

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**LUTTER CONTRE
LA DÉSINFORMATION
SCIENTIFIQUE**

LE RECYCLAGE
DES PLASTIQUES

LES JEUNES
CHIMISTES
EN RÉSEAUX

7th EuCheMS Chemistry Congress

ACC LIVERPOOL, UK
26–30 August 2018

Molecular frontiers and global challenges

PROGRAMME THEMES

- ▶ **Catalysis**
Catalysis at the homo/hetero/bio interface
Heterogeneous catalysis
Homogeneous catalysis
Biological catalysis
- ▶ **Energy, environment and sustainability**
New approaches to clean fuels
Fuel cells and batteries
Solar photovoltaics
Sustainable use of resources and green chemistry
Clean water and air
- ▶ **Materials, interfaces and devices**
Materials governed by scale and dimensionality
Un-conventional syntheses of inorganic solids
Functional materials and their electronic, magnetic and optical properties
Biomaterials
Soft control: macromolecules and smart polymers
- ▶ **Chemistry in the life sciences**
Biomolecular assembly processes
Bioimaging, analysis and diagnostics
Synthetic biology
Chemical biology and drug discovery
- ▶ **Inorganic chemistry advances**
Inorganic reaction mechanisms
Bioinorganic chemistry
Main group chemistry
Transition metal chemistry
- ▶ **Organic chemistry advances**
Supramolecular chemistry and self-assembly
Molecular machines and designed materials
Organic synthesis and methodology
Organic reaction mechanisms
- ▶ **Physical and analytical chemistry advances**
Photochemistry/photophysics/electrochemistry
Advances in physical chemistry
Advances in analytical chemistry and methods
Computational and theoretical chemistry

CONFIRMED SPEAKERS

- ▶ **Paul Alivisatos**
University of California, Berkeley, USA
- ▶ **Frances Arnold**
California Institute of Technology (Caltech), USA
- ▶ **Stefanie Dehnen**
Philipps-Universität Marburg, Germany
- ▶ **Christopher Dobson**
University of Cambridge, UK
- ▶ **Ben Feringa**
University of Groningen, The Netherlands
- ▶ **Jin-Quan Yu**
The Scripps Research Institute, USA

KEY DEADLINES

- ▶ **Oral abstract deadline**
29 January 2018
- ▶ **Poster abstract deadline**
16 April 2018
- ▶ **Early bird registration deadline**
4 June 2018
- ▶ **Standard registration deadline**
16 July 2018
- ▶ **Late registration deadline**
6 August 2018

Register your interest in the congress and find out more
www.euchems2018.org



l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr

www.societechimiquedefrance.fr

Directrice de la publication : Gilberte Chambaud

Partenariats : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

RÉDACTION

28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris

Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org

www.lactualitechimique.org

Rédactrice en chef : Patricia Pineau

Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel

Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal

Chef de rubrique, Collection « Chimie et... » :

Minh-Thu Dinh-Audouin

Rubrique Livres : Yves Dubosc

Secrétariat : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, J. Belloni, E. Bordes-Richard, C. Cartier Dit Moulin, P. Colomban, C. de Novion, K. Fajerweg, D. Fauque, S. Félix, J.-P. Foulon, J. Fournier, Y. Génisson, T. Hamaide, A. Hervé, N. Jaffrezic, F. Launay, J. Livage, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, H. This, H. Toulhoat, L. Valade, P. Walter, S. Younes

Publication analysée ou indexée par :

Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ABONNEMENT

SCF, Martine Maman

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 60/66

abonnement@lactualitechimique.org

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

FABRICATION

MAQUETTE : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com

Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com

IMPRESSION, ROUTAGE : N. Fortin & ses fils imprimeurs

94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75016 Paris

Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr

bruno.slama@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093

ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2018 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : mai 2018

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'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 le but d'exemple ou d'illustration.



ÉDITORIAL

• Les scientifiques pris dans la tourmente de la désinformation, par **P. Pineau**

CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE

• À propos de la valine, par **P. Avenas**

CHRONIQUES

• Le recyclage des plastiques, un nouveau mirage ?, par **J.-C. Bernier**

LE GRAIN DE SEL DU RÉSEAU RJ-SCF

• Le dynamisme des réseaux régionaux du RJ-SCF, par **M. Rossato**

À PROPOS DE

• Femmes de sciences : pourquoi si peu nombreuses ?, par **C. Louis**

• Vous pouvez le dire en français... : une nouvelle liste de termes généraux de la chimie, par **C. Andrieux**

COMMENT LUTTER CONTRE LA DÉSINFORMATION SCIENTIFIQUE

• Luttons contre la désinformation scientifique, par **S. Carencio**

• Des scientifiques face à la désinformation sur le changement climatique, par **E. Vincent**

• La part des sciences augmente, par **G. Dagorn**

• Au secours, je passe dans les médias !, par **C. Michaut**

• Un brevet biopirate : démêler le vrai du faux, par **A. Bourgouin**

• Pourquoi la démocratie des crédules ?, par **G. Bronner**

RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT

• HA15, une nouvelle molécule qui pousse les cellules cancéreuses au suicide : du diabète au mélanome, par **R. Benhida, C. Ronco** et **S. Rocchi**

• H₂O⁺, l'espèce la plus fugace et oxydante, par **J. Ma, F. Wang** et **M. Mostafavi**

• La synthèse biomimétique de la bipléiophylline : mimer la nature dans toute sa complexité, par **N. Denizot, D. Lachkar, C. Kouklovsky, E. Poupon, G. Vincent** et **L. Evanno**

Prix de thèse innovation de l'interdivision Énergie 2017

• Vers des combustibles encore plus robustes en cas d'accident, par **A. Michau, F. Maury, F. Schuster, R. Boichot, M. Pons** et **E. Monsifrot**

ENSEIGNEMENT ET FORMATION

• Les Olympiades de la chimie dans les lycées français à l'étranger, par **V. Baumard**

HISTOIRE DE LA CHIMIE

• 120 ans avant celle de Mettler, la balance de Bochkoltz, par **F. Khantine-Langlois**

EN BREF

LIVRES ET MÉDIAS

AGENDA

ACTUALITÉS DE LA SCF

UN POINT SUR

• Fiche n° 56 : Le séquençage des polymères numériques, par **L. Charles** et **J.-F. Lutz**



Les scientifiques pris dans la tourmente de la désinformation

« Désinformation scientifique », un terme contemporain pour définir les rumeurs, mensonges, faits alternatifs ou fake news qui se propagent sur le web. Certains parlent de complot, de conspiration, d'atteinte à la démocratie. À *L'Actualité Chimique*, nous sommes attachés à la défense de l'information scientifique, produite par des chercheurs, suite à des travaux rigoureux, évalués par leurs pairs... mais force est de constater que cette information est bafouée, détournée et à l'origine de comportements de nos concitoyens qui les rendent ignorants (certains pensent encore que la Terre est plate) ou les mettent en danger : refuser de vacciner les enfants, éloigner les patients de certains médicaments, bannir l'hygiène et abandonner certains aliments. Plusieurs sociétés savantes ont décidé de réagir en organisant une journée Sciences et Médias consacrée à la désinformation scientifique. Quels sont les acteurs, les raisons, les modes opératoires, les conséquences ? Comment réagir ? Les chercheurs détiennent des informations vraies qu'ils n'arrivent plus à imposer et les sciences perdent leur attrait aux yeux des jeunes et du grand public alors qu'il y a peu, elles fascinaient !

Dans ce numéro, nous consacrons un dossier à ce sujet qui apporte des points de vue et des exemples riches et variés. Mais ne baissons pas les bras, il y a de très belles choses réalisées par les chimistes qui apportent bien souvent des solutions aux problèmes sociétaux : le recyclage des plastiques, des molécules capables de tuer des cellules cancéreuses, des combustibles plus robustes pour éviter des catastrophes nucléaires. Ces réalisations sont décrites dans ce numéro.

Retour sur les femmes de sciences

Après avoir étudié la facette historique de la représentation des femmes chimistes au cours des siècles, l'auteure Catherine Louis revient sur la question plus large du nombre de femmes scientifiques dans le monde, toutes disciplines confondues. Les statistiques sont récentes car plusieurs états ont mis la question du genre à l'ordre du jour de leur calendrier législatif, mais force est de constater que les préjugés résistent et ralentissent l'augmentation du nombre de femmes de sciences. En lien avec le sujet précédent, on pourrait s'interroger : seraient-elles plus crédibles pour justifier la vaccination ou le choix des aliments et produits de protection solaire ? Elles n'ont pas encore atteint la taille critique mais les jeunes générations devraient y parvenir si, une fois encore, elles étaient attirées par les sciences.

Les jeunes chimistes agissent

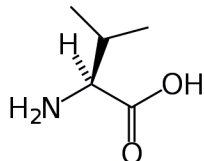
À l'initiative de la Société Chimique de France, est né le Réseau des Jeunes chimistes RJ-SCF qui est composé de réseaux régionaux. Présidé par une jeune femme, Amélie Wannebroucq, le réseau et ses quinze délégations s'investissent dans des initiatives qui devraient attirer les scolaires et étudiants, promouvoir la chimie et intéresser la société qui compte sur ses jeunes pour assurer croissance, innovation et bien-être.

Bonne lecture et n'hésitez pas à relayer nos informations, susciter des vocations et battre le fer avec les détracteurs et faux experts de la science.

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

À propos de la valine

Parmi la vingtaine d'acides aminés naturels constituant les protéines, la valine a été l'un des derniers nommés, par Emil Fischer, celui-là même à qui l'on devait déjà les noms du ribose et du lyxose (cf. À propos du ribose, *L'Act. Chim.* n° 217), ou encore de la purine (cf. À propos de l'urée, *L'Act. Chim.* n° 427-428). À propos de la valine, on s'intéressera aussi aux noms des isomères de l'acide valérique, qui réservent une surprise dans l'épilogue.



L-valine : $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

Valin, un nom qui rétablit l'orthodoxie

En 1906, Fischer étudie l' α -aminoacide isovalérique et le nomme en allemand *Valin*, en même temps que le radical correspondant *Valyl*, d'où en français *valine* pour l'acide aminé et *valyle* pour le radical correspondant, à cinq carbones. Il dérivait visiblement ces noms de celui de l'acide isovalérique, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, un acide organique à cinq carbones. Cette décision n'allait pas de soi à l'époque, car depuis le milieu du XIX^e siècle on nommait à tort *valyle* le radical à quatre carbones seulement, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$, résultant d'une décomposition de l'acide isovalérique, mais qu'il aurait fallu reconnaître comme un butyle. Et Fischer a donc coupé court à cet usage fautif du mot *valyle*, en considérant que cela ne devait pas entraîner de confusion avec des noms commerciaux existants (de feu la société pharmaceutique Hoechst en particulier). Depuis lors, le radical *valyle* désigne bien un pentyle, à cinq carbones. Mais tout cela ne dit pas d'où vient le nom de l'acide (iso) *valérique*, qui a une origine botanique.

La valériane, une plante médicinale connue depuis l'Antiquité

En 1833, l'adjectif *valérique* (d'abord *valérianique*) est donné en allemand (*Valeriansäure*) par le chimiste Trommsdorf, qui a extrait l'acide isovalérique des racines de la valériane, en précisant qu'il s'agissait de la valériane officinale.

Il existe une grande variété de valérianes puisque Linné en décrivait seize espèces, dans le genre *Valeriana* dont on connaît près de trois cents espèces aujourd'hui.



Valériane officinale, *Valeriana officinalis* depuis Linné en 1753.

Dioscoride en distinguait déjà plusieurs sortes sous le nom grec *nardos*, un nom d'origine sémitique, emprunté du latin *nardus*, d'où vient en français le nom *nard*, présent dans les dictionnaires mais supplanté dans l'usage courant par *valériane*. Et ce dernier nom dérive

du latin tardif *valeriana*, d'après le nom latin *Valeria* d'une province romaine située à peu près à l'emplacement actuel de la Hongrie, où cette plante était très commune.

Même si au cours des âges il y a eu sans doute des confusions entre des espèces voisines, il est certain que la racine de la valériane officinale a des vertus médicinales, en particulier sédatives et anxiolytiques, reconnues depuis l'Antiquité. Ces propriétés ne sont d'ailleurs pas dues directement à l'acide isovalérique, mais elles expliquent pourquoi les chimistes se sont intéressés à la valériane, et peut-être aussi pourquoi le nom valérique l'a emporté sur un autre nom donné auparavant au même acide.

Du dauphin à la valériane

Dès 1817 en effet, Chevreul avait tiré de l'huile de dauphin un acide qu'il a nommé *delphinique*, puis *phocénique*, du grec *phôkaina*, « marsouin », par le latin naturaliste *phocoena*. Cet acide était identique à l'acide isovalérique trouvé en 1833 par Trommsdorf mais, malgré la chronologie, c'est le nom



Erlenmeyer, en allemand *Erlenmeyerkolben*.

d'origine végétale qui l'a emporté dans l'usage, y compris pour les isomères synthétisés par la suite : l'acide valérique normal, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, ainsi que son isomère méthyléthylacétique, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$. Ces acides ont été synthétisés en 1869 par Emil Erlenmeyer (1825-1909), plus connu pour avoir été le père (et l'éponyme) de la célèbre fiole, l'*erlenmeyer*, qu'il a présentée dans un congrès de pharmacie de 1857.

Épilogue

Enfin, c'est en 1873 que Charles Friedel synthétise à partir de la pinacolone, $\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{COCH}_3$, le quatrième et dernier isomère de l'acide valérique, le triméthylacétique, $\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{COOH}$, qu'il nomme *pivalique* en combinant les éléments *pi-* de *pinacolone* et *val-* de *valérique*. Mais d'où vient ce nom *pinacolone* ? Du nom du pin, comme *pinène* par exemple ? Pas du tout, et loin s'en faut. La pinacolone fait partie d'une famille chimique dont le premier représentant a été nommé en allemand *Pinakon*, à partir du grec *pinax*, *pinakos*, « planche, tablette en bois pour écrire ou pour peindre », parce que les cristaux que donne cette substance ont la forme de petites tablettes carrées bien individualisées. Il fallait un peu d'imagination pour aller chercher ce mot grec, que l'on ne voit guère en français que dans *pinacothèque*, nom donné à un musée de peinture (sur bois à l'origine). Il est vrai que le mot *Pinakothek* est plus populaire en allemand grâce aux grandes pinacothèques de Munich ou de Berlin. On ne s'attendait pas à ce que l'élément *pi-* de l'acide *pivalique* soit finalement celui de *pinacothèque*.

Pierre AVENAS*,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.

*pier.avenas@orange.fr

Le recyclage des plastiques, un nouveau mirage ?



Balles de bouteilles plastiques en PET foncé. © Paprec Group.

L'annonce du Premier ministre en février dernier que 100 % des plastiques seraient recyclés d'ici 2020 a pas mal surpris les entreprises spécialisées et fait sourire les chimistes qui regrettent toujours qu'il n'y ait pas de cours de chimie à l'ENA... Car le problème est plus que complexe. Une récente enquête de *60 Millions de consommateurs* nous désigne comme les mauvais élèves de l'Europe avec seulement 26 % des emballages recyclés, ce qui est confirmé par le dernier rapport de PlasticsEurope qui nous classe à la 25^e place sur trente pays européens [1], loin derrière le trio de tête – Allemagne, Norvège et Suède –, crédité de taux avoisinant 40 %.

Et pourtant, la loi de transition énergétique fixait des objectifs ambitieux, repris par Éco-Emballages – 40 % en 2022 –, un chiffre plus modeste mais plus réaliste que celui enthousiaste du gouvernement. Consolation cependant sur le recyclage de nos déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) puisque 22,3 % ont été recyclés alors que la moyenne européenne est de 21,3 %. De même pour l'enfouissement : la mise en décharge témoigne d'une bonne dynamique puisqu'entre 2006 et 2016, elle est passée de 796 à 640 tonnes. La Commission européenne s'y met aussi : elle a publié en janvier sa « stratégie européenne sur les matières plastiques » [2] qui s'inscrit dans le cadre de la transition vers une économie plus circulaire. Cette stratégie vise notamment à ce que tous les emballages plastiques sur le marché de l'Union européenne soient recyclables d'ici 2030. Dans ces perspectives, l'Union européenne s'engage à :

- rendre le recyclage rentable pour les entreprises ;
- réduire les déchets plastiques, diminuer l'usage des micro-plastiques et développer les plastiques biodégradables ;
- éliminer les dépôts de déchets en mer par de nouvelles règles de réception portuaire ;
- stimuler financièrement les investissements et l'innovation ;
- encourager le changement à travers le monde par de nouvelles normes internationales.

C'est en clair encourager un nouveau business de l'économie circulaire qui viendra se greffer sur le business des plastiques qui représente déjà 27 milliards d'euros (Mrd€) en Europe, une production de 60 millions de tonnes et 1,5 million d'emplois. Cela paraît crucial pour les élus européens, car actuellement près de 70 % des déchets plastiques finissent dans la nature, 15 % sont incinérés et valorisés pour l'énergie et seuls 14 % sont valorisés partiellement par recyclage. Or dans l'environnement, ces déchets mettent cent à deux cents ans à se dégrader et finissent en micro- et nanoparticules présentes dans l'eau, les aliments, et *in fine* dans les organismes vivants où leur action est encore inconnue.

Alors, quels sont les verrous et les moyens que nous, chimistes, pouvons identifier ?

Plusieurs opérations sont nécessaires : après le tri chez le particulier, intervient le ramassage vers les centres de tri qui sont plus ou moins performants. Les déchets sont alors compressés et mis en balles, puis transportés vers l'usine de traitement. Après lavage et séparation des parties métalliques et papiers, ils sont traités thermiquement et chimiquement pour en faire après extrusion des paillettes ou granulés. Mis en sacs, ils peuvent être expédiés vers les entreprises de plasturgie pour mettre en forme de nouveaux objets.

Toute la chaîne est dépendante des opérations initiales, notamment du tri chez le particulier et du centre de tri qui n'est pas toujours bien équipé pour identifier et séparer les types de plastiques car ils sont nombreux !

Les types de plastiques dans l'emballage et leurs traitements

On rencontre le polyéthylène téréphtalate (PET – bouteilles transparentes), le polyéthylène haute densité (PEhd – bouteilles opaques), le polyéthylène basse densité (PEbd), le polystyrène expansé (PSE), le polystyrène (PSI), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), les polyacrylates (PA), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS)... qui ne sont pas tous compatibles. Pour les mélanges insuffisamment triés, il faut donc traiter ces déchets avant de fournir un plastique réutilisable avec des propriétés d'usage comparables à l'initial.

Le traitement consiste à opérer en batch ou en extrusion réactive pour :

- dégrader et fonctionnaliser le mélange lors d'une dépolymérisation sélective,
- faire un intermédiaire de synthèse,
- opérer la transformation chimique par l'ajout d'un agent réticulant et d'un catalyseur.

C'est à ce prix que peut être obtenu le réseau d'un nouveau matériau polymère recyclé qui aura les bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

Prenons l'exemple des films alimentaires multicouches à propriétés barrière pour protéger nos steaks hachés ; ils comportent des couches de PEbd/copolymère d'éthylène/PA/PET qu'il faut rendre compatibles pour le recyclage.

Ceci est obtenu par greffage de copolymères aux interfaces des chaînes immiscibles, par exemple un monomère acrylate puis de l'anhydride maléique, un styrène et un amorceur peroxydé. Après extrusion réactive autour de 200 °C, on délivre un nouveau polymère qui a de bonnes propriétés, mais plus celle de barrière. Autre exemple : celui des pare-chocs automobiles en polypropylène pour le recyclage desquels il faut éliminer les particules minérales de peinture. La solution est d'hydrolyser ces pigments minéraux qui peuvent alors être dispersés dans le polymère fondu. Le matériau recyclé obtenu a une résistance au choc conservée et même améliorée.

Une évolution indispensable

Tous ces procédés sont complexes et coûteux et mettent en lumière la nécessité d'une séparation initiale améliorée pour fournir aux plasturgistes des matières bien identifiées dont la traçabilité est sûre. Une récente application du LIBS (« laser induced breakdown spectroscopy ») au tri et à l'identification des déchets plastiques DEEE est susceptible d'améliorer ces opérations à la source. Le projet européen Weelibs a mis au point une machine LIBS mobile qui, en quelques secondes, manipulée par un opérateur non qualifié, identifie plus de dix types de plastiques ainsi que leurs charges, et d'éventuels retardateurs de flammes comme les dérivés bromés ou Sb_2O_3 . Il s'agit maintenant de doter les centres de tri de ces types d'équipements qui viennent d'être testés en vraie grandeur dans plusieurs centres.

Cela paraît d'autant plus urgent que les douanes chinoises ont lancé l'opération de contrôle « Ciel bleu 2018 » interdisant d'importer les déchets dont la qualité est jugée insuffisante, avec une sévérité accrue sur les déchets plastiques ; on parle ici de millions de tonnes qui ne pourront plus être expédiées d'Europe en Extrême-Orient. Sans exclure une manœuvre commerciale protectionniste, il devient cependant urgent d'après la Fédération des entreprises de recyclage (FEDEREC) et l'entreprise Paprec de fabriquer et fournir des produits quasi finis, donc des granulés certifiés propres, sûrs et traçables.

Devant la concurrence qu'annoncent des investissements d'usines intermédiaires de transformation en Inde, Malaisie, Vietnam..., il est important que l'Europe réagisse. Aux Pays-Bas, le chimiste LyondellBasell et Suez augmentent la capacité de traitement des déchets de PET et PP [3]. De son côté, Veolia compte multiplier son chiffre d'affaires sur les plastiques recyclés et relocaliser en France les flux exportés en Chine [4]. Le recyclage du plastique, à la différence du verre et des métaux comme l'acier ou l'aluminium, ne pourra pas s'inscrire dans le principe d'une économie circulaire avec une boucle qui peut se reproduire à l'infini. Car pour des raisons de sécurité du



Recyclage du plastique. © Planète Propre.

consommateur et de génie des procédés, le nombre maximal de cycles de décontamination et « repolymérisation » est limité. Même si en Europe, dans un cas très simple, une bouteille de PET sur deux est recyclée, à peine une sur dix redeviendra bouteille, le reste étant valorisé en circuit ouvert, terminant par exemple en pulls « polaires » avec des fibres chargées de colorants et tensioactifs qui ne pourront être recyclés que dans nos armoires. Le 100 % recyclable est pour l'instant utopique, mais sans l'atteindre, il s'agit de faire beaucoup mieux en se dotant de centres de tri performants, d'usines de transformation rentables, et peut-être aussi d'un changement dans nos habitudes de consommateurs.

En France, la filière recyclage emploie près de 27 000 personnes ; elle a un chiffre d'affaires de l'ordre de 8 Mrd€ et investit par an environ 450 M€. Souhaitons qu'elle puisse faire encore mieux.

Jean-Claude Bernier
Mars 2018

- [1] Messal R., 100 % des plastiques recyclés, un objectif réaliste ? État des lieux en France et en Europe aujourd'hui, *L'Act. Chim.*, **2018**, 427-428, p. 120.
- [2] *Déchets plastiques : une stratégie européenne pour protéger la planète, défendre nos citoyens et soutenir nos entreprises*, Commission européenne, 16 janv. **2018**, http://europa.eu/rapid/press-release_IP-18-5_fr.htm
- [3] Communiqué du 14 mars 2018, <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/lyb-around-the-world/plant-sites/eai/berre/french/lyb-suez-qcp-press-release-march-2018.pdf>
- [4] Communiqué du 13 décembre 2017, <https://www.veolia.fr/medias/medias/actualites/pour-une-nouvelle-economie-des-plastiques-veolia-preconise-de-structurer-une-filiere-industrielle-de-recyclage-et-valorisation-des-plastiques>

Index des annonceurs

Chemspec Europe	p. 23	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 31, 4 ^e de couv.
EDP Sciences	p. 31, 36	UdPPC	p. 49
EuCheMS	2 ^e de couv.		

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

Le grain de sel du réseau RJ-SCF

Le dynamisme des réseaux régionaux du RJ-SCF

Le Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF) est avant tout un ensemble constitué de multiples réseaux régionaux très actifs. Il est capital d'exprimer leur dynamisme et la diversité des projets et actions d'envergure proposés aux jeunes chimistes partout en France à travers cet article qui retrace les événements marquants en régions de l'année 2017 ainsi que les projets pour 2018.

En **Alsace**, l'année 2017 a été celle de la promotion du réseau auprès des étudiants chimistes, *via* notamment la mise en place pour les nouveaux adhérents d'un superbe « kit blouse » comprenant une blouse floquée aux couleurs de la SCF, un tableau périodique et divers goodies SCF. Des rencontres ont eu lieu à l'Université de Mulhouse pour les étudiants, une discussion a été organisée avec les élèves ingénieurs de l'École de chimie (ENSCMu) pour leur faire connaître le RJ-SCF et susciter des vocations, et une visite d'entreprise (EMPA) a été organisée pour faire découvrir le secteur de la chimie, parler avec des industriels et des chercheurs. Finalement, un petit-déjeuner d'information a été le point d'orgue de cette dynamique de promotion en réunissant doctorants et chercheurs et a été l'occasion d'allier café du matin, informations sur les missions du réseau, ses projets et son devenir en Alsace. Tous ces événements et actions n'ont qu'un but : faire connaître et développer le RJ-SCF.

L'année 2018 est cruciale avec un objectif double que s'est fixé l'équipe alsacienne : poursuivre la promotion auprès de tous, et développer le réseau (« networking »). Plusieurs événements viendront soutenir cet objectif : un « afterwork » courant avril destiné aux doctorants, étudiants et chercheurs, avec la participation d'un conférencier pour enrichir la rencontre ; des « jeux de la chimie » au début de l'été en soirée dédiés à la rencontre et à l'échange entre chimistes *via* des jeux empreints de convivialité et de dynamisme destinés à renforcer le réseau.

En **Auvergne**, 2017 a été une année très riche grâce à l'accueil de Camille Roesch (société IZON) à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) pour une conférence « Innovation technologique » très appréciée des participants. Un produit y a été présenté, le Q-nano, soutenu par une démonstration à partir des échantillons des chercheurs présents pour la caractérisation de nanomatériaux (nanoparticules organiques, inorganiques et liposomes entre autres) basée sur le compteur Coulter en fournissant des informations sur leur taille, leur granulométrie, leur concentration et leur charge de surface. Le succès a été au rendez-vous avec cinquante personnes de l'Institut et extérieurs à l'INRA, trente chercheurs participant à la démonstration, et une nouvelle collaboration entre l'INRA et l'ICCF grâce à cette journée. Voilà l'illustration de la satisfaction et de la fierté méritées par le dynamisme de l'équipe auvergnate.

En 2018, le Bureau fraîchement élu souhaite poursuivre ses actions, créer une dynamique d'échange entre les jeunes de l'Institut et intégrer les personnes extérieures à l'ICCF dans le réseau. La première action a été l'organisation d'un concours

photos autour du thème « la chimie dans tous ses états », et d'autres sont à venir, comme des conférences « Innovation technologique », un atelier CV, des simulations d'entretien d'embauche, des formations (logiciel de bibliographie entre autres). La sensibilisation à la science et à la chimie est essentielle au travers de l'accueil d'élèves du secondaire en stage de découverte et lors de la Fête de la science. Dans ce contexte, l'équipe auvergnate organise depuis plusieurs années des ateliers animés par des doctorants très appréciés du public, des élèves et de leurs professeurs, qui présentent des concepts chimiques de façon ludique.

En région **Bretagne-Pays-de-Loire**, l'année 2017 a été marquée par l'organisation début mai des journées scientifiques de la section régionale au Mans. Cet événement bisannuel réunit la communauté des chimistes autour de thématiques de recherche variées en offrant une opportunité à de jeunes chercheurs, doctorants et postdoctorants, de présenter leurs travaux en parallèle de conférences de chercheurs académiques et industriels de renom. Deux prix ont été décernés à des doctorants : Julien Caillé pour sa communication orale intitulée « Zinc mediated double functionalization of nitriles: efficient synthesis of diallyl hydroxyamides », et Marius Cesbron pour son poster sur « La modification d'électrodes de carbone par réduction mixte de précurseurs diazoniums ».

L'année 2018 est l'occasion pour l'équipe régionale de poursuivre et soutenir ses actions au niveau académique, notamment *via* la remise du prix poster « jeune » dans le cadre du colloque national « Main group metal chemistry symposium ». Cette première édition s'est déroulée le 20 avril sur le campus de Beaulieu, à l'Université de Rennes 1, et était dédiée à la chimie des métaux du bloc principal, de ses aspects synthétiques et structuraux jusqu'à la réactivité, sans oublier les multiples champs d'application. Le réseau régional soutiendra également des actions de promotion de la chimie, comme le concours de « croissance cristalline » 2018 organisé par la section Bretagne de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie (UdPPC) sous la forme d'un prix dédié aux lycéens et collégiens de la région, la visite d'un site industriel destinée aux jeunes adhérents SCF de la section en collaboration avec l'Union des Industries Chimiques Ouest Atlantique, et une rencontre « afterwork » à l'automne.

En région **Centre-Ouest**, 2017 a été marquée par l'organisation en février à Tours d'une demi-journée dédiée à l'insertion professionnelle des jeunes chimistes après une thèse de doctorat. L'objectif était de réunir dans un cadre convivial des professionnels titulaires d'un doctorat ou chargés de leur recrutement et les doctorants. Cette édition a été enrichie par l'intervention de docteurs de différents horizons différents, comme la SATT (Société d'accélération du transfert de technologies) Grand-Centre, l'Orléans Val-de-Loire Technopole et le programme ARD 2020 Cosmétosciences. La journée a été complétée par une conférence portant sur la préparation

aux entretiens de recrutement donnée par le cabinet de recrutement Kelly Scientifique, spécialisé dans les profils de docteurs.

L'année 2018 sera jalonnée par l'organisation de cet évènement à La Rochelle enrichie de l'intervention de l'association Bernard Grégory et de start-up locales, ainsi que par l'attribution de deux bourses d'un montant maximal de 500 € pour financer inscription et déplacement d'un jeune chimiste de Centre-Ouest à un congrès national ou international.

En région **Hauts-de-France**, l'année 2017 a été jalonnée par l'organisation début juin d'une journée des masters sur le campus de l'Université de Lille 1, ouverte à tous les étudiants en masters 1 et 2 de la région. L'évènement a été une parfaite opportunité pour vingt étudiants de présenter leurs travaux *via* une communication orale, tout en les préparant à l'exercice de la soutenance et en élargissant leurs perspectives à d'autres aspects de la chimie. Cette journée a été enrichie par la présentation des travaux de Stéphane Manuel (maitre de conférences, Laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Université d'Artois) dans le domaine de la chimie supramoléculaire et de

la mécano-chimie, assurant le succès de cet évènement dont le point d'orgue a été la remise d'un prix à trois étudiantes pour leur excellente présentation (Isabella Joviano et Linn Haase) et pour leur participation aux débats (Rowanne Lyons).

L'année 2018 sera marquée par la tenue le 6 juin et pour la deuxième année consécutive de la Journée des Masters de la SCF à l'IUT de Lille (Villeneuve d'Ascq) qui aura un intérêt particulier : avoir lieu la veille des Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs (JNOEJC) organisées tous les ans en partenariat avec le réseau régional de Normandie. Les JNOEJC 2018 ayant lieu à Lille du 7 au 8 juin, le RJ-SCF HdF participera activement à leur organisation pour proposer à de nombreux doctorants et postdoctorants de présenter leurs travaux lors de communications orales ou par affiches. Enfin, une journée de rencontres entre étudiants, doctorants, postdoctorants, ATER, industriels et responsables CNU sera organisée en fin d'année afin de permettre aux jeunes de mieux préparer leur insertion dans la vie active après leur diplôme et de mieux s'orienter dans leur carrière scientifique.

En **Ile-de-France**, 2017 a été jalonnée par l'organisation en novembre d'une demi-journée d'échanges et d'informations sur les processus de recrutement pour devenir chargé de recherche, maitre de conférences et ingénieur de recherche, avec des interventions de membres de jurys et de jeunes

recrutés, et intitulée « Carrières académiques : comprendre les processus de recrutement pour mieux s'y préparer » [1]. Elle s'est déroulée à l'Université Pierre et Marie Curie avec le soutien des LabEx Matisse et MiChem, de l'UFR de Chimie 926 et des Écoles doctorales 388, 397 et 406. Sur un total de 96 inscriptions, les doctorants (66 %) et postdoctorants (23 %) ont été très majoritairement intéressés et ont créé un véritable succès pour cet évènement confirmé par le retour des participants, convainquant le Bureau d'Ile-de-France de pérenniser cette demi-journée, essentielle pour les jeunes chimistes. Les discussions avec les membres des jurys et les jeunes recrutés ont permis d'éclaircir les processus de recrutement et de recevoir des conseils pour mieux s'y préparer.

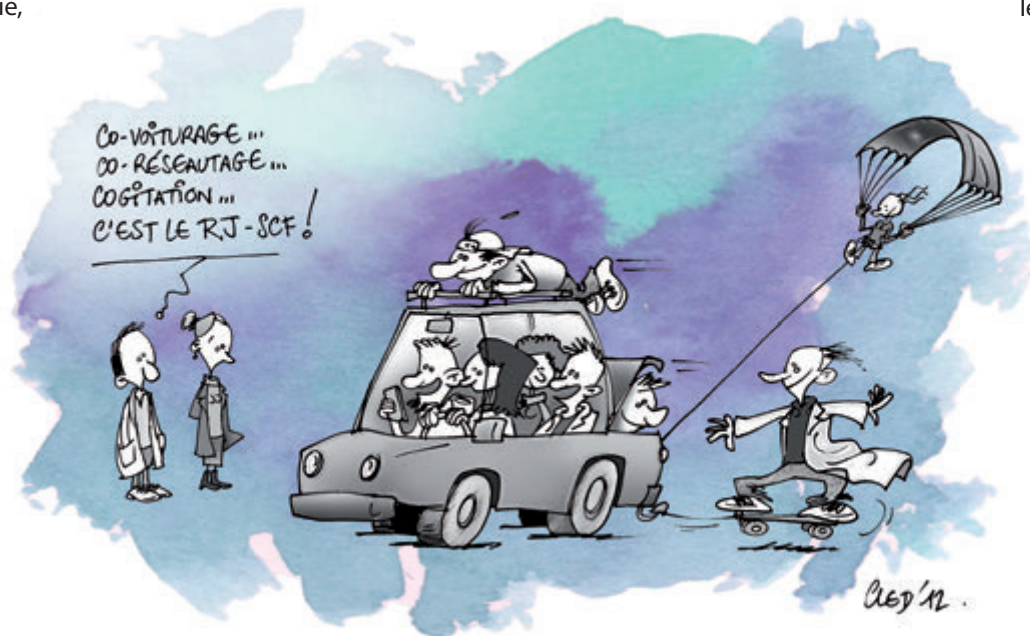
En cette année 2018, le Bureau du RJ-SCF IdF s'est fixé trois principaux objectifs : créer un réseau dynamique de jeunes industriels, académiques et étudiants à l'image du Bureau, de son dynamisme et de sa remarquable activité, vulgariser la chimie auprès du grand public, et promouvoir les travaux des jeunes chimistes. Ainsi l'année est jalonnée par un important panel d'actions comme un « afterwork » de nouvelle

année pour présenter le nouveau Bureau, un évènement sur l'insertion professionnelle pour les étudiants de masters et les adhérents SCF à l'Université de la Sorbonne au vu de son succès en 2017 (simulation d'entretien et relecture de CV, présentation de la SCF et du RJ-SCF IdF, témoignages de chimistes

travaillant dans l'indus-

trie, cocktail pour développer le réseau), et un évènement sur les carrières industrielles basé sur le format des « Carrières académiques » de 2017. Courant février, le Bureau du RJ-SCF-IdF a été également présent au Forum Horizon Chimie, au Village de la Chimie, et à l'accueil d'une classe de 3^e pour animer un atelier de vulgarisation scientifique en collaboration avec l'UFR Chimie 926 de l'Université de la Sorbonne, et sera le 4 juin prochain à la Journée des jeunes talents de la chimie organisé par le Bureau sénior IdF. Ce dernier décernera six prix de thèse à des jeunes docteurs de la région ayant soutenu en 2017 et tous les jeunes concernés sont invités à candidater [2].

En **Languedoc-Roussillon**, l'année 2017 a été marquée par l'organisation conjointe en octobre de la 5^e édition des Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs (JMJC) à Montpellier sur deux jours, qui couvrait une grande variété de thèmes allant de la chimie organique à la chimie des matériaux en passant par la chimie analytique et la chimie verte. Cet évènement a été marqué par la participation de chercheurs de renommée internationale comme Lutz Gade (Université



de Heidelberg), Laurent Billon (Université de Pau) et François-Xavier Felpin (Université de Nantes). Ce fut également l'occasion pour des industriels de présenter leurs travaux de recherche avec Loïc Thomas (Galderma, All.), ou encore Paul Arcidiacono (Bulane), et le théâtre d'une table ronde à la croisée des mondes académiques et industriels autour des partenariats entre la recherche privée et publique avec un représentant de Chem2staB (projet ANR/LabCom). Ces journées ont rempli avec succès leur objectif : donner la parole aux jeunes chercheurs avec la présentation de 21 communications orales, treize posters et la remise de plusieurs prix.

Fort de ce succès et de cette très forte collaboration entre les deux Bureaux, cet évènement sera reconduit pour la sixième année consécutive à Marseille les 18 et 19 octobre 2018. Cette année sera également marquée par l'organisation pour la première fois des « Cafés de la chimie » à Montpellier. Ce type d'évènement périodique, organisé dans un cadre détendu, a pour vocation de convier doctorants, chercheurs académiques et industriels. Ils seront animés par des étudiants en école de journalisme dans l'optique d'ouvrir le débat au plus grand nombre. La première édition portera sur « l'univers chimique d'un verre de vin ».

En **Normandie**, 2017 a été marquée par le retentissant succès d'un grand évènement autour du parfum sur toute la région. Ces fablabs ont eu lieu en novembre et décembre et ont permis à plusieurs dizaines de personnes, étudiants et grand public, de concevoir le parfum qui leur correspond et de découvrir la conception assistée par ordinateur du flacon venant sublimer leur création olfactive, tout en étant encadrés par le Bureau du RJ-SCF Normandie. De même, des conférences d'experts sur l'histoire du parfum, les arômes ou encore la mémoire liée aux odeurs ont rassemblé plusieurs centaines de personnes, ainsi que les stands aux différents Villages de la science et de la Fête de la science en octobre qui ont attiré petits et grands autour d'affiches et d'expériences ludiques sur le goût et le parfum.

En 2018, le RJ-SCF Normandie espère pouvoir proposer à ses adhérents une visite d'entreprise, des rencontres avec le milieu industriel et des cafés-CV. Le Bureau sera également présent lors des prochaines Journées jeunes chercheurs et Journée de l'école doctorale de chimie, prévues avec distribution de goodies à l'image du Bureau pour toute nouvelle adhésion. La région Normandie proposera également des bourses de congrès pour participer à des évènements d'envergure internationale.

En région **Provence-Alpes-Côte-d'Azur**, 2017 a été marquée par la participation active à l'organisation des 5^e JMJC à Montpellier et au succès impressionnant de cet évènement désormais attendu par les chimistes des deux régions (voir plus haut). Le Bureau s'est également dynamisé en renforçant les liaisons entre les jeunes chercheurs de Nice, Marseille et Toulon afin de valoriser la présence du RJ-SCF sur le territoire. Suite à cet effort et avec le même souffle de dynamisme pour 2018, le Bureau jeunes PACA se renouvelle. Les chimistes provençaux focaliseront leur travail sur la « visibilité » de leur Bureau grâce à une présence soutenue aux évènements régionaux, nationaux et européens, sans oublier la création d'une page Facebook pour la visibilité sur Internet et les réseaux sociaux en collaborant avec les acteurs locaux, les universités comme les villes, et le réseau national. Cette année, c'est Anne Obah Kosso qui reprend la tête du Bureau sur la cité phocéenne. Toujours avec le support de la section Languedoc-Roussillon, le Bureau sera impliqué dans l'organisation des 6^e JMJC, qui auront lieu à Marseille les 18 et 19 octobre. Cet

évènement sera l'occasion d'augmenter la visibilité du Bureau de PACA auprès des jeunes de la région et des industriels. Le Bureau a également proposé aux étudiants de la région une visite courant mars du site de Sanofi à Aramon, avec pour objectif de faire découvrir aux jeunes les métiers de la chimie, leur diversité et leur richesse. Les jeunes de la région sont tous invités à participer à cette mission.

En **Rhône-Alpes**, 2017 a débuté par un « afterwork » (18 janvier), né de l'idée de mettre en relation plusieurs acteurs de l'industrie chimique en Rhône-Alpes avec des étudiants, doctorants et postdoctorants. Il a réuni plus de 50 personnes et des entreprises comme Adisseo, Alerys, Arkema, Solvay, IFPEN, et a été l'occasion de les présenter brièvement ainsi que leurs principaux domaines d'activité et les parcours de formation de chacun. Puis autour d'un apéritif dinatoire et de tables rondes, les étudiants ont discuté activement avec plusieurs industriels et ont eu ainsi l'occasion de poser des questions directement aux principaux acteurs de la chimie dans leur région.

L'année 2018 sera jalonnée par trois évènements de type « Chimie-Avenir ». Ceux-ci créeront pour des jeunes chimistes (étudiants en master, doctorants) l'opportunité de rencontrer des professionnels qui partagent leur parcours au cours d'une séance de présentation/questions suivie d'un buffet, tout en découvrant les métiers de la chimie. Le premier portera sur la création d'entreprise et l'accompagnement de start-up, avec l'intervention d'Axelera, Beelys et Pulsalys; le deuxième sera axé sur les métiers de support à la recherche (intervenant spécialiste dans l'écriture de brevets et le montage de projets) et les métiers technico-commerciaux. Le dernier épisode portera sur les différents métiers de la recherche autour d'intervenants et chercheurs aux profils différents et sera l'occasion pour les étudiants de comparer les carrières envisageables dans la recherche publique et privée.

Tous les réseaux régionaux possèdent une page Facebook et une adresse officielle SCF en cours d'implémentation pour soutenir le développement de leurs actions et leur communication de manière efficace et appréciée de tous grâce à plusieurs canaux de communication. Restez à l'écoute de vos réseaux régionaux, du RJ-SCF et consultez régulièrement Facebook à la recherche de votre Bureau pour les dernières nouveautés !

Maxime Rossato (coordinateur) remercie Clémentine Bidaud (chargée de communication, RJ-SCF Alsace), Anne Boussonière (vice-présidente, RJ-SCF BPL), Floris Buttard (président, RJ-SCF Centre-Ouest), Simon Cassegrain (président, RJ-SCF LR), Esther Cazarès-Cortes (chargée de communication, RJ-SCF IdF), Luca Pasquini (chargé de communication, RJ-SCF PACA), Noémie Perret (présidente, RJ-SCF Rhône-Alpes), Jonathan Potier (président, RJ-SCF HdF), Laura Sivet (chargée des relations industrielles, RJ-SCF Auvergne), Cécile Soullignac (chargée de communication, RJ-SCF Normandie) et leurs Bureaux respectifs pour leur participation à la rédaction de cet article. Le mérite de leur dynamisme leur revient.

[1] Les processus de recrutement pour des postes académiques, par le Bureau du RJ-SCF, *L'Act. Chim.*, 2018, 426, p. 5.

[2] Toutes les informations (modalités, candidature...) sont disponibles sur : www.societechimiquedefrance.fr/Prix-de-these-2018-du-Bureau.html

Maxime ROSSATO est en volontariat international en entreprise (VIE) à Sanofi Pasteur à Toronto (Canada) où il travaille sur l'analyse de vaccins. Membre du RJ-SCF, il assure la fonction de secrétaire et le poste de responsable communication du Bureau national. Il faisait partie des membres fondateurs du RJ-SCF en 2014.
Courriel : rj-scf@societechimiquedefrance.fr ; Twitter : @Maxime3469
www.societechimiquedefrance.fr/reseau-des-jeunes-chimistes-de-la-scf

Le RJ-SCF remercie tous ses acteurs régionaux.



Femmes de sciences : pourquoi si peu nombreuses ?

Quand on demande à des élèves d'école primaire ou secondaire de décrire une personne qui fait de la science, la majorité d'entre eux dépeignent un homme. Les jeunes perçoivent encore aujourd'hui le scientifique comme un homme relativement âgé portant des lunettes et une barbe, vêtu d'une blouse blanche et travaillant seul dans son laboratoire [1-2]. Seraient-ils dans le vrai ? Le monde scientifique serait-il encore en majorité masculin ? Interrogeons les statistiques.

Inégalités régionales dans la représentativité des femmes en sciences

Selon des données de l'UNESCO publiées en 2015 (137 pays examinés, États-Unis non inclus) [3], dans l'ensemble, les femmes sont minoritaires dans le monde de la recherche (tous domaines confondus, y compris sciences humaines et sociales). Leur part est en moyenne de 29 % mais elle est très variable selon les régions du monde (figure 1) et les domaines scientifiques. Les régions présentant la plus forte proportion de chercheuses sont l'Europe du Sud-Est (49 %), les Caraïbes, l'Asie centrale et l'Amérique latine (44 %), l'Afrique subsaharienne en compte 30 % et les pays arabes 37 % ; tout ceci pour diverses raisons analysées dans les références [3-4]. Au sein des régions du monde, on trouve des variations plus ou moins importantes selon les pays (figure 2). Ainsi, l'Asie du Sud-Est offre un tableau très contrasté, avec par exemple 52 % de chercheuses aux Philippines et en Thaïlande, mais seulement 14 % au Japon et 18 % en Corée du Sud. L'Europe affiche un pourcentage moyen de 33 % avec la répartition suivante : 40 % dans l'enseignement supérieur, 40 % dans le secteur public et 19 % dans le secteur privé. La France, avec la Suisse, les Pays-Bas et la Belgique, affiche le plus faible taux de féminisation en Europe (26 %), à comparer aux pays de l'Europe de l'Est qui affichent des taux de 40 à 52 % – à l'image de la Russie : 40 % en dépit d'une baisse sensible cette

dernière décennie –, héritage des investissements du monde soviétique dans l'éducation. D'après des données de la National Science Foundation (NSF) de 2015 [5], la proportion de femmes dans le milieu scientifique est de 38 % aux États-Unis.

Des fuites dans le pipeline

De plus, les données statistiques de l'UNESCO, de l'OCDE, de la NSF et du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche en France montrent toutes les mêmes tendances, à savoir un amenuisement de la présence féminine dans les domaines scientifiques (y compris en sciences humaines et sociales), aussi bien au fil des études universitaires qu'au cours des carrières scientifiques (figure 3) : les femmes atteignent la parité au niveau de la licence et du master où elles représentent 53 % des étudiant.e.s, mais au niveau du doctorat, leur présence tombe en dessous du seuil de parité, avec 43 %. L'écart se creuse ensuite au cours de la carrière professionnelle, où elles ne représentent plus que 28 % du personnel chercheur, pour s'effondrer aux plus hauts niveaux hiérarchiques, comme nous le verrons plus loin [3].

Plus spécifiquement, en sciences dans l'Union européenne en 2010 [3], les femmes constituent 31 % de la population étudiante et 35 % des doctorant.e.s. Au niveau du corps professoral et de la recherche académique, elles représentent 32 % du personnel académique débutant, 23 % du personnel de rang B (maîtresse de conférence ou chercheuse confirmée) et 11 % du personnel de rang A (professeure ou directrice de recherche). Au plus haut niveau des postes décisionnels, en 2010, 16 % des établissements d'enseignement supérieur et 10 % des universités étaient dirigés par des femmes. La France suit ce même schéma et le phénomène de plafond de verre^(a) est assez net dans tous les organismes de la recherche publique (figure 4) [7] et dans les EPST^(b) comme le CNRS [8-9]. Très peu de femmes sont élues dans les Académies des

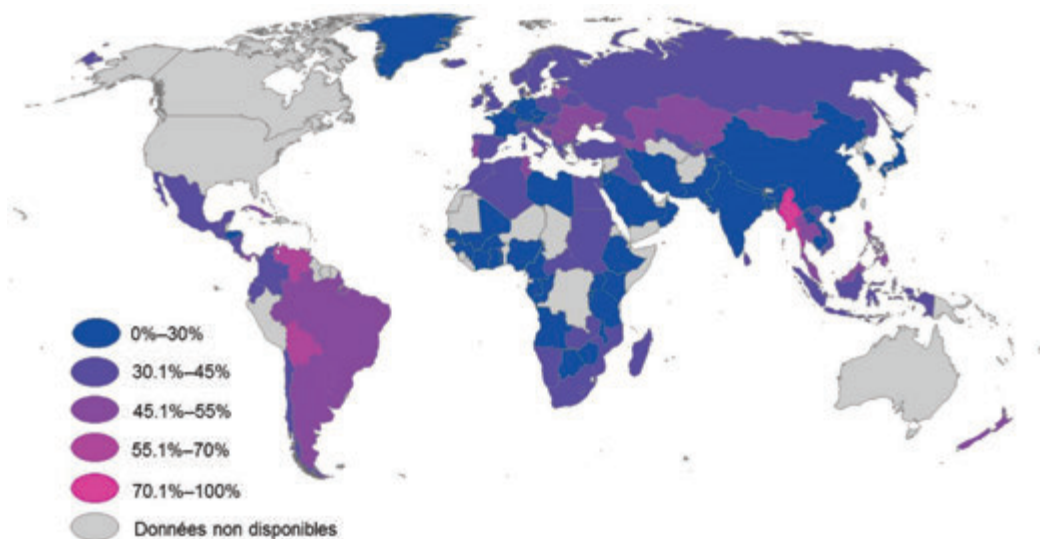


Figure 1 - Les disparités entre les sexes en sciences : proportion de femmes par rapport au nombre total de chercheurs, 2014 ou dernière année disponible, © UNESCO, 2016 [4].



Les stéréotypes : la femme coquette et futile, l'homme affairé et au travail, s'inculquent dès l'enfance dans les magasins de jouets (exemple de la vitrine du magasin Lego à Paris). Photos : P. Pineau/SCF, DR.

sciences – 4 % en Russie, 10 % en France, 11 % aux États-Unis – ou récompensées par des prix prestigieux tels que le Nobel – 5 % en science.

Si la proportion de femmes est bien supérieure dans les domaines des sciences humaines et sociales à celle dans les sciences dites dures ou exactes (STEM aux États-Unis pour « science, technology, engineering and mathematics »), dans ces dernières, elle est aussi très variable, avec une proportion plus importante de femmes en sciences médicales

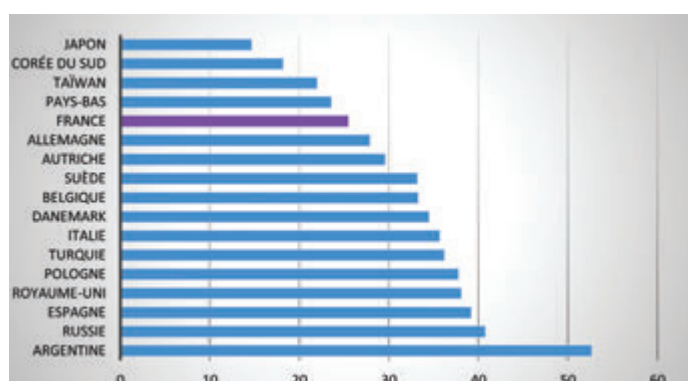


Figure 2 - Part des femmes (en %) parmi les chercheurs en 2013 ou année la plus proche [6]. Les 22 pays sélectionnés sont ceux qui comptent le plus grand nombre de chercheurs en 2013 (données non disponibles pour l'Australie, le Canada, la Chine, les États-Unis et Israël).

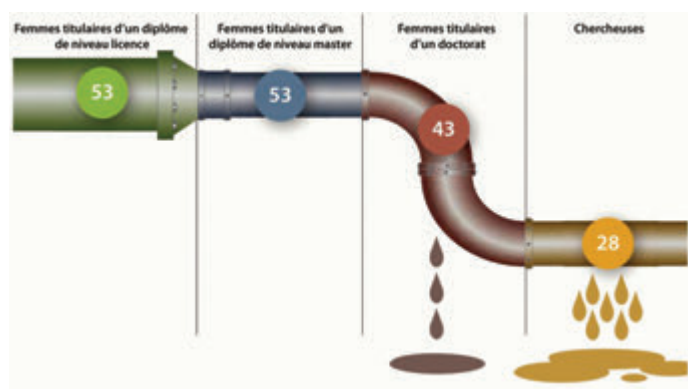


Figure 3 - Des fuites dans le pipeline : érosion de la part des femmes dans l'éducation supérieure et les métiers de la recherche, © UNESCO, source : Institut de statistique de l'UNESCO, données de 2015 [3].

et biologiques qu'en chimie, sciences physiques et mathématiques (voir figure 5 pour la France ; c'est une tendance générale que l'on retrouve par exemple aussi aux États-Unis [10]).

Pourquoi ce plafond de verre ?

Autrement dit, pourquoi un si faible pourcentage de femmes en sciences et aux postes d'encadrement et de décision ?

Avant de répondre à cette question, nous tenons à préciser que les raisons invoquées dans la suite de cet article constituent une synthèse de celles proposées dans les différents documents présentant statistiques et enquêtes que nous avons lus. Nous nous sommes efforcée de rester aussi neutre que possible dans leur présentation.

Pour commencer à répondre à la première partie de la question, bien que les deux parties soient liées, il faut d'abord souligner qu'il n'existe aucune preuve que la représentation des femmes dans les domaines scientifiques soit limitée par une (in)capacité innée [10] ! La réponse réside en partie dans les perceptions et les croyances inconscientes des parents et enseignants quant à l'aptitude des filles au travail mathématique et scientifique [11]. Les sciences et techniques et les mathématiques sont encore associées à des disciplines « masculines » et les sciences humaines et les arts à des disciplines « féminines », ce qui génère souvent des préjugés négatifs vis-à-vis des femmes qui occupent des postes de scientifiques ou d'ingénieurs. Or, il est prouvé que des modifications des conditions de l'apprentissage peuvent améliorer les performances des filles en mathématiques ; notamment, si elles sont mises en situation de confiance quant à leurs capacités intellectuelles, les différences de performance dans les tests de mathématiques par rapport aux garçons s'amenuisent [11]. À cet égard, entre 1970 et 2003, la proportion de doctorats accordés aux femmes dans le domaine de l'ingénierie a été multipliée par trente aux États-Unis [10].

Même si les femmes entreprennent des études scientifiques, celles-ci ne conduisent pas nécessairement à des professions scientifiques ; c'est vrai aussi pour les hommes, mais de façon moins marquée. Une enquête réalisée en 2008 auprès de femmes chimistes britanniques sur leurs intentions professionnelles montrait que 72 % d'entre elles envisageaient de devenir des scientifiques lors de leur admission au doctorat,

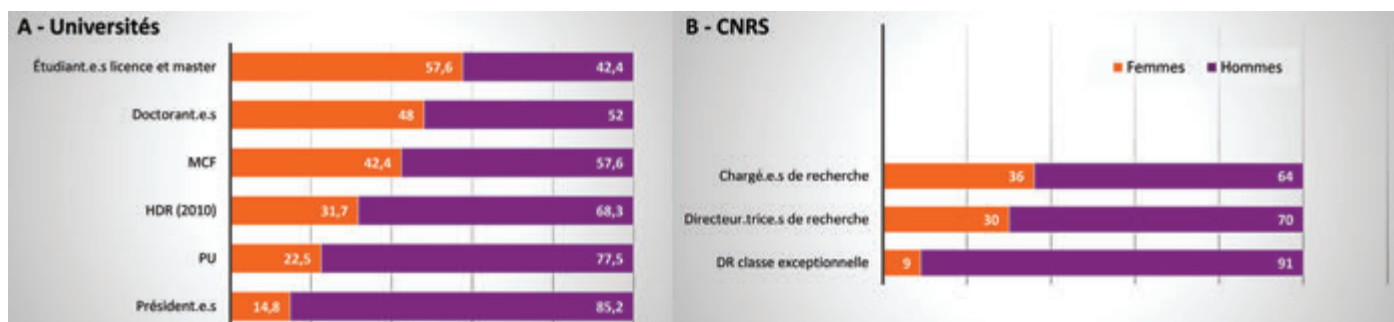


Figure 4 - Part des femmes et des hommes (%) (A) dans les universités françaises en 2011 [7] et (B) au CNRS en 2015 [8]. Notons qu'en janvier 2018, sur les dix Instituts du CNRS, trois sont dirigés par des femmes. MCF : maître.sse.s de conférence ; HDR : habilitation à diriger des recherches ; PU : professeur.e.s d'université. Sources : MESR DGESIP-DGRI SIES, SISE ; MESR DGRH, GESUP ; CPU.

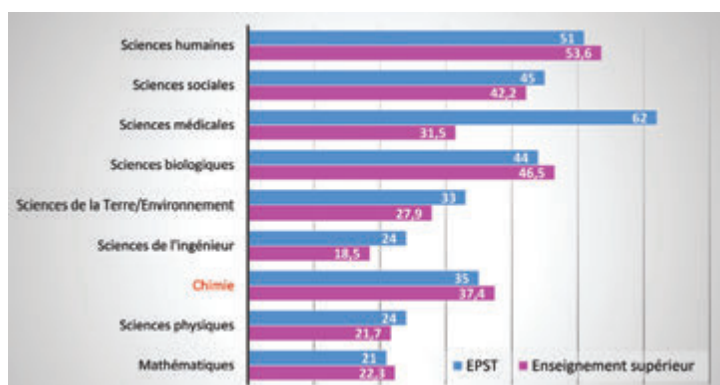


Figure 5 - Part des femmes en France (%) par discipline de recherche dans l'enseignement supérieur et dans les EPST^(b) en 2014, d'après [6].

mais seulement 37 % en fin de doctorat (érosion de seulement 2 % pour les hommes : de 61 à 59 %) [12].

Plusieurs raisons sont avancées pour expliquer la désaffection des femmes pour les filières scientifiques et leur retard de carrière [10, 12-15] :

- le manque de modèles féminins en milieu universitaire pour les étudiantes qui les aideraient à se projeter dans une carrière scientifique ;
- l'autocensure de la gent féminine, associée à un manque de confiance en soi ;
- les stéréotypes négatifs vis-à-vis des femmes qui peuvent conduire à un environnement défavorable au choix d'une carrière scientifique par les femmes, ainsi qu'à des biais inconscients de la part des évaluateurs lors des recrutements ;
- les réalités structurelles des carrières, à savoir par exemple que les années professionnellement probantes coïncident avec celles biologiquement favorables à la maternité.

Pour ne citer qu'un exemple de biais inconscient, il a été demandé à 127 professeurs de six universités américaines d'évaluer un CV fictif attribué soit à une étudiante, soit à un étudiant, pour un poste de recherche dans un laboratoire [16] : en moyenne, et indépendamment du sexe des évaluateurs, le candidat a été considéré comme plus compétent que la candidate. Sans aller même jusqu'à aborder la question du harcèlement sexuel, l'analyse des réponses à un sondage réalisé en 2010 aux États-Unis auprès de 1 300 scientifiques hommes (43 %) et femmes (57 %) a montré que 52 % des femmes avaient déclaré avoir ressenti des préjugés sexistes au cours de leur carrière contre seulement 2 % des hommes [17].

Les préjugés ont la peau dure

En 2015, le Parlement européen avait noté « [...] en dépit des avancées des dernières années, l'égalité hommes-femmes dans

Retour d'expérience professionnelle de l'auteure

Les données bibliographiques que j'ai rassemblées pour écrire cet article ne vont pas dans le sens de ma propre expérience professionnelle. Je n'ai jamais eu le sentiment de subir de discrimination du fait que je suis une femme. Une seule fois, j'ai été choquée par les paroles d'un directeur de laboratoire lorsqu'il m'a proposé de faire partie d'un jury parce qu'« il lui fallait des femmes ». Mon parcours professionnel me laisse à penser que ma carrière de chercheuse n'a pas non plus été entravée mais en aurait-il été de même si j'avais eu des enfants ? Dès ma prise de fonction au CNRS, le directeur de mon laboratoire, un homme, m'a incitée à me préparer à l'étape suivante, le concours de direction de recherche, que j'ai passé avec succès dix ans plus tard. Dans les années 1980, le laboratoire se distinguait des autres laboratoires de catalyse par une proportion beaucoup plus importante de femmes chercheuses. À partir de 1998, il n'a été dirigé que par des femmes – trois – et aujourd'hui, la proportion de femmes au laboratoire est de 45 %, aussi bien au sein du personnel chercheur que du personnel administratif et technique.

le domaine scientifique et le monde universitaire n'est pas encore réalisée » et souligné « la présence extrêmement faible des femmes aux plus hauts postes universitaires et décisionnels dans les établissements scientifiques et les universités, ce qui indique l'existence d'un plafond de verre, ou de barrières invisibles fondées sur les préjugés qui entravent l'accès des femmes aux postes à responsabilités » [18].

Face à ce problème, certains pays ont depuis plusieurs années adopté une politique visant à promouvoir l'égalité des genres, en Europe dans le cadre de programmes scientifiques tels que Horizon 2020 avec les projets INTEGER et GENDER-NET^(c), aux États-Unis avec le programme ADVANCE, en France avec l'établissement d'une Mission pour la place des femmes au CNRS [19] par exemple.

Pour promouvoir la place des femmes dans le milieu scientifique et favoriser leur visibilité dans les médias, des réseaux de femmes scientifiques sont mis en place à travers le monde avec notamment le soutien de l'UNESCO. Des prix scientifiques féminins sont également créés : le prix L'Oréal-UNESCO « Pour les Femmes et la Science » qui distingue chaque année depuis 1997 cinq éminentes chercheuses issues des cinq régions du monde ; en chimie, le prix de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) récompensant des « Distinguished Women in Chemistry or Chemical Engineering » depuis 2011, l'Année internationale de la chimie. En 2011, à cette occasion, de nombreux éditoriaux de journaux scientifiques ont mis en exergue la question de la place des femmes en chimie. Depuis 2001, le prix Irène Joliot-Curie,

décerné par le CNRS, met à l'honneur des femmes scientifiques selon trois catégories : « Femme scientifique de l'année », « Jeune femme scientifique » et « Femme, recherche et entreprise ».

Une conséquence de cette prise de conscience du problème de l'inégalité homme-femme face aux carrières scientifiques et de la volonté de chercher à y remédier est qu'en Europe, le nombre de chercheuses augmente actuellement plus rapidement que celui des chercheurs (5,1 % annuellement sur 2002-2009 contre 3,3 % pour les hommes) par le biais des recrutements sur la base de pratiques et de procédures plus neutres. Il n'est pas question en France et dans le programme européen Horizon 2020 de mise en place de pratiques de discrimination positive. Il est donc difficile d'être en désaccord avec l'académicienne russe Irina Beletskaya, qui écrit qu'elle est « toujours gênée lorsque les femmes sont classées dans une catégorie spéciale, et qu'elles sont élues ou nommées par les membres d'un comité simplement pour remplir le quota ; en fait, c'est juste une autre forme de discrimination » [20].

Au-delà de ces politiques volontaristes, le problème de fond est beaucoup plus pernicieux et difficile à résoudre puisqu'il touche au poids des stéréotypes sociaux de genre [21] et à des facteurs organisationnels adaptés à un modèle de carrière masculin qui désavantagent les femmes, en entraînant un accès plus difficile à une carrière de haut niveau, qu'elle soit scientifique ou d'un tout autre domaine. Nul doute que des décennies d'effort seront nécessaires pour infléchir de façon définitive préjugés et pratiques.

^(a) Le *plafond de verre* (de l'anglais « glass ceiling ») est une expression apparue aux États-Unis à la fin des années 1970. Il est le constat qu'il existe un plafond invisible auquel se heurtent les femmes dans l'avancée de leur carrière ou dans l'accession à de hautes responsabilités, et qui les empêche de progresser aussi vite et autant que les hommes.

^(b) EPST, Établissements publics à caractère scientifique et technologique : Centre national de la recherche scientifique (CNRS), Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux (Ifsttar), Institut national d'études démographiques (Ined), Institut national de la recherche agronomique (INRA), Institut national de recherche en informatique et en automatique (Inria), Institut national de la santé et de la recherche médicale (Inserm), Institut de recherche pour le développement (IRD).

^(c) INTEGER pour « Institutional Transformation for Effecting Gender Equality in Research » et GENDER-NET pour « Promoting gender equality in research institutions and the integration of the gender dimension in research ».

[1] Narayan R., Park S., Peker D., Suh J., Students' images of scientists and doing science: an international comparison study, *Eurasia J. Math., Sci. & Tech. Ed.*, **2013**, 9, p. 115, www.ejmste.com/Students-Images-of-Scientists-and-Doing-Science-An-International-Comparison-Study,74795,0,2.html

[2] Lafosse-Marin M.-O., Lagues M., *Dessine-moi un scientifique*, Belin, **2007**.

[3] *Rapport de l'UNESCO sur la science : vers 2030*, **2015**, <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002464/246417f.pdf>; résumé exécutif : <http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002354/235407f.pdf>

[4] Les femmes en science, Institut de statistique de l'UNESCO, *Fiche d'information de l'ISU n° 43*, **2017**, <http://uis.unesco.org/sites/default/files/documents/fs43-women-in-science-2017-en.pdf>

[5] *Women, Minorities, and Persons with Disabilities in Science and Engineering*, National Science Foundation, **2017**, <https://www.nsf.gov/statistics/2017/nsf17310/static/downloads/nsf17310-digest.pdf>

[6] *L'état de l'emploi scientifique en France, rapport 2016*, Direction générale de l'enseignement supérieur et de la recherche et Direction générale de la recherche et de l'innovation, www.ladocumentationfrancaise.fr/var/storage/rapports-publics/164000589.pdf

[7] *Egalité entre les femmes et les hommes : chiffres clés de la parité dans l'enseignement supérieur et la recherche*, Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, **2013**, https://cache.media.enseignementsup-recherche.gouv.fr/file/Charte_egalite_femmes_hommes/90/6/Chiffres_parite_couv_vdef_239906.pdf

[8] Indicateurs d'égalité entre les chercheuses et les chercheurs, Ensemble des sections du Comité national du CNRS – Mandat 2012-2016, www.cnrs.fr/mpdf/IMG/pdf/fiches_par_sections_cnrsmai2014.pdf

[9] *Mission pour la place des femmes : rapport de situation comparée 2016*, CNRS, **2018**, www.cnrs.fr/mpdf/IMG/pdf/mpdf_cnrs_rapport_situation_comparée_2016.pdf

[10] Handelsman J. et al., More women in science, *Science*, **2005**, 309, p. 1190.

[11] Hill C., Corbett C., St. Rose A., *Why So Few? Women in Science, Technology, Engineering, and Mathematics*, AAUW, **2010**, <https://www.aauw.org/files/2013/02/Why-So-Few-Women-in-Science-Technology-Engineering-and-Mathematics.pdf>

[12] *The chemistry PhD: the impact on women's retention*, Royal Chemical Society, **2008**, https://www.wisecampaign.org.uk/uploads/wise/files/archive/the_chemistry_phdwomensretention_tcm18-139215.pdf

[13] De Welde K., Laursen S.L., The glass obstacle course: informal and formal barriers for women Ph.D. students in STEM fields, *International Journal of Gender, Science and Technology*, **2011**, 3, p. 572, <http://genderandset.open.ac.uk/index.php/genderandset/article/view/205/363>

[14] Shen H., Inequality: mind the gender gap, *Nature*, **2013**, 495, p. 22, <https://www.nature.com/news/inequality-quantified-mind-the-gender-gap-1.12550>

[15] Wilson A.K., Challenges and opportunities for women in science, *Nature Reviews Chemistry*, **2017**, 1, art. 0042.

[16] Moss-Racusin C.A., Dovidio J.F., Brescoll V.L., Graham M.J., Handelsman J., Science faculty's subtle gender biases favor male students, *PNAS*, **2012**, 109, p. 16474, www.pnas.org/content/pnas/109/41/16474.full.pdf

[17] Cell Associates, *Barriers for Women Scientists Survey Report*, AAAS, **2010**, https://www.aaas.org/sites/default/files/migrate/uploads/0928loreal_survey_report.pdf

[18] Parlement européen, résolution du 9 sept. 2015, n° P8_TA-PROV, **2015**, 0311, www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+TA+P8-TA-2015-0311+0+DOC+XML+V0//FR

[19] www.cnrs.fr/mpdf

[20] Beletskaya I.P., Is it easy to be a woman in science?, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 3531, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/chem.201505051>

[21] Bian L., Leslie S.-J., Cimpian A., Gender stereotypes about intellectual ability emerge early and influence children's interests, *Science*, **2017**, 355, p. 389.

Catherine LOUIS,

directrice de recherche au CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, Sorbonne Université (ex Université Pierre et Marie Curie), Paris.*

*catherine.louis@upmc.fr

Symposium Chimie et Vivant

Week-end grand public

CONGRÈS SCF 18

30 juin - 4 juillet 2018

Montpellier & Toulouse

www.scf18.fr

Vous pouvez le dire en français...

Une nouvelle liste de termes généraux de la chimie

L'Actualité Chimique a déjà publié plusieurs listes de termes relatifs à la chimie et aux matériaux reprenant le *Journal Officiel*. Ces listes sont préparées par le Collège d'experts en terminologie et néologie de la chimie et des matériaux à l'intérieur du dispositif d'enrichissement de la langue française dont le principe de fonctionnement a été rappelé en 2016 [1].

Les deux dernières publications, en 2017, étaient consacrées, en janvier, à une liste de termes sur la métallurgie [2] et, en avril, à une liste sur les bioplastiques [3] préparée conjointement avec le Collège d'experts de terminologie et de néologie de l'environnement et du développement durable.

Cette nouvelle liste, préparée par notre Collège d'experts, est la sixième liste de termes généraux de la chimie et a été publiée au *Journal Officiel* le 1^{er} juillet 2017 [4].

Parmi ces termes, plusieurs ont été suggérés par des correspondants qui ont déposé leur demande dans la « boîte à idées »

de FranceTerme [5]. C'est le cas de vitrimère ou de thionation. Dans cette liste figurent également plusieurs termes relatifs aux imprimantes tridimensionnelles.

Claude Andrieux*,

président du Collège d'experts de terminologie et de néologie de la chimie et des matériaux

*Courriel : claud.andrieux@univ-paris-diderot.fr

[1] Andrieux C., Vous pouvez le dire en français... : la 5^e liste des termes généraux de la chimie, *L'Act. Chim.*, **2016**, 404, p. 8.

[2] Andrieux C., Vous pouvez le dire en français... : une nouvelle liste centrée sur la métallurgie, *L'Act. Chim.*, **2017**, 414, p. 19.

[3] Andrieux C., Binet E., Des mots pour le dire... le dire en français : la fin programmée des sacs en plastique enrichit notre vocabulaire, *L'Act. Chim.*, **2017**, 417, p. 9.

[4] <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000035071214>

[5] www.culture.fr/franceterme

Vocabulaire de la chimie et des matériaux : liste de termes, expressions et définitions adoptés (NOR: CTNR1717620K)

- **azophile**, adj.

Domaine : Chimie.

Définition : Se dit d'un composé présentant une affinité pour un atome d'azote.

Note : Certains composés du bore, particulièrement azophiles, sont utilisés en synthèse organique.

Voir aussi : carbophile, oxophile.

Équivalent étranger : azaphilic, azophilic.

- **carbomère**, n.m.

Domaine : Chimie.

Définition : Structure moléculaire dérivée d'une structure moléculaire mère par insertion d'un même nombre d'unités dicarbone dans chacune des liaisons de cette structure.

Note :

1. On parle de « carbomère partiel » si l'insertion est limitée à un seul type de liaisons, par exemple les liaisons carbone-carbone ou les liaisons endocycliques.

2. Le terme « carbomère » est également utilisé comme adjectif. Ainsi, on dit que l'éthyne est la molécule carbomère du dihydrogène.

Équivalent étranger : carbomer.

- **carbophile**, adj.

Domaine : Chimie.

Définition : Se dit d'un composé présentant une affinité pour un atome de carbone insaturé, en particulier dans un alcyne.

Note : Certains composés carbophiles de l'or et du cuivre sont utilisés en synthèse organique.

Voir aussi : azophile, oxophile.

Équivalent étranger : carbophile (All.), carbophilic.

- **dômage**, n.m.

Domaine : Matériaux.

Définition : Dépôt, sur un support imprimé, d'une couche de résine transparente qui forme en se solidifiant une surface bombée, créant ainsi un effet de relief.

Équivalent étranger : doming.

- **fabrication additive**

Abréviation : FA.

Domaine : Matériaux.

Synonyme : fabrication par addition.

Définition : Méthode de fabrication d'un objet consistant à superposer des couches de matière à partir des données d'un modèle numérique tridimensionnel.

Note :

1. L'impression tridimensionnelle, le frittage par laser et la fusion sur lit de poudre sont des exemples de procédés de fabrication additive.

2. La fabrication additive est souvent utilisée pour le prototypage rapide de certains objets.

Voir aussi : frittage par laser, fusion sur lit de poudre, impression tridimensionnelle.

Équivalent étranger : additive manufacturing (AM).

- **frittage par laser**

Abréviation : FL.

Forme abrégée : frittage laser.

Domaine : Matériaux.

Définition : Fusion sur lit de poudre partielle dans laquelle l'énergie thermique est fournie par un ou plusieurs faisceaux laser.

Voir aussi : fabrication additive, fusion sur lit de poudre.

Équivalent étranger : laser sintering, selective laser sintering (SLS).

- fusion sur lit de poudre

Domaine : Matériaux.

Définition : Procédé de fabrication additive dans lequel l'objet est obtenu par la fusion sélective de certaines zones d'un lit de poudre.

Note : L'énergie thermique nécessaire à la fusion sur lit de poudre est notamment fournie par un faisceau laser ou un faisceau d'électrons.

Voir aussi : fabrication additive, frittage par laser.

Équivalent étranger : powder bed fusion.

- impression tridimensionnelle

Forme abrégée : impression 3D.

Domaine : Matériaux.

Définition : Procédé de fabrication additive consistant à déposer ou à projeter un matériau au moyen d'un dispositif pouvant se déplacer dans les trois dimensions.

Voir aussi : fabrication additive.

Équivalent étranger : 3D printing, three-dimensional printing.

- intrication quantique

Domaine : Physique.

Synonyme : enchevêtrement quantique.

Définition : Phénomène, observé en physique quantique, dans lequel l'état d'un système de plusieurs particules séparées spatialement ne peut être décrit que globalement en raison de l'existence de corrélations entre les propriétés physiques internes de chacune de ces particules.

Équivalent étranger : quantum entanglement.

- isolation hydrique

Domaine : Matériaux-Habitat et construction.

Définition : Ensemble des dispositions prises en vue de protéger un bâtiment contre les infiltrations d'eau et la condensation de vapeur d'eau ; par extension, résultat de ces dispositions.

Voir aussi : isolation thermique.

Équivalent étranger : water insulation.

- jonction triple

Domaine : Matériaux.

Définition : Ligne commune à trois cristaux contigus dans un polycristal.

Voir aussi : joint de grains, polycristal.

Équivalent étranger : -

- monocristal, n.m.

Domaine : Matériaux.

Définition : Solide constitué d'un unique cristal, formé à partir d'un seul germe.

Voir aussi : polycristal.

Équivalent étranger : single crystal.

- nœud de réticulation

Domaine : Chimie-Matériaux/Polymères.

Définition : Point de jonction de chaînes macromoléculaires dans un polymère réticulé.

Voir aussi : chaîne, macromolécule, réticulation.

Équivalent étranger : crosslink, cross-linking point.

Attention : Cette publication annule et remplace celle du *Journal officiel* du 1^{er} mars 2002.

- oxophile, adj.

Domaine : Chimie.

Définition : Se dit d'un composé présentant une affinité pour un atome d'oxygène.

Note : Certains composés du phosphore, du silicium et du bore, particulièrement oxophiles, sont utilisés en synthèse organique.

Voir aussi : azophile, carbophile.

Équivalent étranger : oxophile, oxophilic.

- polycristal, n.m.

Domaine : Matériaux.

Définition : Solide constitué d'un ensemble de cristaux de taille, de forme et d'orientation variées, séparés par des joints de grains.

Note : Les matériaux cristallins, à l'état naturel ou élaborés industriellement, sont en majorité des polycristaux.

Voir aussi : joint de grains, monocristal.

Équivalent étranger : polycrystal.

- thiocarbonyle, n.m.

Domaine : Chimie.

Définition : Groupe fonctionnel comportant un atome de carbone doublement lié à un atome de soufre.

Équivalent étranger : thiocarbonyl.

- thionation, n.f.

Domaine : Chimie.

Définition : Conversion d'un groupe fonctionnel carbonyle en groupe thiocarbonyle.

Voir aussi : thiocarbonyle.

Équivalent étranger : thionation.

- vitrimère, n.m.

Domaine : Chimie-Matériaux/Polymères.

Définition : Polymère réticulé qui, à froid, présente les caractéristiques d'un polymère thermodurcissable mais qui, à chaud, peut être mis en forme comme un polymère thermoplastique grâce à une redistribution des nœuds de réticulation, ce qui lui confère un comportement analogue à celui du verre.

Note : Les vitrimères font partie des polymères qui ont la propriété de se ressouder au niveau moléculaire après déchirure.

Voir aussi : nœud de réticulation, réticulation.

Équivalent étranger : vitrimer.

- vitrisoudage, n.m.

Domaine : Chimie-Matériaux/Verre et céramique.

Définition : Procédé verrier consistant à souder, par un traitement thermique approprié, une ou plusieurs feuilles de verre superposées à un substrat de verre, le plus souvent afin d'obtenir un produit décoratif.

Note : Le vitrisoudage nécessite l'utilisation de verres ayant des coefficients de dilatation très proches.

Équivalent étranger : fusing.

Table d'équivalence

A - Termes étrangers		
TERME ÉTRANGER (1)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT FRANÇAIS (2)
3D printing, three-dimensional printing	Matériaux	impression tridimensionnelle, impression 3D
additive manufacturing (AM)	Matériaux	fabrication additive (FA), fabrication par addition
azaphilic, azophilic	Chimie	azophile , adj.
carbomer	Chimie	carbomère , n.m.
carbophile (All.), carbophilic	Chimie	carbophile , adj.
crosslink, cross-linking point	Chimie-Matériaux/Polymères	nœud de réticulation
doming	Matériaux	dôme , n.m.
fusing	Chimie-Matériaux/Verre et céramique	vitrisoudage , n.m.
laser sintering, selective laser sintering (SLS)	Matériaux	frittage par laser (FL), frittage laser
oxophile, oxophilic	Chimie	oxophile , adj.
polycrystal	Matériaux	polycristal , n.m.
powder bed fusion	Matériaux	fusion sur lit de poudre
quantum entanglement	Physique	intrication quantique, enchevêtrement quantique
selective laser sintering (SLS), laser sintering	Matériaux	frittage par laser (FL), frittage laser
single crystal	Matériaux	monocristal , n.m.
thiocarbonyl	Chimie	thiocarbonyle , n.m.
thionation	Chimie	thionation , n.f.
three-dimensional printing, 3D printing	Matériaux	impression tridimensionnelle, impression 3D
vitrimer	Chimie-Matériaux/Polymères	vitrimère , n.m.
water insulation	Matériaux-Habitat et construction	isolation hydrique
B - Termes français		
TERME FRANÇAIS (2)	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT ÉTRANGER (1)
azophile , adj.	Chimie	azaphilic, azophilic
carbomère , n.m.	Chimie	carbomer
carbophile , adj.	Chimie	carbophile (All.), carbophilic
dôme , n.m.	Matériaux	doming
enchevêtrement quantique, intrication quantique	Physique	quantum entanglement
fabrication additive (FA), fabrication par addition	Matériaux	additive manufacturing (AM)
frittage par laser (FL), frittage laser	Matériaux	laser sintering, selective laser sintering (SLS)
fusion sur lit de poudre	Matériaux	powder bed fusion
impression tridimensionnelle, impression 3D	Matériaux	3D printing, three-dimensional printing
intrication quantique, enchevêtrement quantique	Physique	quantum entanglement
isolation hydrique	Matériaux-Habitat et construction	water insulation
jonction triple	Matériaux	-
monocristal , n.m.	Matériaux	single crystal
nœud de réticulation	Chimie-Matériaux/Polymères	crosslink, cross-linking point
oxophile , adj.	Chimie	oxophile, oxophilic
polycristal , n.m.	Matériaux	polycrystal
thiocarbonyle , n.m.	Chimie	thiocarbonyl
thionation , n.f.	Chimie	thionation
vitrimère , n.m.	Chimie-Matériaux/Polymères	vitrimer
vitrisoudage , n.m.	Chimie-Matériaux/Verre et céramique	fusing

(1) Il s'agit de termes anglais, sauf mention contraire.

(2) Les termes en caractères gras se trouvent dans la partie « Termes et définitions ».

Le 11 janvier dernier, l'Association des Journalistes Scientifiques de la Presse d'Information (AJSPI), la Bibliothèque nationale de France (BnF), la Société Chimique de France (SCF), la Société Française de Physique (SFP), la Société Française de Statistique (SFdS), la Société Informatique de France (SIF), la Société de Mathématiques Appliquées et Industrielles (SMAI) et la Société Mathématique de France (SMF) ont organisé une journée intitulée « Comment lutter contre la désinformation scientifique : quels moyens pour limiter la diffusion des « fausses vérités » ou corriger une mauvaise information ? ».

Une auditrice a souhaité partager son enthousiasme avec les lecteurs de *L'Actualité Chimique* et nous l'avons suivie en élargissant le panel des auteurs dans les pages qui suivent. Aux « fact-checker » et journalistes scientifiques, nous avons ajouté un conseiller juridique et un sociologue. Ils complètent le panel et apportent des témoignages de situations qui ont fait du bruit, du « buzz », et qui comportaient des biais.

Pour avoir participé à la journée à la BnF, je crois pouvoir affirmer que le stade de la rumeur est largement dépassé et que les médias sociaux ne font qu'amplifier les effets : production d'ignorance et perte de crédibilité des scientifiques. Il est temps pour ces derniers de battre le fer, de « debunker » les arguments fallacieux, de rétablir la confiance.

Une publication récente dans *Science*, le 8 mars dernier, démontre avec rigueur que les fake news se propagent plus vite et touchent une audience plus large qu'une information vraie, et ce dans tous les secteurs : politique, business, climat,

santé, sciences. Quand on décrypte les biais cognitifs qui font mouche – les ordres de grandeur, les soi-disant intérêts financiers, la fragilité des récepteurs (malades, croyants...) –, il devient plus facile de rétablir la vérité, instiller le doute et faire valoir des arguments. Mais attention, ces derniers doivent être simples, accessibles, sinon les médias ne les reprendront pas et les scientifiques seront suspectés de « noyer le poisson » avec des propos incompréhensibles. Une réalisatrice de télévision rappelait que le téléspectateur moyen a un niveau de connaissances proche de l'élève de 6^e ! Répondre est un minimum, mais pour reprendre la main, il faut dénoncer les « faux experts » et les « faits alternatifs », développer des outils de détection et de correction des fausses informations, tisser un contre-réseau au plus proche des grands tels que Google, Facebook, et remettre ainsi les faits avérés au-devant de la scène ou sur la toile. Dans son livre *La symphonie du vivant**, Joël de Rosnay apporte un argument qui invite à la réflexion : « *Le média virus, une arme de disruption* », ou encore « *Pourquoi les opinions négatives apparaissent-elles plus intelligentes ?* », et enfin « *Le cerveau fonctionne comme du velcro avec le mal et comme du téflon avec le bien.* »

Plusieurs causes peuvent être énoncées mais face à ce constat, nous pouvons tous faire évoluer l'information scientifique en apportant les bons arguments. Il y va de la réputation de la science et d'une gouvernance citoyenne.

Patricia PINEAU,
rédactrice en chef

* de Rosnay J., *La symphonie du vivant : comment l'épigénétique va changer votre vie*, Éditions Les liens qui libèrent, 2018.

Luttons contre la désinformation scientifique

Qui d'entre nous n'a jamais haussé les sourcils en entendant sur les chaînes de grande audience des propos inexacts, voire archifaux ? Telle la fameuse « molécule de métal » dont on serait bien embarrassé de proposer une formule, ou encore le « nuage de gaz toxique » à la sortie d'une cheminée de refroidissement, qui n'est autre qu'un nuage de gouttelettes d'eau...

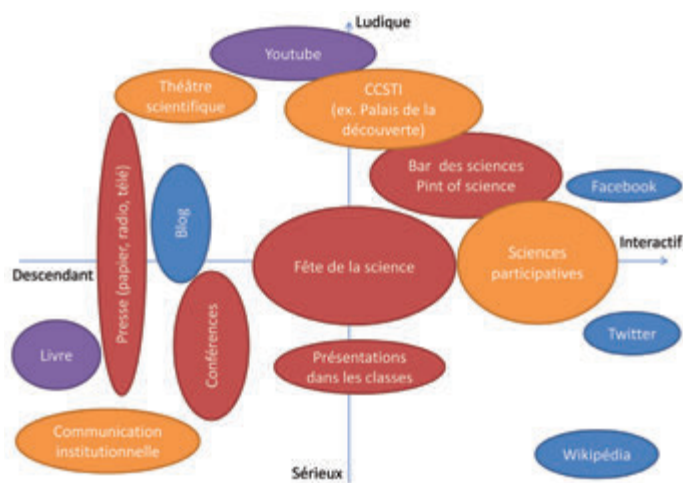
Au-delà des raccourcis et des incompréhensions, la désinformation scientifique a aujourd'hui changé d'échelle pour devenir un outil à part entière dans la manipulation de l'opinion publique sur des sujets tels que le changement climatique ou les vaccins. « Fake news » (nouvelles erronées) et « alternative facts » (faits alternatifs) sont fabriqués de toutes pièces, brouillant les pistes et rendant toute réfutation délicate : une contre-vérité exprimée en quelques mots requiert un argumentaire long pour être désamorcée... C'est une mission délicate à accomplir en dix secondes à l'antenne ou en 140 caractères sur Twitter.

Faut-il rendre les armes ?

Coorganisée à la Bibliothèque nationale de France (BnF) par six sociétés savantes, dont la Société Chimique de France (SCF), la journée Sciences et Médias du 11 janvier dernier a apporté aux quelque 300 auditeurs de nombreuses clés pour comprendre les mécanismes et motivations de la désinformation scientifique.

En ouverture, Valérie Masson-Delmotte, experte auprès du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), a rappelé que le temps de la science est long devant celui des médias. Pourtant, le public demande des réponses immédiates en cas de catastrophe climatique. Par ailleurs, le scientifique utilise le doute pour rendre son raisonnement robuste, mais le grand public, peu familier de la démarche scientifique, ne distingue pas toujours consensus académique et opinion individuelle.

Des interventions et tables rondes ont suivi. Des journalistes (Audrey Mikaëlian, Cécile Michaut...), des scientifiques



Différents modes de vulgarisation, selon Cécile Michaut (voir p. 21). Chaque couleur correspond à un mode d'implication : en bleu : solitaire, ponctuel ; en violet : solitaire, prend davantage de temps ; en orange : équipe, prend davantage de temps. © Cécile Michaut.

(Gilles Dowek, Robert Vargiolu...), mais aussi des youtubeurs (Pierre Kerner...) et des entrepreneurs (Emmanuel Vincent) ont débattu sur la façon dont les journalistes choisissent leurs experts, sur les acteurs de la désinformation volontaire, ou encore sur le rôle des réseaux sociaux comme caisse de résonance aux débats de société.

De façon pragmatique, que faire ? À titre personnel, et en tant que chercheuse en début de carrière, je tire de nombreux enseignements de cette journée de conférences.

D'abord, nous devons faire sentir à chacun la différence entre une simple opinion et le résultat d'une démarche scientifique. Pour épauler les enseignants, les chercheurs peuvent consacrer du temps à la Fête de la science, aux rencontres avec le grand public et aux autres formes de médiation scientifique, qui sont d'excellentes occasions d'échanger sur cette question (voir figure).

Ensuite, il m'arrive souvent d'être interrogée par des amis non scientifiques sur des débats de science dont la presse et l'opinion se sont emparés : eux voient en moi une « scientifique » qui peut répondre à (presque) tout, mais 99 % du temps, je ne suis pas spécialiste du sujet. Plutôt que de donner une réponse partielle, nous pouvons lire et faire lire des médias qui œuvrent pour la vérification des faits (« fact-checking »), comme par exemple « Les décodeurs du Monde.fr » [2] ou la plateforme « Climate Feedback » [3] (voir tableau).

Dans notre domaine de compétences, nous devons aussi partager notre savoir-faire technique lorsqu'il s'agit d'évaluer la robustesse d'une source : par exemple, compléter ou amender une page Wikipédia ne prend guère plus de temps que rédiger un courriel, mais touche des milliers d'internautes.

Enfin, les experts sont parfois consultés hors de leur champ d'expertise, avec des résultats mitigés. Leur faible nombre me semble la cause première de ces dérapages. Pourtant ces arbitres, à qui la société demande des éclaircissements, n'ont pas grandi sur une planète lointaine. Il s'agit de vous et moi, lecteurs de *L'Actualité Chimique*, chercheurs et professionnels du monde de la chimie, dès lors que nous prenons soin de bien délimiter notre spécialité, les sujets sur lesquels nous sommes compétents et ceux qui nous échappent. Le journaliste se tourne spontanément vers ceux d'entre nous qui s'expriment avec pédagogie, sans jargon et avec passion. Il nous faut donc progresser sur ces plans, sous peine de laisser nos concitoyens sans réponse. Des formations existent (média-training, formation à la vulgarisation écrite) ; il faut se saisir de ces opportunités qui nous feront aussi progresser sur d'autres plans de notre vie professionnelle : transmission des savoirs, réponse aux appels à projet, etc. [4].

Je n'ai évoqué ici que quelques outils dans une myriade de possibles pour lutter à notre échelle contre la désinformation scientifique. Je suis convaincue que chacun d'entre nous peut y contribuer à sa façon, et y prendre goût !

[1] www.sciencesetmedia.org; retrouvez les vidéos des interventions sur <https://www.youtube.com/channel/UCFTd8PVVJvw51SyQmdCM7xA> et les moments forts de la journée sur Twitter avec le mot-dièse #scmedias : <https://twitter.com/hashtag/scmedias>

[2] www.lemonde.fr/les-decodeurs

[3] <https://climatefeedback.org>

[4] Pour aller plus loin : Michaut C., *Vulgarisation scientifique, mode d'emploi*, EDP Sciences, 2014. Vous y lirez dix raisons pour le chercheur de s'engager dans la vulgarisation scientifique.

Sophie CARENCO,

chargée de recherche au CNRS, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Université/CNRS/Collège de France.

*sophie.carenco@upmc.fr

Six critères pour jauger la crédibilité scientifique d'un texte (d'après la présentation d'Emmanuel Vincent, fondateur de la plateforme Climate Feedback, voir p. 19).

1. Exactitude des faits	4. Précision et clarté
L'article est construit sur des preuves valides.	L'article est rédigé dans des termes précis, non ambigus et sans approximation.
2. Cohérence scientifique	5. Qualité des sources et crédibilité
Les explications s'appuient sur une interprétation et une compréhension correctes des faits dans leur contexte.	Les sources adéquates sont mentionnées pour soutenir les arguments essentiels (experts, références).
3. Logique et raisonnement	6. Objectivité et biais
Les conclusions découlent d'une démarche logique claire.	L'auteur ne sur-considère pas certaines sources sans justification adaptée.

Des scientifiques face à la désinformation sur le changement climatique

Internet a démocratisé la création et la diffusion d'informations, mais a aussi profondément changé la perception de leur crédibilité. Alors que les médias traditionnels étaient un gage de qualité et de sérieux, les lecteurs ont largement perdu la confiance qu'ils leur accordaient au profit d'influenceurs [1]. Un nombre toujours croissant de nos concitoyens s'informent grâce aux réseaux sociaux, mais une étude récente montre que les informations fausses se propagent plus vite et plus loin sur Twitter, et que Facebook met en avant les informations générant des réactions émotives au détriment d'articles faisant appel à la raison [2]. L'accès à une information fiable est un prérequis fondamental au bon fonctionnement de nos sociétés démocratiques, mais le partage d'informations en ligne favorise les positions les plus extrêmes au sein de la société et nourrit la confusion. Aux États-Unis par exemple, la moitié de la population ignore aujourd'hui que le changement climatique est d'origine humaine [3].

C'est dans ce contexte que des scientifiques ont créé Climate Feedback : un réseau international de scientifiques évaluant la crédibilité d'informations influentes dans le domaine du changement climatique [4].

Le principe est le suivant :

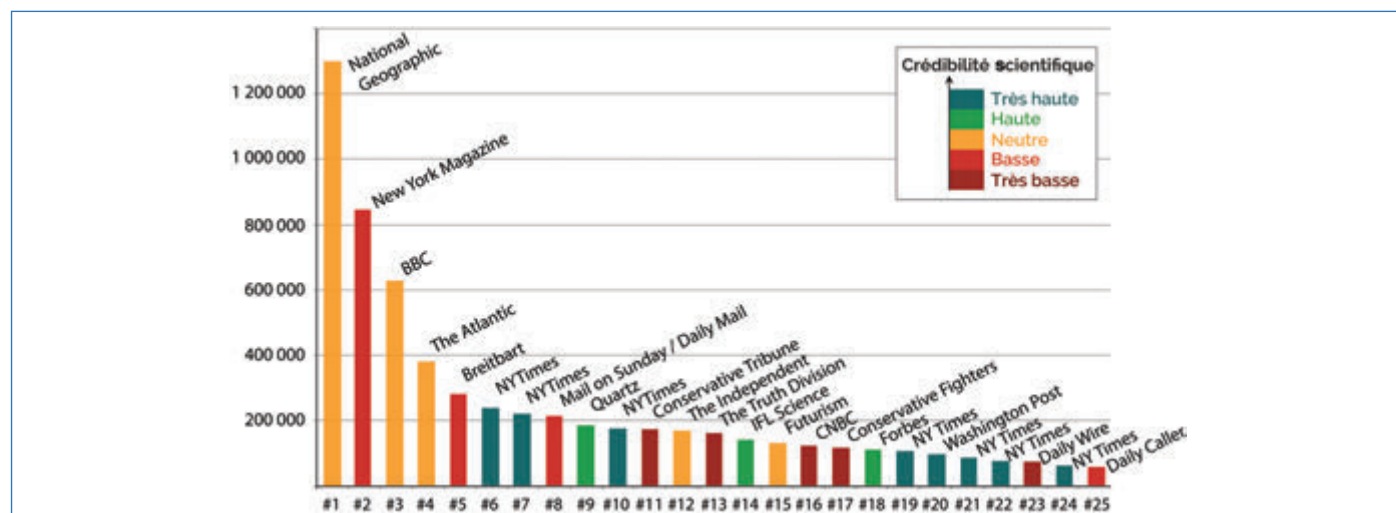
- les articles les plus influents sont identifiés chaque semaine en fonction de l'audience de leur site de publication et de leur viralité sur les réseaux sociaux (qui est surveillée en temps réel sur le site Buzzsumo [5]) ;
- ces articles sont revus par un groupe de scientifiques experts du domaine, qui les commentent pour corriger d'éventuelles erreurs ou ajouter du contexte ; ils donnent aussi une note globale de la « crédibilité scientifique » de l'article (voir le détail de la méthode [6]) ;
- les revues sont publiées sur le site de Climate Feedback – une centaine de revues ont été réalisées à ce jour [7] – et partagées avec l'éditeur du journal où l'article a été publié.

Le résultat de cette activité est que les éditeurs améliorent leur pratique, notamment en sélectionnant des contributeurs plus crédibles, et une demi-douzaine de journaux ont publié des corrections à ce jour [8]. Les revues de Climate Feedback sont aussi mises en avant dans les résultats de recherche sur Google, aidant les lecteurs qui le souhaitent à vérifier une information et à trouver un avis d'expert.

Alors que la vérification de faits (« fact-checking ») a toujours été la pratique des journalistes, Climate Feedback explore une approche nouvelle en permettant à une communauté de scientifiques de s'exprimer directement et collectivement. La qualité des revues ainsi produites est avérée : Climate Feedback est un signataire reconnu du réseau international de vérificateurs (« International Fact-Checking Network », IFCN) [9]. Facebook a aussi annoncé explorer la possibilité de montrer par défaut les articles des membres de l'IFCN aux côtés des articles qu'ils commentent (dans la section « articles liés »), ce qui augmenterait significativement la probabilité que les lecteurs soient mis en garde avant de lire une information trompeuse.

En analysant les vingt-cinq articles anglophones sur le changement climatique les plus partagés de l'année 2017 [10], Climate Feedback a mis en évidence que seule la moitié des articles étaient scientifiquement justes, alors que les articles trompeurs ou largement faux étaient nettement plus partagés (voir figure).

Une caractéristique récurrente des articles de faible crédibilité est qu'ils s'appuient sur des soi-disant experts qui ne sont pas reconnus par leurs pairs. Par exemple, un article canadien récent prétend que les ours polaires n'ont rien à craindre du changement climatique [11], alors que les scientifiques qui travaillent dans ce domaine concluent le contraire. Mais si l'auteur de cet article de presse peut paraître experte, l'internaute averti notera que son profil « Research Gate » ne liste



Les vingt-cinq articles sur le climat les plus partagés sur Internet en 2017 évalués par des scientifiques pour leur crédibilité : en rouge, les articles de faible crédibilité, en jaune, les articles contenant des informations au moins partiellement trompeuses et en vert/bleu, les articles ne contenant pas d'erreurs significatives.

aucun article scientifique dans une revue à comité de lecture sur le sujet de l'influence du climat sur les ours polaires [12]. Avec l'augmentation du nombre de revues prétendues scientifiques et de journaux dits prédateurs (où il suffit de payer pour être publié, sans que l'article soit revu pour sa qualité scientifique) [13], il convient aussi de s'informer sur la réputation scientifique des revues. Le site scimagojr.com est un outil précieux : par exemple, il permet d'observer que la revue *International Journal of Sustainable Development and Planning* se situe dans le quartile inférieur en termes de citations par des scientifiques [14], alors que la revue *Environmental Science & Technology* est dans le quartile supérieur [15], ce qui traduit sa plus grande réputation auprès des scientifiques, alors que les noms des journaux peuvent apparaître aussi crédibles l'un que l'autre. Comme toujours en science, il faut intégrer plusieurs observations, mais celle-ci permet déjà de se forger un avis plus informé.

La communauté scientifique a un rôle à jouer pour mieux informer ses concitoyens ainsi que pour aider les plateformes Internet à trouver des solutions face à la montée en puissance des campagnes organisées de désinformation. Climate Feedback propose un modèle qui pourrait être adapté à d'autres domaines touchés par le phénomène, comme l'énergie ou la santé. N'hésitez pas à nous contacter pour en discuter [16].

[1] <https://reutersinstitute.politics.ox.ac.uk/risj-review/bias-bullshit-and-lies-audience-perspectives-low-trust-media>

[2] www.sciencemag.org/news/2018/03/fake-news-spreads-faster-true-news-twitter-thanks-people-not-bots

[3] www.pewinternet.org/2016/10/04/public-views-on-climate-change-and-climate-scientists

[4] <https://climatefeedback.org>

[5] <http://buzzsumo.com>

[6] <https://climatefeedback.org/process>

[7] <https://climatefeedback.org/feedbacks>

[8] <https://climatefeedback.org/tag/correction>

[9] <https://www.poynter.org/international-fact-checking-network-fact-checkers-code-principles>

[10] <https://climatefeedback.org/most-popular-climate-change-stories-2017-reviewed-scientists>

[11] <https://climatefeedback.org/evaluation/financial-post-publishes-misleading-opinion-misrepresents-science-polar-bears-peril-susan-crockford/>

[12] https://www.researchgate.net/profile/Susan_Crockford

[13] <https://beallslist.weebly.com>

[14] <http://scimagojr.com/journalsearch.php?q=5200153101&tip=sid&clean=0>

[15] <http://scimagojr.com/journalsearch.php?q=21537&tip=sid&clean=0>

[16] <https://climatefeedback.org/contact-us>

Emmanuel VINCENT,

docteur en océanographie et climatologie, fondateur de Climate Feedback.

*emvincent@climatefeedback.org

La part des sciences augmente

Au départ centrés autour de l'idée de vérifier la parole des responsables politiques, nous avons, aux « Décodeurs », progressivement fait évoluer nos pratiques face à la croissance de ce qu'on appelle désormais les « fake news ». Un terme à la mode qui n'a réellement de nouveau que la dimension inédite qu'a pris la diffusion des fausses informations sur Internet, et notamment sur les caisses de résonance que sont aujourd'hui les principaux réseaux sociaux. Si l'on peut objecter – avec raison – que le phénomène n'est pas si nouveau, son ampleur et ses conséquences potentielles appellent à questionner profondément le rôle des médias et la façon dont l'information scientifique est relayée, l'image et la crédibilité de ceux qui la produisent étant en jeu.

Aux Décodeurs, la réponse s'est articulée autour de deux éléments. Le premier est la place des sujets scientifiques dans la couverture de la rubrique (et notamment des « fact-checkings »), qui est en augmentation constante depuis trois ans. La politique reste le domaine le plus traité de la rubrique, mais les sujets scientifiques s'invitent désormais bien plus souvent – un comptage non exhaustif de fin 2017 fait apparaître que la part des articles purement scientifiques est grimpée d'environ 1 à 5 % entre 2014 et 2017. Un article publié récemment revenait par exemple sur l'erreur de certains médias ayant relayé une étude californienne sur les effets soi-disant bénéfiques de l'alcool sur la santé. Se contentant des déclarations de l'auteure principale de l'étude, ceux-ci n'ont pas vérifié l'état des connaissances actuelles sur le sujet qui contredit l'interprétation de cette étude. Les revues de la littérature

ne manquent pas, mais le temps et les connaissances nécessaires pour se repérer dans les publications scientifiques si, visiblement.

Le second changement tient dans le choix des informations traitées : celles-ci proviennent désormais de plus en plus des réseaux sociaux, où elles sont largement partagées, que de la classe politique. Une façon de recréer du lien et de fournir des réponses aux questions ou affirmations largement partagées, aussi fantasmées qu'elles puissent paraître parfois (à condition de ne pas tomber dans le piège de répondre à un micro-phénomène).

Le fait que les fausses informations se nourrissent de la défiance croissante envers tout ce qui est perçu comme institutionnel (et journalistes et scientifiques n'y échappent pas) nous conduit aussi à faire plus et mieux pour vulgariser la science – le fond des sujets –, mais aussi démystifier la façon dont elle est produite. À l'incitation de reconquête de la culture scientifique, on pourra rétorquer que le chemin paraît peut-être long. Mais les ingrédients nous sont connus, et la prise de conscience nécessaire de la profession n'est pas hors de portée.

Gary DAGORN,

data journaliste aux Décodeurs, *Le Monde.fr*

* dagorn@lemonde.fr

www.lemonde.fr/les-decodeurs

Au secours, je passe dans les médias !

Gros coup de stress : vous êtes sollicité(e) en tant que scientifique pour intervenir dans un média. Faut-il accepter ou refuser ? Comment vous préparer ? Que sera-t-il fait de vos propos ? Autant de questions légitimes auxquelles voici quelques réponses.

Des retombées bénéfiques

Première question importante : devez-vous accepter ? Dire oui, c'est s'exposer, être confronté(e) parfois à des « charlatans ». Mais si vous refusez, le journaliste fera appel à d'autres interlocuteurs, sûrement moins experts que vous, ou pas experts du tout. Certains scientifiques considèrent même que communiquer *via* les médias fait partie de leur mission de chercheur. Ainsi, le climatologue Jean Jouzel acceptait de participer à toutes les émissions – lorsqu'il avait le temps –, même lorsqu'il savait qu'il allait être confronté à des climatosceptiques notoires comme Claude Allègre.

D'autre part, ne sous-estimez pas les retombées bénéfiques de votre passage dans les médias pour vous, votre laboratoire et votre institution. Être cité(e) dans un article, ou présent(e) à une émission, c'est être lu(e) ou vu(e) par des centaines de milliers de personnes, parmi lesquelles des scientifiques d'autres disciplines, des industriels, des financeurs potentiels... Je connais ainsi un chercheur qui a été financé par L'Oréal suite à un documentaire.

Un message principal

Une fois que vous avez accepté, reste à se préparer. La pire erreur est d'aller dans les médias la fleur au fusil, en se disant qu'on se débrouillera vu qu'on connaît le sujet. Prenez le temps de vous poser quelques questions clés : quel message souhaitez-vous faire passer ? Est-il adapté au public de ce média ? Hiérarchisez vos idées, supprimez impitoyablement les détails et le superflu. Ne surestimez pas le niveau du public : on vise en général le niveau d'un élève de troisième pour la presse écrite et la radio, et d'un élève de sixième pour la télé car c'est un média familial.

Une fois que vous avez défini votre message, soignez la forme : repérez votre jargon, que vous remplacerez par des mots du quotidien. Cherchez des exemples parlants, éventuellement un ou deux chiffres clés (mais pas plus). Si possible, racontez une histoire, c'est ainsi que vous capterez votre auditoire. Testez vos analogies et vos exemples auprès de personnes représentatives du public que vous visez.

En presse écrite, plus vous serez clair(e), moins le journaliste risquera d'écrire des erreurs. Sachez qu'il n'a pas l'obligation de vous faire relire son texte – ni même vos citations –,



Alan Levine, CC BY 2.0.

mais n'hésitez pas à lui demander. Dans les médias audiovisuels, on ne garde parfois que quelques dizaines de secondes de votre interview. C'est pourquoi il faut vraiment faire passer votre message clé en quelques phrases courtes, et élaguer le reste.

Le plaisir de partager

Le jour J, pas de panique : vous avez une chance unique de partager votre passion avec le grand public, profitez-en ! L'interview n'est pas un examen avec le journaliste en guise de jury, ni un piège, c'est une discussion entre deux personnes qui ont le même but : parvenir à une information scientifique de qualité. Si vous êtes passionné(e) et enthousiaste, vous serez bien plus convaincant(e) que si vous êtes sur la défensive ! Oubliez vos collègues, ce n'est pas à eux que vous vous adressez, mais au public.

Si l'interview n'est pas totalement réussie, voyez-la comme une première expérience : même les très bons vulgarisateurs, les scientifiques les plus médiatiques, ont parfois été médiocres à leurs débuts. Vulgariser s'apprend.

Cécile MICHAUT,

docteure en chimie, journaliste scientifique et formatrice en vulgarisation (elle enseigne notamment aux chercheurs du CNRS avec la réalisatrice scientifique Audrey Mikaëlian). Elle a publié *Vulgarisation scientifique, mode d'emploi* (EDP Sciences, 2014) et fondé la société Science et partage (<https://www.scienceetpartage.fr>).

*michautc@wanadoo.fr

Un brevet biopirate : démêler le vrai du faux

Un organisme public de recherche, l'Institut de recherche pour le développement (IRD), s'est trouvé au centre d'une polémique très médiatisée à la suite du dépôt, pourtant conforme à la législation en vigueur à l'époque, d'une demande de brevet européen portant sur un principe actif nouveau, extrait d'une plante guyanaise (*Quassia Amara*), dont l'utilisation comme antipaludéen était connue depuis longtemps.

La Fondation France Libertés a estimé que l'IRD s'était appuyé sur des connaissances traditionnelles de communautés guyanaises pour déposer un brevet basé sur les propriétés d'une plante autochtone, sans reconnaître l'apport et les droits des populations ayant contribué au projet de recherche. La Fondation a déposé une opposition au brevet devant l'Office européen des brevets (OEB). Le 22 février dernier, elle émettait un communiqué de presse : « *Un brevet biopirate est maintenu par l'Office européen des brevets* », dénonçant « *une décision inacceptable [et] des pratiques de l'IRD aujourd'hui considérées par la loi comme une biopiraterie.* » L'accusation est grave à un mot près : « *aujourd'hui* ».

La Fondation a utilisé la visibilité de l'OEB en attaquant la validité de ce brevet, principalement pour cause de contrariété à l'ordre public et aux bonnes mœurs du fait d'un prétendu manquement à des règles de conduites édictées par le droit international. Il est patent que cette action était, sur ce point, vouée à l'échec, l'objection invoquée, même à la supposer recevable, n'entrant nullement dans le champ de compétences de l'OEB.

Nous soutenons que les questions portant sur la propriété ou les modalités d'exploitation d'une invention ne doivent pas affecter la validité d'un brevet.

Les faits

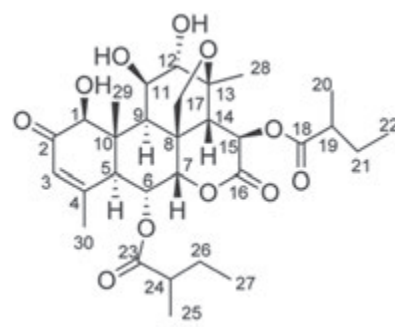
Lors d'une enquête menée par l'IRD en Guyane dès 2003, il est apparu que les feuilles de *Quassia Amara* étaient l'un des remèdes traditionnels antipaludiques. Cette utilisation avait cependant déjà été largement publiée auparavant.

Des résultats de travaux entrepris sur cette plante afin d'en vérifier l'activité ont ensuite été publiés. Ces articles ont confirmé son activité antipaludique et divulgué une molécule antipaludique qui en a été isolée : la SkD.

L'IRD a déposé (priorité 2009) et obtenu (mars 2015) un brevet européen (EP 2443126) portant notamment sur une nouvelle molécule, la SkE (voir figure), son application au traitement du paludisme et son procédé d'isolement à partir des feuilles de *Quassia Amara*.

L'opposition

L'opposition est basée sur plusieurs motifs : l'exploitation commerciale de l'invention est contraire à l'ordre public et aux bonnes mœurs selon l'article 53(a) de la Convention sur le brevet européen (CBE) ; l'invention n'est pas nouvelle ; elle n'implique pas une activité inventive et elle n'est pas suffisamment décrite.



La similikalactone E (SkE) est extraite des feuilles de *Quassia Amara* (photo : Pescoc, CC BY-SA 3.0).

Selon l'opposition, la contrariété du brevet aux bonnes mœurs tient au non-respect des normes de conduite édictées par le droit international en matière de consentement des communautés locales, de partage des avantages et de participation des détenteurs des savoirs traditionnels à la recherche. En matière d'ordre public, l'argument est que l'exploitation du brevet conduirait à dégrader les rapports de confiance entre les chercheurs et les communautés locales.

L'absence de nouveauté et d'activité inventive résulterait de l'existence des savoirs traditionnels et de publications antérieures au dépôt du brevet.

Dans sa réponse au mémoire d'opposition, l'IRD a notamment exposé qu'à la date de dépôt du brevet, aucune disposition légale ne l'obligeait à rechercher un consentement préalable informé (CPI). Selon le droit français, la *Quassia Amara* et les informations relatives à ses propriétés appartiennent au domaine public.

L'OEB a convoqué les parties à une audience (21 et 22 février 2018).

Dans une notification, l'OEB a indiqué sa position préliminaire selon laquelle il ne peut pas considérer que le brevet enfreint l'article 53(a) CBE, la question étant celle de savoir si la mise en œuvre de l'objet de l'invention serait contraire à l'ordre public – ce que l'utilisation comme médicament d'une molécule extraite d'une plante ne peut pas être – et non celle de savoir si l'exploitation du droit de brevet serait choquante (par exemple si les droits de tiers n'étaient pas respectés). L'OEB estime ainsi ne pas pouvoir statuer sur les questions d'appropriation abusive d'une invention (qui ne constituent pas des exceptions à la brevetabilité et sont de la compétence des tribunaux nationaux) et considère *a priori* que la demande est suffisamment décrite, se réservant d'examiner la nouveauté et l'activité inventive lors de l'audience.

À la suite de cette audience, l'OEB a indiqué que l'opposition avait été rejetée. Les raisons de la décision ne seront connues que lors de sa signification.

Discussion

En ce qui concerne la contrariété à l'ordre public et aux bonnes mœurs, la décision est logique car il est patent que l'IRD n'a enfreint aucune règle juridique étant donné que le Protocole de Nagoya n'est entré en vigueur en France qu'en 2016.

Même si l'IRD avait enfreint des règles juridiques telles que celles de ce protocole, l'application de l'article 53(a) ne pourrait pas conduire à une révocation du brevet car l'OEB n'est tout simplement pas le forum où ces questions peuvent être débattues, et il est essentiel, selon nous, que les questions telles que celles du consentement préalable informé ou de l'accès et partage des bénéfices soient totalement dissociées de la validité des brevets.

Depuis 2016, en application du Protocole de Nagoya, l'accès aux ressources génétiques et aux connaissances traditionnelles doit s'effectuer selon les règles législatives ou réglementaires applicables en matière d'accès et de partage juste et équitable des avantages, selon des conditions convenues d'un commun accord.

À noter que l'IRD a proposé de régler à l'amiable avec les parties intéressées les questions de partage juste et équitable des résultats de la recherche et des retombées économiques et financières découlant de l'exploitation du brevet.

Pour une analyse approfondie des problèmes posés par ce type de recherche, voir notamment Frédéric Thomas [1].

Il faut enfin noter que la décision de la Division d'opposition de l'OEB rejetant l'opposition est une décision de première instance susceptible d'appel au cours duquel tous les motifs d'opposition seraient réexaminés par la Chambre de recours.

[1] Thomas F., Patents and benefit sharing. What can we learn from the *Quassia amara* lawsuit? What is the problem?, in *The Commons, Plant Breeding and Agricultural Research: Challenges for Food security and Agrobiodiversity*, F. Girard, C. Frison (eds), Part I, Ch. 3, Routledge, Taylor & Francis Group, 2018, p. 61-73.

André BOURGOUIN,
docteur en chimie, conseil en propriété industrielle et mandataire européen, associé du cabinet Grosset-Fournier & Demachy.

*contact@grosset-demachy.com

33^e salon international de la chimie fine et spécialisée

Chemspec europe
The fine & speciality chemicals exhibition

Le premier événement d'approvisionnement et de réseautage du secteur

Quelque 400 exposants internationaux y présentent des solutions sur mesure et des substances spécifiques pour améliorer des solutions chimiques ou en développer de nouvelles.

Chimie fine et spécialisée pour différents secteurs :

- pharmacie • agrochimie • pétrochimie
- cosmétiques • adhésifs et produits d'étanchéité
- peinture et revêtements • polymères
- biotechnologies • colorants et teintures
- produits alimentaires • nettoyage industriel
- reprographie et imprimerie
- traitement de l'eau, etc.

Conférences et ateliers de pointe offrant des informations précieuses sur les projets R&D en cours !

- Conférence agrochimique
- Orientation professionnelle Chemspec
- Conférence pharmaceutique
- Conférence sur les services réglementaires
- Conférence de la RSC
- Startups innovantes

Koelnmesse
Cologne, Allemagne

20 - 21 JUIN 2018
www.chemspeceurope.com

Organisateurs : **MACBROOKS exhibitions**

Pourquoi la démocratie des crédules ?



d'appeler dans mon livre* les mille-feuilles argumentatifs, dont chaque élément peut être très fragile mais donne au tout une impression de solidité. Cette forme d'argumentation est aisée à trouver dans toutes les expressions du conspirationisme contemporain. Ainsi, si l'on prend l'exemple des attentats de *Charlie Hebdo*, quatre jours après ces attentats, il y avait plus de cent arguments disponibles pour défendre la théorie d'une interprétation « alternative » des faits !

Que ce soit pour les théories du complot, la diffusion de thèmes populistes ou encore la méfiance envers les vaccins – les Français déclarent par exemple aujourd'hui à plus de 40 % se méfier des vaccins alors qu'ils n'étaient que 10 % au début des années 2000 –, l'empire des croyances a su bénéficier à plein de la dérégulation du marché de l'information pour

Au début des années 2000, on espérait qu'Internet représenterait un nouvel âge pour les démocraties. Mais l'on n'avait pas imaginé que ce nouvel âge serait caractérisé par une forme de nouvelle vitalité de la crédulité. Que cette crédulité s'incarne dans les urnes pour des propositions populistes un peu partout ou qu'elle prenne la forme des théories du complot, de la défiance face à l'expertise de la science – notamment sur la question des vaccins par exemple – ou d'une méfiance forte vis-à-vis des médias traditionnels, elle est aujourd'hui une des données fortes du monde contemporain. Les théories du complot en particulier ont profité du phénomène de dérégulation du marché de l'information que représente Internet. En effet, si elles n'ont pas attendu l'apparition du web pour exister, elles étaient auparavant souvent confinées dans des espaces de radicalité. Cette dérégulation leur a permis d'essaimer dans l'espace public, d'autant que leurs défenseurs sont souvent plus motivés que les citoyens moyens à faire valoir leur point de vue. Cette asymétrie de motivation est déterminante pour comprendre cette diffusion de la crédulité. Toutes ces études soulignent qu'Internet est une drôle de démocratie : certains y votent mille fois, tandis que d'autres jamais. Or les croyants et les militants « votent » beaucoup.

cette ultime raison qu'elle a tendance à favoriser la démagogie cognitive. Il se trouve que certaines idées fausses dominent, perdurent et ont parfois plus de succès que des idées plus raisonnables et équilibrées, parce qu'elles capitaliseront sur des processus intellectuels douteux mais attractifs pour l'esprit. C'est le cas notamment du biais de confirmation qui nous fait chercher des éléments cognitifs confirmant la représentation que nous avons du monde plutôt que des éléments la mettant en péril et dont les travaux des sciences sociales computationnelles ont montré qu'il était largement amplifié par les bulles de filtrage des réseaux sociaux. La démocratie des crédules représente l'un des grands défis de notre temps et les solutions ne sont pas simples à trouver. Les aspects mentionnés dessinent en creux des pistes possibles, mais chacune dans le fond renvoie à une idée générale et simple : il est peut-être temps de réhabiliter la rationalité comme fondement de toute démocratie.

*Bronner G., *La démocratie des crédules*, Puf, 2013.

Par ailleurs, le marché de l'information tel qu'il s'est constitué est caractérisé par la possibilité pour tous de verser une information dans l'espace public. Cette situation a beaucoup accru la pression concurrentielle sur ce marché. Mécaniquement, cette pression a augmenté la vitesse de diffusion des informations non sélectionnées et ceci est favorable à la vitalité des croyances. La crédulité contemporaine a su par ailleurs maximiser les possibilités offertes par les nouvelles technologies de l'information pour augmenter leur audience, en permettant notamment d'agrèger les différents arguments venant en renfort des théories les plus loufoques. Ce que j'ai proposé

Gérald BRONNER,
professeur de sociologie à l'Université Paris-Diderot, membre de l'Académie des technologies et de l'Académie nationale de médecine.

*gerald.bronner@univ-paris-diderot.fr

HA15, une nouvelle molécule qui pousse les cellules cancéreuses au suicide

Du diabète au mélanome

Résumé Le traitement du mélanome a considérablement progressé au cours de la dernière décennie, avec le développement de thérapies ciblées et d'immunothérapies pour réactiver l'immunité antitumorale. Malheureusement, plus de 50 % des patients sont actuellement en échec thérapeutique, notamment à cause de l'apparition de résistances aux traitements. L'identification de nouveaux agents thérapeutiques ayant un mode d'action original est d'un très grand intérêt pour contourner ces phénomènes de résistance. En s'inspirant de la structure d'un principe actif anti-diabétique, de nouvelles molécules actives contre les cellules de mélanome humain ont été identifiées. HA15, le représentant de cette nouvelle classe, agit en augmentant l'état de stress inhérent des cellules cancéreuses pour les pousser au suicide. Les cellules saines, qui supportent ce stress, ne sont pas affectées. HA15 est actif *in vitro* et *in vivo* sur des mélanomes sensibles et résistants, ainsi que sur des cellules d'autres cancers. Il constitue un prototype intéressant pour des applications thérapeutiques chez l'homme.

Mots-clés Chimie médicinale, chemobiologie, drug design, synthèse organique, mélanome, mécanisme d'action.

Abstract HA15, a new molecule which pushes cancer cells to suicide: from diabetes to melanoma

The treatment of melanoma has considerably advanced over the last decade, with the development of targeted therapies and immunotherapies to reactivate antitumor immune response. Unfortunately, more than 50% of patients are currently undergoing treatment failure, particularly due to the development of resistance to developed treatments. The identification of new therapeutic agents, particularly using novel modes of action, is highly desirable to circumvent these resistance phenomena. Based on the structure of an old antidiabetic drug, new active molecules against human melanoma cells have been identified. HA15, the lead compound of this new class, acts by increasing the inherent stress of cancer cells leading them to suicide. Healthy cells, which manage this stress, are not affected. The efficacy of HA15 *in vitro* and *in vivo* by eradicating both sensitive and resistant melanoma cells has been demonstrated. HA15 represents a prototype which could be applied for treatment of patients with metastatic melanoma.

Keywords Medicinal chemistry, chemical biology, drug design, organic synthesis, melanoma, mode of action.

Le mélanome

Le mélanome est la forme la plus agressive du cancer de la peau, qui provient de la mutation maligne des mélanocytes. Ces cellules, localisées principalement dans l'épiderme cutané, les follicules pileux et les yeux, y produisent la mélanine, qui est responsable de leur pigmentation. Au niveau de la peau, les mélanocytes sont situés dans la couche basale de l'épiderme, à l'interface avec le derme (figure 1) [1]. Suite à une exposition aux rayons solaires, la mélanine produite joue un rôle protecteur pour notre corps en filtrant les radiations ultraviolettes (UV) et en limitant les dommages et mutations associés, provoquant le bronzage de notre peau. Cependant, chez les mélanocytes malins, des mutations sont survenues dans les gènes de régulation de croissance, qui entraînent leur prolifération continue et anarchique.

Bien que représentant moins de 5 % des cancers de la peau [2], le mélanome est responsable de 80 % des décès chez les personnes concernées [1b]. Dans les pays développés, le mélanome apparaît avec une incidence et une mortalité respectives de 10,2 et 2,0 pour 100 000 personnes chez les hommes tandis qu'une incidence et une mortalité plus faibles sont observées chez les femmes (9,3 et 1,2 pour 100 000 habitants, respectivement). De façon marquante, la population caucasienne est la plus touchée par le mélanome et son incidence atteint près de 60 cas pour 100 000 habitants en Nouvelle-Zélande et

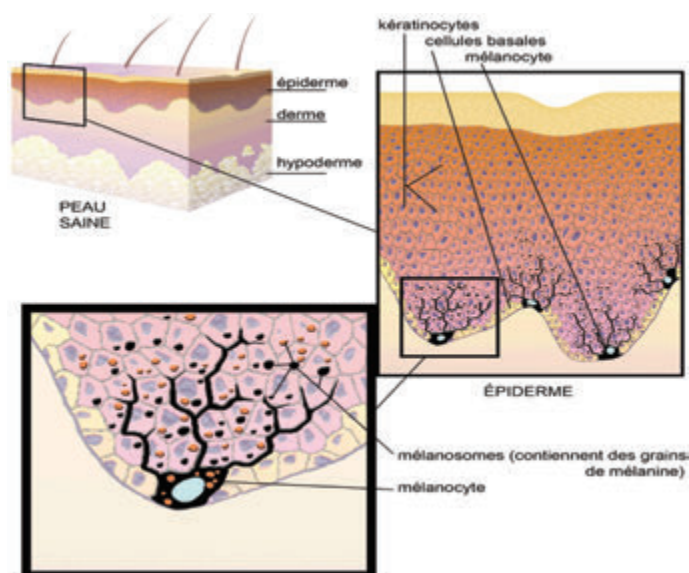


Figure 1 - Le derme et les mélanocytes.

en Australie [3]. Les facteurs génétiques de cette maladie sont faibles, avec seulement 5 à 10 % des patients présentant des antécédents familiaux de mélanome [4], et le principal facteur de risque est la brûlure solaire, en particulier durant l'enfance. Au contraire, une exposition solaire régulière et modérée

Lexique

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

B-Raf (« B-rapidly accelerated fibrosarcoma ») : constituant majeur de la voie de signalisation MAPK, dont la mutation est en grande partie responsable de la survenue de mélanomes.

CTLA-4 (« cytotoxic T-lymphocyte-associated protein 4 ») : récepteur membranaire dont l'activation atténue la réponse immunitaire.

GRP78 (« 78-kDa glucose-regulated protein ») : enzyme chaperonne essentielle du réticulum endoplasmique qui gère le contrôle qualité des protéines produites. En cas d'accumulation de protéines non repliées, elle active la « réponse aux protéines non repliées » (ou UPR : « unfolded protein response »).

MAPK (« mitogen-activated protein kinase ») : voie de signalisation responsable de la prolifération cellulaire en réponse à différents stimuli.

PD-1 (« programmed cell death protein 1 ») : récepteur membranaire dont l'activation atténue la réponse immunitaire, notamment pour éviter les réactions autoimmunes.

PPAR γ (« peroxisome proliferator-activated receptor γ ») : récepteur présent dans le noyau des cellules agissant comme facteur de transcription des gènes cibles impliqués notamment dans le métabolisme et l'adipogenèse.

d'une peau susceptible de bronzer a un certain effet protecteur [5]. Ainsi, bien qu'il puisse apparaître partout, le mélanome aura plus tendance à se former sur des parties du corps d'ordinaire couvertes, mais exposées occasionnellement lors de bains de soleil, comme le torse et les jambes. La couleur de la peau joue également un rôle déterminant : les personnes à peau claire présenteront un risque sensiblement augmenté, plus que doublé chez les roux [6], alors qu'il sera dix fois moins important chez les personnes de couleur de peau non blanche [7].

La progression du mélanome cutané est caractérisée par une phase initiale de croissance radiale, suivie d'une phase de développement vertical au travers du derme. Le mélanome précoce est hautement localisé et peut être traité par chirurgie, éventuellement suivie de radiothérapie et/ou chimiothérapie adjuvantes. Dans ce cas, le pronostic vital des patients est positif, avec un taux de survie à vingt ans de 75 % si l'épaisseur de la tumeur est inférieure à 2 mm, et de 90 % lorsque celle-ci est inférieure à 1 mm [3]. À l'inverse, une fois que les cellules de mélanome atteignent la circulation sanguine, elles se propagent rapidement vers d'autres organes et présentent un haut risque d'invasion à l'origine de l'apparition de métastases. Au stade métastatique, la maladie est difficile à traiter et le pronostic des patients est alors extrêmement négatif [1a], avec des taux de survie à cinq ans variant de 5 à 19 % [1b-c, 8].

Jusque dans les années 2000, les mutations associées à la survenue d'un cancer de type mélanome étaient encore mal connues. De fait, seuls des traitements de chimiothérapie classique à base d'agents cytotoxiques non sélectifs étaient proposés aux patients atteints de mélanome métastatique (figure 2). Parmi eux, le plus utilisé a été l'agent alkylant dacarbazine, qui affecte la synthèse et la réplication de l'ADN. Les dommages produits conduisent à la mort de la cellule, et ralentissent ainsi la progression tumorale. Cependant, ce traitement était à l'origine de graves effets secondaires (principalement anorexie, nausées, vomissements et anémie), et était globalement inefficace puisque le taux de réponse des patients variait de 5 à 20 %, sans amélioration de l'espérance de vie des patients [9].

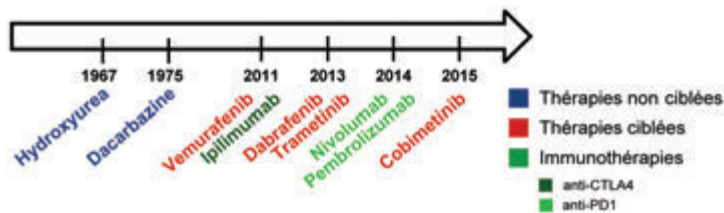


Figure 2 - Chronologie des traitements utilisés contre le mélanome métastatique.

Le développement de thérapies efficaces a été rendu possible par la compréhension des mécanismes de dérégulation des voies de signalisation du mélanome. Notamment, la découverte en 2002 de l'implication des MAPK* [10], mutées dans plus de 80 % des mélanomes cutanés, a révolutionné la compréhension de cette maladie. Ces mutations sont responsables de son activation constitutive et *in fine* d'une prolifération cellulaire incontrôlée. En particulier, l'un des constituants de la voie MAPK, la protéine B-Raf*, est muté dans environ 60 % des cas [11]. De fait, des équipes de chercheurs ont développé des inhibiteurs spécifiques de ces enzymes, ce qui a mené à la découverte puis à la commercialisation du vemurafenib (Zelboraf®, Roche, 2011), dabrafenib (Tafinlar®, GSK, 2013) et encorafenib (Novartis, en essais cliniques de phase III) pour les inhibiteurs de B-Raf, et du trametinib (GSK, 2013) et cobimetinib (Roche, 2015) pour les inhibiteurs de MEK, une autre enzyme de la voie MAPK (figure 3).

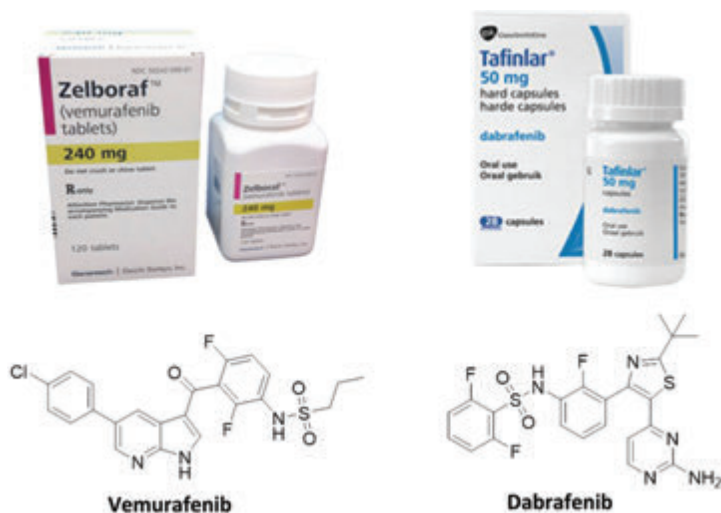


Figure 3 - Médicaments et principes actifs de thérapie ciblée disponibles sur le marché.

Ces molécules, malgré des effets secondaires non négligeables comme l'apparition de lésions cutanées, ont suscité de profonds espoirs d'amélioration des thérapies alors proposées. En effet, leur taux de réponse est élevé (entre 80 et 90 %) [12] et ils engendrent une régression tumorale rapide tout en augmentant de manière significative la durée de vie des patients. Cependant, comme nous en discuterons plus tard, la plupart de ces patients développent une résistance rapide aux thérapies ciblées.

En parallèle de l'essor de ces traitements par des molécules ciblées, un nouveau concept thérapeutique a émergé à la fin des années 1990. Il consiste à stimuler le système immunitaire pour aider le corps à lutter contre plusieurs maladies, dont le SIDA et le cancer [13]. Cette découverte est liée à l'étude et la caractérisation des cytokines, les messagers/médiateurs cellulaires responsables d'un grand nombre de réponses biologiques, dont le principal est l'immunité. Ces immunothérapies agissent grâce à des anticorps qui vont cibler des récepteurs

membranaires comme CTLA-4* et PD-1*, qui permettent aux cellules cancéreuses d'être invisibles vis-à-vis du système immunitaire. L'inhibition de ces protéines permet alors de renforcer l'efficacité du système immunitaire du patient, et d'atténuer la croissance tumorale [14].

Cette nouvelle approche immunologique a révolutionné la prise en charge des patients atteints de mélanome, notamment ceux qui ne présentent pas de mutations de B-Raf, pour lesquels les inhibiteurs de la voie MAPK sont inactifs. Les taux de réponse des immunothérapies dans le traitement du mélanome sont modérés (15-30 %), par rapport aux inhibiteurs de la voie MAPK, mais la réponse paraît plus durable, avec une survie globale à un an de 75 % [15]. Cependant, les effets secondaires liés à l'utilisation des immunothérapies sont encore plus drastiques que les thérapies ciblées et comprennent notamment des symptômes fiévreux, douleurs musculaires et articulaires, fatigue, nausées. De plus, le coût économique considérable de la plupart de ces traitements est un problème majeur pour les services de santé.

En dépit des efforts considérables déployés pour guérir ou limiter la progression du mélanome, la lutte contre l'apparition de résistances est certainement le plus grand défi pour les traitements futurs. En effet, les résistances sont des phénomènes multifactoriels complexes, qui dépendent notamment du type de thérapie administrée au patient. Les résistances aux agents de chimiothérapie ciblant l'ADN sont connues depuis longtemps et largement documentées [16]. Les thérapies ciblées de la voie MAPK sont particulièrement sujettes à l'apparition de résistances. En effet, après une phase initiale de forte régression qui montre des résultats spectaculaires avec une disparition quasi-totale des tumeurs après seulement quelques semaines de traitement, la plupart des patients – sinon tous – rechutent au bout de quelques mois [9c, 17]. De plus, ces cancers devenus résistants au cours du traitement sont plus agressifs et progressent plus rapidement que les cancers initiaux [18]. Les principales causes de résistances sont l'augmentation du nombre de copies de B-Raf pour compenser de hautes doses de vemurafenib [19] ou l'emprunt d'autres voies enzymatiques que MAPK pour permettre la prolifération cellulaire de manière alternative [20]. De manière analogue, les cellules cancéreuses sont capables de surexprimer le ligand des récepteurs PD-1 afin de compenser son inhibition par les immunothérapies [15].

Ainsi, en parallèle ou en combinaison avec les thérapies actuelles, la recherche et le développement de nouveaux principes actifs est primordial pour pallier les problèmes de résistance intrinsèques (c'est-à-dire augmenter les taux de réponse) et/ou restaurer la sensibilité des patients

à leur niveau précédant l'apparition de résistances. La découverte de traitements dénués de résistances, ou du moins présentant une réponse très durable, reste cependant l'idéal. Dans ce contexte, nous avons initié un projet de recherche visant à développer de nouvelles petites molécules pour contrecarrer les phénomènes de résistance *via* de nouveaux mécanismes d'action.

Découverte d'une nouvelle famille de molécules anti-mélanome aux pouvoirs surprenants

Le point de départ de notre travail s'est basé sur la découverte qu'une molécule utilisée dans le traitement du diabète de type 2, la troglitazone, induisait une mort massive des cellules de mélanome par apoptose [21]. Ce principe actif est pourtant principalement connu pour augmenter la sensibilité à l'insuline et réguler l'homéostasie du glucose *via* l'activation d'un récepteur nucléaire nommé PPAR γ *. Nous avons montré ensuite que les effets antiprolifératifs de la troglitazone étaient indépendants des effets d'activation du récepteur PPAR γ , et par conséquent que les propriétés proapoptotiques et antidiabétiques pouvaient être dissociées (figure 4). De ces résultats préliminaires, nous avons démarré un programme de chimie médicinale visant à modifier la structure de la troglitazone, pour supprimer l'activation de PPAR γ antidiabétique et obtenir une sélectivité totale envers l'apoptose des cellules néoplasiques [22].

Nous avons adopté une approche par fragments pour déceler le pharmacophore responsable de la mort des cellules de mélanome. Dans ce but, nous avons synthétisé différentes parties de la molécule de troglitazone, et successivement testé l'activité de ces fragments sur l'activation de PPAR γ et sur l'apoptose des cellules de mélanome. Grâce à des relations de structure-activité itératives, nous avons pu montrer que la partie thiazolidinedione (en vert) de la troglitazone était nécessaire à l'activité antiproliférative, tandis que la présence de la partie (1-méthylcyclohexyl)méthoxyle (en rouge) fournissait plutôt l'affinité envers les récepteurs PPAR γ . Nous avons ensuite modifié la partie thiazolidinedione dans le but d'augmenter l'efficacité anticancéreuse, notamment en remplaçant certains groupements chimiques par des fonctions bioisotères. De manière très intéressante, nous avons alors montré que la partie thiazolidinedione pouvait être avantageusement remplacée par un noyau 2-aminothiazole, et qu'un lien direct entre les cycles aromatiques, sans le groupement méthylène, était bénéfique. Ceci a mené à l'identification de la structure N-(4-(3-aminophényl)-thiazol-2-yl)acétamide comme nouvelle structure de base (ou « hit ») active contre les cellules

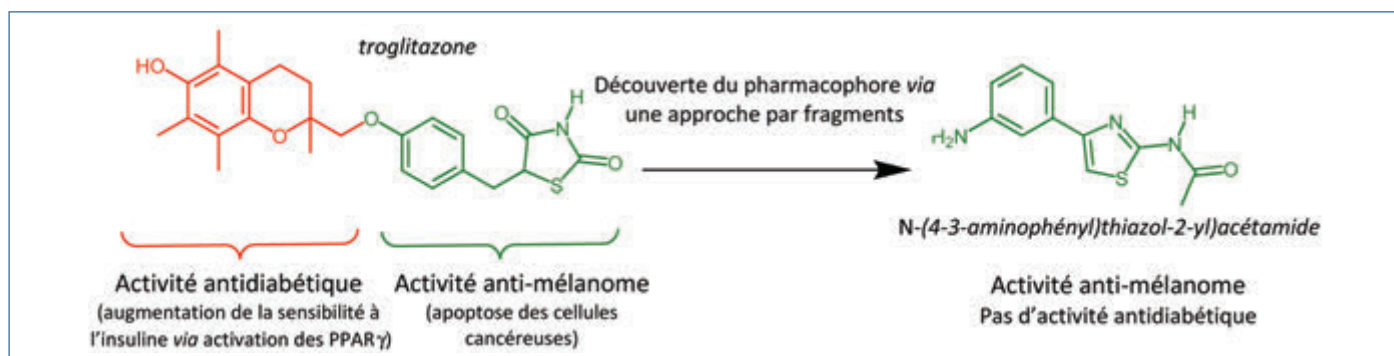


Figure 4 - Découverte d'une nouvelle structure de base *via* une approche par fragments. Dissociation des activités antidiabétique (activation des récepteurs PPAR γ) et anti-mélanome (apoptose des cellules cancéreuses) par identification des pharmacophores respectifs puis modification de la structure moléculaire.

de mélanome, et dénuée de toute activation des récepteurs PPAR γ .

Une phase d'amélioration de cette structure de base (ou « hit-to-lead ») a alors débuté. Plusieurs séries d'analogues ont été synthétisées dans le but d'explorer différentes variations autour de la structure. Si la modification de la structure même du *N*-(4-(3-aminophényl)-thiazol-2-yl)acétamide s'est avérée peu convaincante, le branchement de différents groupements au niveau de l'atome d'azote de l'aniline a montré des résultats très intéressants, notamment en plaçant un groupement benzène sulfonyle (figure 5). Puis l'étude de la substitution de ce nouveau noyau phényle a ensuite mis en lumière une relation de structure-activité très claire : à savoir un gain d'activité très fort lorsque le noyau phényle est substitué en para par des groupements hydrophobes encombrants, tels qu'un atome d'iode ou une chaîne hydrocarbonée [22-23]. Des activités cellulaires submicromolaires ont alors été obtenues, et un premier composé « tête de série » (ou « lead ») a été défini : PB615 portant une chaîne octyne (figure 5). Ce composé présente par ailleurs des propriétés pharmacologiques favorables qui ont pu mener à son étude *in vivo* chez la souris xénotransplantée avec des cellules de mélanome humain. Le composé a alors montré un ralentissement de la croissance tumorale très conséquent. Cependant, la présence d'une longue chaîne carbonée accentue le caractère hydrophobe et diminue la solubilité aqueuse des composés. Pour PB615, ce paramètre est un inconvénient qui a largement limité son étude et son application dans beaucoup de tests bioanalytiques.

La structure du composé PB615 a alors été revisitée et de nouveaux analogues ont été synthétisés pour pallier ce problème. Un bon compromis entre l'activité et la solubilité a finalement été trouvé avec l'introduction du groupement diéthylaminonaphtyle, que porte la molécule HA15. De plus, l'autofluorescence de ce composé s'est avérée très utile à des fins bioanalytiques, telles que le suivi du composé à l'intérieur de la cellule en microscopie de fluorescence ou la réalisation de tests d'affinités *via* des expériences de FRET.

La molécule HA15, bien que moins active que PB615 *in vitro*, a montré un profil pharmacologique qui respectait notre cahier des charges en termes de solubilité aqueuse, de distribution et de stabilité en milieu biologique. HA15 a également montré une efficacité tout aussi prometteuse que PB615 sur des souris xénotransplantées de mélanome humain, avec une inhibition de

croissance de la masse tumorale d'environ 80 % [24]. De plus, HA15 présente une forte efficacité sur différentes lignées de cellules de mélanome, sensibles ou résistantes, et possédant différents statuts mutationnels. Ainsi, le composé HA15 a relevé le défi de la résistance aux inhibiteurs de B-Raf, face à laquelle les patients sont aujourd'hui en impasse thérapeutique.

Un des paramètres les plus importants à la base de la recherche en cancérologie est la sélectivité des agents chimiothérapeutiques envers les cellules cancéreuses. En effet, tout principe actif anticancéreux est un poison qui doit être toxique pour les cellules cancéreuses, mais (idéalement) inoffensif pour les cellules saines. Une des difficultés majeures en cancérologie réside donc dans le fait d'atteindre des niveaux de sélectivité très hauts, ce qui se traduit par une limitation des effets secondaires dans l'organisme. Il s'avère que HA15 affiche une très bonne sélectivité *in vitro* envers les mélanocytes sains et les kératinocytes – les cellules les plus proches morphologiquement des cellules de mélanome. De plus, aucun signe majeur de toxicité aiguë n'a été repéré chez la souris (comme par exemple la perte d'appétit ou de poids, des tremblements ou un comportement anormal des animaux). De même, ces composés n'ont révélé aucune toxicité hépatique (absence d'hépatomégalie et de modification des transaminases hépatiques).

Par ailleurs, HA15 s'est avéré actif non seulement sur différentes cellules de mélanome, mais également sur des cellules cancéreuses provenant d'autres organes comme le sein, la prostate, le colon, le pancréas ou le cerveau. Ceci nous a mené à étudier le mécanisme d'action de cette nouvelle famille de composés afin de comprendre l'origine de leur activité et de leur sélectivité envers les cellules cancéreuses.

Recherche du mécanisme d'action

Des études par microscopie électronique et de fluorescence, d'analyses transcriptomiques et de génomiques ont montré la localisation préférentielle de HA15 dans le réticulum endoplasmique, ainsi qu'une signature caractéristique d'un phénomène dénommé stress du réticulum endoplasmique. Par la suite, pour identifier la cible moléculaire de cette molécule, des expériences de colocalisation, de protéomique à l'aide de sondes d'affinité suivies par de la spectrométrie de masse,

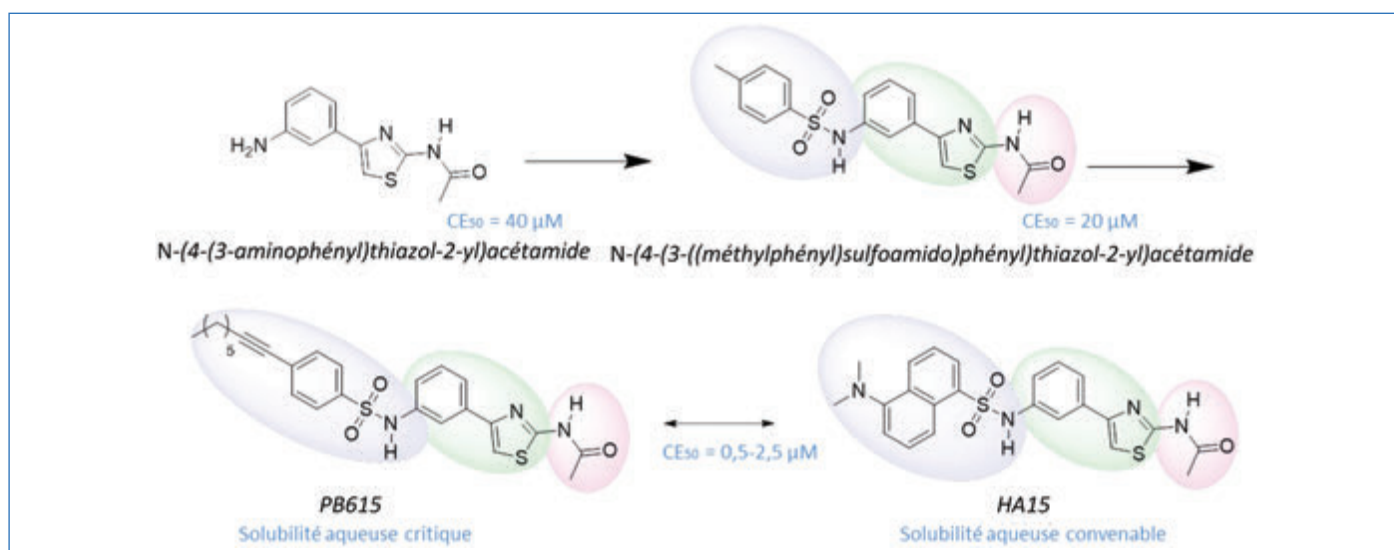


Figure 5 - Création et relations de structure-activité de la molécule HA15.

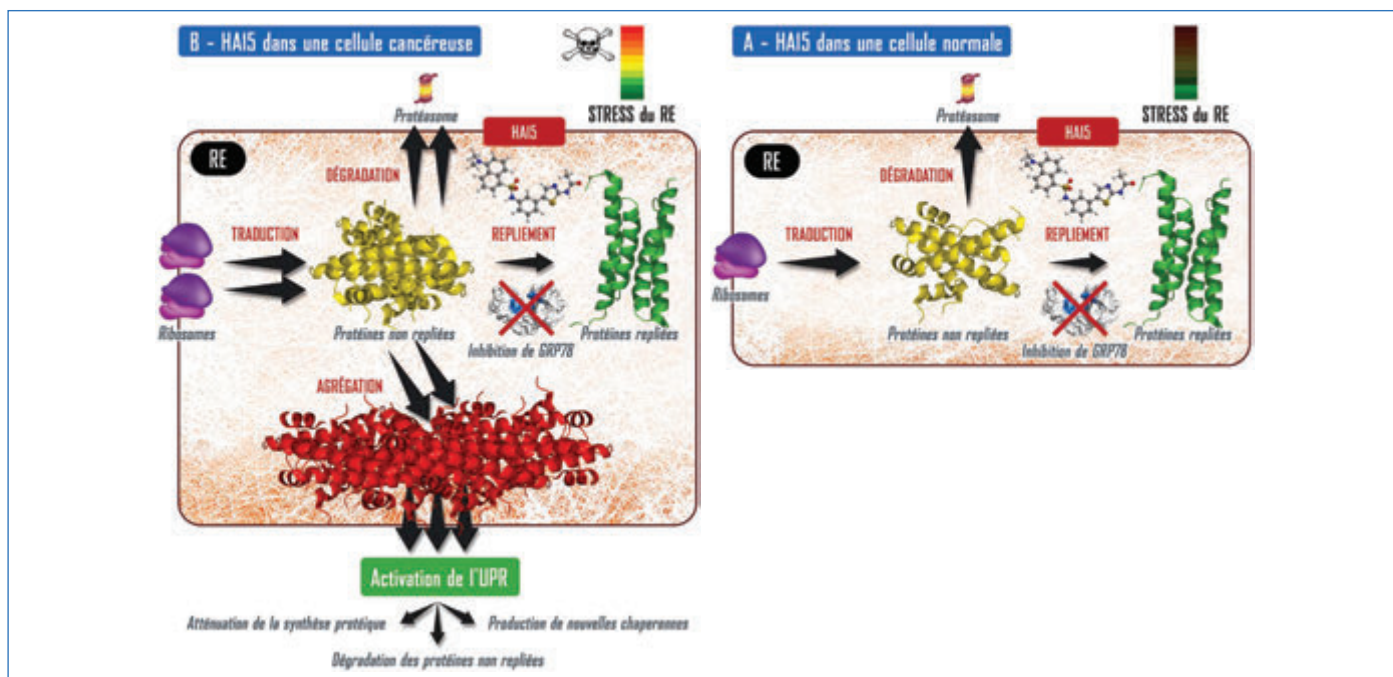


Figure 6 - Action de HA15 dans les cellules saines et cancéreuses. A) La cellule saine touchée par HA15 est privée d'une partie de sa capacité de repliement ; elle devient légèrement stressée mais ce stress est soutenable : elle survit. B) La cellule cancéreuse touchée par HA15 est privée de son indispensable capacité de repliement ; elle atteint des niveaux de stress insoutenables que l'UPR ne peut plus compenser : elle se suicide.

de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont identifié la protéine GRP78* comme cible spécifique de notre molécule dans les cellules de mélanome [24].

Le réticulum endoplasmique

Le réticulum endoplasmique (RE) est l'organite des cellules eucaryotes qui synthétise les protéines. Cette « usine à protéines » de la cellule est le lieu d'assemblage des acides aminés en chaînes protéiques suivant l'information venue du noyau. Le procédé de fabrication comporte plusieurs étapes : 1) la synthèse de la structure primaire d'acides aminés par les ribosomes par traduction des ARN messagers ; 2) la synthèse de la structure secondaire par repliement de la structure primaire grâce à des protéines chaperonnes ; et 3) le transport des protéines vers l'appareil de Golgi où sont opérées des finalisations telles que le clivage de précurseurs, des glycosylations, des sulfatations ou des phosphorylations.

En outre, le RE possède un système de « contrôle qualité », qui permet de réparer les défauts de fabrication (notamment des anomalies au niveau de la structure secondaire : mauvais repliement ou absence de repliement) avant de mettre en circulation les protéines. Si les anomalies ne sont pas réparables, les protéines sont éliminées par le protéasome.

Cependant, plusieurs facteurs peuvent déstabiliser l'équilibre au sein du RE et conduire à l'accumulation de protéines mal repliées, tels qu'une privation de glucose, des variations des conditions redox au sein du RE ou une mauvaise régulation de la concentration en calcium. Cette accumulation de protéines mal repliées, appelée stress du réticulum endoplasmique, est toxique pour la cellule à fortes concentrations.

La réponse aux protéines non repliées

De forts niveaux de stress du RE entraînent le déclenchement d'un mécanisme de protection cellulaire dénommé « réponse aux protéines non repliées » (ou « unfolded protein response », UPR), qui vise à éliminer l'excédent de protéines malformées. Le système UPR est orchestré par une enzyme pivot : GRP78,

qui est à la fois une chaperonne et aide au repliement des protéines, et joue d'autre part le rôle de senseur en déclenchant l'UPR (figure 6). La réponse UPR s'organise en trois axes : 1) l'atténuation de la translation protéique afin de ralentir la production de protéines ; 2) le recrutement de nouvelles chaperonnes pour soutenir l'effort de travail de repliement et décroître le stock de protéines non repliées ; et 3) l'évacuation des déchets pour leur destruction par le protéasome. Deux issues sont alors possibles pour la cellule stressée : soit l'activation de l'UPR parvient à résoudre le stress (c'est-à-dire à éliminer l'excédent toxique de protéines malformées) en un laps de temps raisonnable et la cellule retrouve son fonctionnement normal, soit le stress est trop prononcé ou prolongé et ne peut pas être résolu : la cellule se « suicide » alors en entrant en apoptose.

Stress du réticulum endoplasmique et cancer

Dans les cellules cancéreuses, la synthèse protéique est suractivée pour soutenir le rythme de croissance et de division cellulaire intense à l'origine de la prolifération cellulaire. Cette suractivation et cette rapidité de synthèse protéique entraînent une augmentation de la probabilité et du nombre d'anomalies de repliement. Si la production de protéines malformées dépasse la capacité du système « contrôle qualité » à les traiter, il résulte une accumulation de ces dernières au sein du RE : la cellule est stressée. En quelque sorte, les cellules cancéreuses deviennent « dépendantes » des protéines chaperonnes telles que GRP78. Ces protéines chaperonnes ont donc naturellement été identifiées comme cibles thérapeutiques dans le traitement du cancer [25].

Nos études ont montré que la cible de HA15 est précisément l'enzyme GRP78. Ainsi, HA15 augmente le niveau de stress des cellules en inhibant sa capacité globale de repliement et en provoquant l'accumulation de protéines mal repliées. Les cellules saines, de base peu stressées, sont capables de soutenir le stress induit par HA15, mais les cellules cancéreuses, stressées de manière inhérente, ne sont pas en mesure de soutenir

de stress supplémentaire et se mettent en apoptose. En quelque sorte, on pousse les cellules cancéreuses (stressées par nature) au « burn-out » puis au suicide (figure 6).

Il y a un intérêt certain à utiliser des molécules inductrices de stress car leur utilisation ne se limite pas au mélanome, et cette stratégie peut être appliquée *a priori* à n'importe quelle cellule cancéreuse. Ainsi, nous avons montré que HA15 est actif *in vitro* sur plusieurs autres cancers. Par ailleurs, le principal défi actuel est de contrer les phénomènes de résistance (et éviter l'apparition de nouvelles). Or, lors d'expériences de stimulation répétées *in vitro*, nous n'avons pas observé de résistance au composé HA15 alors que dans les mêmes conditions, l'inhibiteur de B-Raf standard vemurafenib induit des résistances au bout de trois mois.

Les raisons de cette absence de résistance restent à étudier. Intuitivement, il n'est pas déraisonnable de penser que les systèmes vivants tendent toujours à s'opposer aux contraintes auxquelles ils sont soumis. De fait, une pression très forte et très localisée telle que l'inhibition nanomolaire d'une enzyme spécifique possédant un statut mutationnel particulier (comme c'est le cas du vemurafenib sur B-Raf V600E) entraîne une forte résistance de ce système pour se dégager de la contrainte imposée. *A contrario*, le dérèglement progressif d'un système impliquant de multiples acteurs protéiques touchant à la survie de la cellule comme l'UPR inflige peut-être une pression moins intense et moins directe mais une gêne plus généralisée, que la cellule aura plus de mal à contrer *via* les mécanismes de résistance classiques des thérapies ciblées comme la surexpression de la protéine visée ou la mutation de celle-ci. Dans ce sens, certains inhibiteurs sont peut-être victimes de leur trop grande efficacité et sélectivité. Une action moins intense mais plus globale et plus généralisée visant à gêner la cellule cancéreuse simultanément à différents niveaux, plutôt que bloquer de manière très efficace une seule voie, pourrait contribuer à surmonter les phénomènes de résistance.

Vers un candidat clinique

Malgré l'essor des thérapies ciblées ces dernières années, la plupart des patients atteints de mélanome métastatique – mais aussi de nombreux autres cancers – restent en échec thérapeutique, notamment à cause des phénomènes de résistance à des principes actifs, pourtant initialement très efficaces. Dans ce contexte, nous avons recherché de nouvelles molécules actives, possédant un mécanisme d'action original, et qui permettent de contourner ces phénomènes de résistance. Un aspect original de notre démarche a été de s'appuyer sur l'ancien antidiabétique troglitazone comme point de départ de notre étude, suite à la découverte de propriétés anti-mélanome de ce dernier. En effet, alors que la stratégie classique est de construire un principe actif à partir d'une structure de base (un « hit ») selon un processus dénommé « hit-to-lead », nous avons en quelque sorte fait l'inverse, et identifié un hit en « déconstruisant » un principe actif préconisé pour une autre application, avant de reconstruire une nouvelle molécule active à partir de ce hit.

Le « repositionnement » de principes actifs (c'est-à-dire l'utilisation d'un ancien principe actif pour une application nouvelle) ou la synthèse d'analogues de familles de molécules connues sont des pratiques courantes qui ont fait leurs preuves. Mais afin de créer de nouvelles familles de molécules, de nouveaux pharmacophores sont nécessaires, et donc de nouveaux hits sont requis. Au travers de cette étude, nous

avons montré comment la modification de la structure moléculaire d'un principe actif préexistant pouvait être une source d'inspiration pour la conception de nouveaux pharmacophores, et l'obtention de nouveaux composés actifs sur d'autres pathologies.

Le HA15 est actuellement commercialisé par treize entreprises* à des fins de recherche, et plus particulièrement pour étudier et déchiffrer les mécanismes de stress au niveau du réticulum endoplasmique dans différentes pathologies. La prochaine étape est de développer, en partenariat avec un industriel, un candidat médicament basé sur le prototype HA15 pour un traitement en seconde ligne dans le mélanome métastatique. D'autres pathologies dites « de niche » sont également à l'étude.

* Abachemscene, AbovChem, Ark Pharm, Arspichem, ATK Chemical, Atomax Chemicals, AURUM Pharmatech, Chemieliva Pharmaceutical, ChemShuttle, eNovation Chemicals, Haoyuan Chemexpress et Medchemexpress.

[1] a) Cassileth P.A., Hyman G.A., Treatment of malignant melanoma with hydroxyurea, *Cancer Res.*, **1967**, 27, p. 1843 ; b) Gray-Schopfer V., Wellbrock C., Marais R., Melanoma biology and new targeted therapy, *Nature*, **2007**, 445, p. 851 ; c) Uong A., Zon L.J., Melanocytes in development and cancer, *J. Cell. Physiol.*, **2010**, 222, p. 38.

[2] Pflugfelder A. et al., Malignant melanoma S3-guideline "Diagnosis, Therapy and Follow-up of Melanoma", *J. Dtsch Dermatol. Ges.*, **2013**, 11, p. 563.

[3] a) Balch C.M. et al., Final version of 2009 AJCC melanoma staging and classification, *J. Clin. Oncol.*, **2009**, 27, p. 6199 ; b) Narayanan D.L., Saladi R.N., Fox J.L., Ultraviolet radiation and skin cancer, *Inter. J. Dermatol.*, **2010**, 49, p. 978.

[4] a) Hanahan D., Weinberg R.A., The hallmarks of cancer, *Cell*, **2000**, 100, p. 57 ; b) Hanahan D., Weinberg R.A., Hallmarks of cancer: the next generation, *Cell*, **2011**, 144, p. 646.

[5] Lee J., Strickland D., Malignant melanoma: social status and outdoor work, *Br. J. Cancer*, **1980**, 41, p. 757.

[6] Bliss J.M. et al., Risk of cutaneous melanoma associated with pigmentation characteristics and freckling: systematic overview of 10 case-control studies, *Int. J. Cancer*, **1995**, 62, p. 367.

[7] Bataille V., de Vries E., Melanoma - Part 1: Epidemiology, risk factors, and prevention, *BMJ (Clinical research ed.)*, **2008**, 337:a2249.

[8] Koç A., Wheeler L.J., Mathews C.K., Merrill G.F., Hydroxyurea arrests DNA replication by a mechanism that preserves basal dNTP pools, *J. Biol. Chem.*, **2004**, 279, p. 223.

[9] a) Carter S.K., Friedman M.A., 5-(3,3-Dimethyl-1-triazeno)-imidazole-4-carboxamide (DTIC, DIC, NSC-45388): a new antitumor agent with activity against malignant melanoma, *Eur. J. Cancer*, **1972**, 8, p. 85 ; b) Chapman P.B. et al., Improved survival with vemurafenib in melanoma with BRAF V600E mutation, *New Eng. J. Med.*, **2011**, 364, p. 2507 ; c) Hauschild A. et al., Dabrafenib in BRAF-mutated metastatic melanoma: a multicentre, open-label, phase 3 randomised controlled trial, *The Lancet*, **2012**, 380, p. 358.

[10] Fernández-Medarde A., Santos E., Ras in cancer and developmental diseases, *Genes Cancer*, **2011**, 2, p. 344.

[11] a) Cantwell-Dorris E.R., O'Leary J.J., Sheils O.M., BRAFV600E: implications for carcinogenesis and molecular therapy, *Mol. Cancer Ther.*, **2011**, 10, p. 385 ; b) Garnett M.J., Marais R., Guilty as charged: B-Raf is a human oncogene, *Cancer Cell*, **2004**, 6, p. 313 ; c) Rahman M., Salajegheh A., Smith R., Lam A.-Y., B-Raf mutation: a key player in molecular biology of cancer, *Exp. Mol. Pathol.*, **2013**, 95, p. 336.

[12] Flaherty K.T. et al., Inhibition of mutated, activated B-Raf in metastatic melanoma, *New Eng. J. Med.*, **2010**, 363, p. 809.

[13] Malek T.R., Castro I., Interleukin-2 receptor signaling: at the interface between tolerance and immunity, *Immunity*, **2010**, 33, p. 153.

[14] Pardoll D.M., The blockade of immune checkpoints in cancer immunotherapy, *Nat. Rev. Cancer*, **2012**, 12, p. 252.

[15] Kelderman S., Schumacher T.N., Haanen J.B., Acquired and intrinsic resistance in cancer immunotherapy, *Mol. Oncol.*, **2014**, 8, p. 1132.

[16] Holohan C., Van Schaeybroeck S., Longley D.B., Johnston P.G., Cancer drug resistance: an evolving paradigm, *Nat. Rev. Cancer*, **2013**, 13, p. 714.

[17] Haarberg H.E., Smalley K.S., Resistance to Raf inhibition in cancer, *Drug Discov. Today Technol.*, **2014**, 11, p. 27.

[18] Pellowaska M., Merk D., Schubert-Zsilavecz M., Advances in personalized medicine: medicinal chemistry and pharmacology of vemurafenib and ivacaftor, *Die Pharmazie-International Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2013**, 68, p. 484.

[19] Thakur M.D. *et al.*, Modelling vemurafenib resistance in melanoma reveals a strategy to forestall drug resistance, *Nature*, **2013**, 494, p. 251.

[20] Nazarian R. *et al.*, Melanomas acquire resistance to B-Raf (V600E) inhibition by RTK or N-RAS upregulation, *Nature*, **2010**, 468, p. 973.

[21] a) Botton T. *et al.*, In vitro and in vivo anti-melanoma effects of ciglitazone, *J. Invest. Dermatol.*, **2009**, 129, p. 1208 ; b) Tomic T. *et al.*, Metformin inhibits melanoma development through autophagy and apoptosis mechanisms, *Cell Death Dis.*, **2011**, 2, e199.

[22] Millet A., Plaisant M., Ronco C., Cerezo M., Abbe, P., Jaune E., Cavazza E., Rocchi S., Benhida R., Discovery and optimization of N-(4-(3-aminophenyl)thiazol-2-yl)acetamide as a novel scaffold active against sensitive and resistant cancer cells, *J. Med. Chem.*, **2016**, 59, p. 8276.

[23] Ronco C., Millet A., Plaisant M., Abbe P., Hamouda-Tekaya N., Rocchi S., Benhida R., Structure activity relationship and optimization of N-(3-(2-aminothiazol-4-yl)aryl)benzenesulfonamides as anti-cancer compounds against sensitive and resistant cells, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2017**, 27, p. 2192.

[24] Cerezo M., Lehraiki A., Millet A., Rouaud F., Plaisant M., Jaune E., Botton T., Ronco C., Abbe P., Amdouni H., Compounds triggering ER stress exert anti-melanoma effects and overcome BRAF inhibitor resistance, *Cancer Cell*, **2016**, 29, p. 805.

[25] Chatterjee S., Burns T.F., Targeting heat shock proteins in cancer: a promising therapeutic approach, *Int. J. Mol. Sci.*, **2017**, 18, p. 1978.

Rachid BENHIDA,

directeur de recherche au CNRS, responsable de l'équipe « Molécules bioactives », Université Nice-Côte d'Azur – UM6P Polytechnic University.

Cyril RONCO,

maitre de conférences, Institut de Chimie de Nice, Université Nice-Côte d'Azur.

Stéphane ROCCHI,

directeur de recherche Inserm, Centre Méditerranéen de Médecine Moléculaire, Université Nice-Côte d'Azur.

*rachid.benhida@unice.fr, cyril.ronco@unice.fr, stephane.rocchi@unice.fr

CHIMIE ET...

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



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences

H₂O^{•+}, l'espèce la plus fugace et oxydante

Résumé Les techniques de la chimie sous rayonnement ionisant sont très efficaces pour générer de manière maîtrisée des radicaux libres oxydants ou réducteurs dans les solutions aqueuses. La réactivité du radical oxydant OH[•] a déjà été étudiée vis-à-vis d'un très grand nombre de molécules. Cependant, son précurseur, le radical cation de l'eau H₂O^{•+}, qui dans l'eau donne naissance au radical OH[•] par une réaction de transfert de proton ultrarapide, peut lui-même être engagé dans une réaction compétitive d'oxydation. Faute de choisir les conditions appropriées pour observer cette oxydation, elle aussi ultrarapide, cette chimie qui peut être différente de celle du radical OH[•] n'a pas été explorée jusqu'ici. Grâce à la radiolyse impulsive picoseconde et aux mesures de rendement radicalaire en fin d'impulsion, cette oxydation de façon quantitative dans les solutions concentrées a été mise en évidence. Cet article souligne l'importance de la réaction d'oxydation par H₂O^{•+} qui peut avoir lieu chaque fois qu'il est formé au contact d'une molécule autre que l'eau.

Mots-clés Radiolyse pulsée picoseconde, radical cationique H₂O^{•+}, cinétique ultrarapide, oxydation, transfert d'électron.

Abstract H₂O^{•+}, the most oxidizing and short-lived species in aqueous solution

The techniques of radiation chemistry are powerful in the controlled generation of free oxidizing or reducing radicals in aqueous solutions. The OH[•] radical has long been considered as the main oxidizing radical able to react with numerous molecules. However, the cationic radical of H₂O^{•+} water, which is the precursor of the OH[•] radical by an ultrafast proton transfer reaction to water, can itself be engaged in an oxidation reaction. This chemistry which may be different from that of OH[•] radical, has not been explored until now, because these competitive reactions are ultrafast. By using the picosecond pulse radiolysis and high concentration solutions, this oxidation reaction has been demonstrated and the end-of-pulse yields in the highly concentrated solutions has been quantified. This article emphasizes the significant role of the oxidation reaction which may take place whenever H₂O^{•+} is formed in contact with another molecule than water.

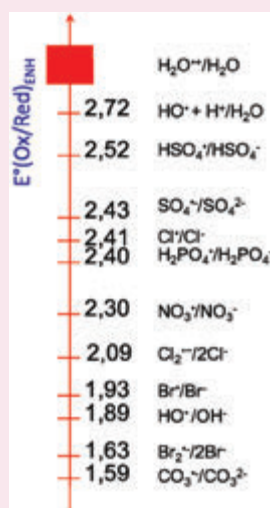
Keywords Picosecond pulse radiolysis, radical cation H₂O^{•+}, ultrafast kinetics, oxidation, electron transfer.

Oxydation par des radicaux transitoires en solution

Certaines espèces oxydantes sont stables, comme O₂, mais il existe aussi des espèces oxydantes très réactives, qui ne sont pas stables en solution. Il s'agit de radicaux libres, comme par exemple OH[•], O₂^{•-}, HO₂[•], CO₃^{•-}, NO₃[•], SO₄^{•-} et HPO₄^{•-} (encadré 1). Ces espèces radicalaires réactives jouent un rôle très important car elles interviennent comme intermédiaires dans de nombreux mécanismes. Par conséquent, leur chimie est très riche. Les réactions d'oxydation constituent une classe très importante de réactions chimiques en solution. On peut citer comme exemple la corrosion, c'est-à-dire l'altération d'un matériau par un oxydant, ou le stress oxydant qui est un type d'agression des constituants de la cellule, impliqué dans de nombreuses maladies [1]. En particulier, leur réactivité est très étudiée dans le système métabolique de l'être humain où elles peuvent déclencher des maladies graves. Mais certains de ces radicaux peuvent être aussi produits par irradiation et utilisés pour traiter certaines maladies, comme le cancer [2]. À cause de leur très grande réactivité, la durée de vie de ces espèces est très courte, allant de la milliseconde à la picoseconde. Leur durée de vie dépend très fortement de leur environnement. Pour observer la réactivité de ces espèces, il est nécessaire de recourir à des montages expérimentaux sophistiqués qui permettent le suivi de leurs réactions, parfois ultrarapides, en fonction du temps. Ainsi, pour créer et observer ces espèces radicalaires, on utilise souvent des lasers ou des accélérateurs d'électrons pulsés, couplés avec une méthode de détection résolue en temps exploitant les propriétés optiques des espèces transitoires (encadré 2).

Encadré 1

Le potentiel d'oxydo-réduction des radicaux

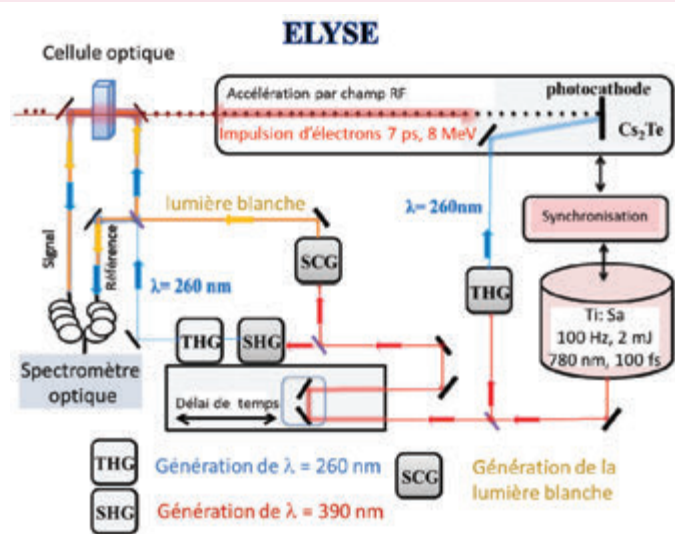
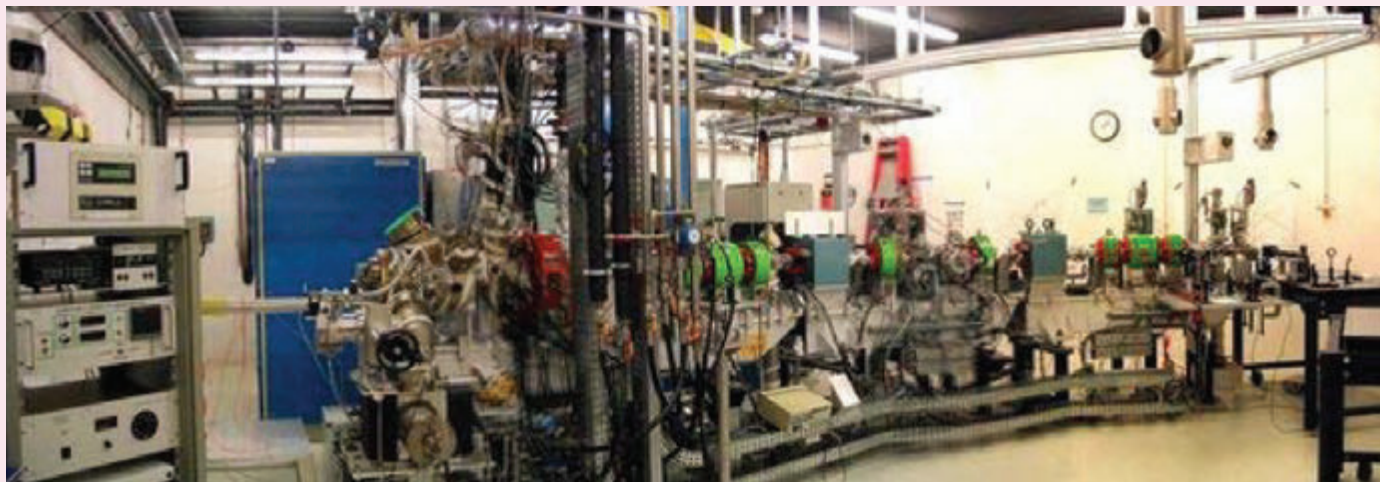


Échelle du potentiel d'oxydo-réduction de certains radicaux transitoires exprimé par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

Rappelons que l'on qualifie d'oxydante une molécule qui capture un électron d'une autre molécule. La force d'oxydation d'une espèce est définie par son potentiel d'oxydo-réduction, qui est une grandeur empirique exprimée en volt et notée E° pour le potentiel standard en conditions de concentration normale. Les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction sont exprimées par rapport au potentiel de référence de l'électrode normale à hydrogène (ENH) pris égal à zéro. Plus la valeur du potentiel d'oxydo-réduction d'une espèce est élevée, plus l'espèce est oxydante.

Les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction de quelques radicaux libres oxydants sont données ci-contre. Elles sont déterminées cinétiquement par les techniques impulsives d'après leur capacité à oxyder des molécules de potentiel connu. Dans cette série, le radical OH[•] en milieu acide est très oxydant et son potentiel redox est de E°(OH[•], H⁺/H₂O) = 2,72 V_{ENH}. Mais la valeur du radical H₂O^{•+} lui est encore supérieure.

Le montage de la radiolyse impulsionnelle picoseconde du Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay



L'installation de radiolyse pulsée picoseconde présentée en haut sur la figure est unique en Europe. Elle est basée sur l'accélérateur d'électrons à impulsions picoseconde ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique. Le montage synchronisant le faisceau d'électrons pour l'ionisation avec un faisceau du laser pour sonder les espèces créées par l'impulsion d'électrons est schématisé en bas de la figure. La technique spectroscopique utilisée pour cette étude est l'absorption optique transitoire picoseconde basée sur le principe pompe-sonde, qui permet de s'affranchir de la résolution temporelle limitée des détecteurs électroniques. Une impulsion brève d'électrons, appelée pompe, est appliquée à un échantillon (ici une solution concentrée d'acide sulfurique) pour déclencher un processus transitoire (formation de H₂O⁺), tandis qu'une impulsion de lumière blanche issue du laser traverse le volume de la solution perturbée pour analyser les espèces transitoires (l'absorption de SO₄^{•-} est mesurée à 450 nm). Un montage permet de répéter la mesure pour différents délais de temps entre la pompe et la sonde et à différentes longueurs d'onde, et il est ainsi possible de reconstituer pas à pas l'évolution des processus transitoires.

Précurseur du radical OH[•]

Le radical oxydant OH[•], considéré comme une espèce oxydante très efficace, est produit indirectement lors de l'ionisation de l'eau (figure 1). En effet, quand la molécule d'eau est

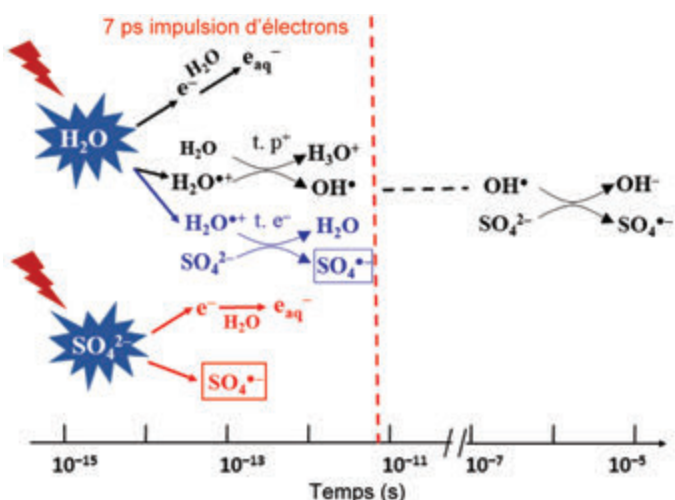


Figure 1 - Après l'irradiation d'une solution concentrée de H₂SO₄, les molécules H₂O et SO₄²⁻ sont ionisées ; le radical cation H₂O^{•+} est impliqué dans les réactions de transfert d'électron (t. e⁻) et de proton (t. p⁺). L'ionisation directe de SO₄²⁻ produit aussi le radical SO₄^{•-}. En milieu acide, le radical OH[•] peut oxyder SO₄²⁻, mais seulement à l'échelle de la microseconde.

ionisée, par des interactions multiphotoniques ou par rayonnements de grande énergie, le radical cation H₂O^{•+} est d'abord formé. Mais ce radical se transforme extrêmement rapidement via une réaction impliquant une molécule d'eau voisine par le transfert du proton qui conduit à la formation de H₃O⁺ et OH[•]. La durée de vie du radical cation H₂O^{•+} n'a jamais été expérimentalement observée jusqu'à présent. La constante de vitesse du même transfert de proton en phase gazeuse est de 8 × 10¹² dm³ mol⁻¹. L'extrapolation de cette constante en tenant compte de la concentration de l'eau liquide donne une durée de vie extrêmement courte qui est estimée à une vingtaine de femtosecondes, soit 18 × 10⁻¹⁵ s dans ce milieu, et des mesures par laser femtosecondes ont suggéré une durée de vie de 100 fs [3].

La réactivité du radical OH[•] a été bien étudiée par la radiolyse impulsionnelle dans de nombreuses réactions. Ce radical réagit de manière très efficace avec la plupart des molécules riches en électrons. Grâce au montage expérimental de la radiolyse pulsée picoseconde ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique (encadré 2), nous avons récemment constaté que le radical cation H₂O^{•+}, précurseur de OH[•], peut lui-même réagir en tant qu'oxydant par une réaction de transfert d'électron à partir d'une molécule très concentrée (figure 1, mécanisme bleu), en compétition avec la réaction de transfert de proton à l'eau (figure 1, mécanisme noir).

On peut se demander comment un radical qui a une durée de vie si courte peut oxyder une autre espèce. En effet, avant de réagir, le radical et l'espèce qui sera oxydée devraient diffuser dans le milieu afin de se rapprocher. Même si la réaction du transfert d'électron est ultrarapide, la diffusion en solution à travers les molécules de solvant nécessiterait un temps minimum (donc une limite de diffusion pour la constante de vitesse). Par exemple, le radical OH^\bullet , qui a un coefficient de diffusion très grand ($D = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), doit néanmoins diffuser pendant environ $1 \mu\text{s}$ pour atteindre une molécule qui se trouve en solution à une concentration de l'ordre de 10^{-4} M . Si le soluté est en concentration molaire, ce temps se réduit à 60 ps. Dans ces conditions, la réaction ne peut pas avoir lieu pour le radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ qui, à cause de sa proximité immédiate avec H_2O et sa réaction de transfert de proton, a une durée de vie maximale bien plus courte que le temps nécessaire pour la diffusion. Par conséquent, la seule possibilité de réaction pour ce radical est la réaction *in situ*, c'est-à-dire qu'il doit se trouver au contact d'une molécule cible en concentration comparable à celle de l'eau. Ainsi la diffusion n'est plus nécessaire et il peut éventuellement oxyder la molécule qui se trouve à son voisinage immédiat.

Mais cette chimie induite par le radical $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ n'a pas été explorée jusqu'ici, faute de choisir les conditions appropriées. Or elle peut être différente de celle du radical OH^\bullet . En effet, le radical OH^\bullet agit souvent par l'abstraction d'un atome H^\bullet tandis que le radical $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ agit par abstraction d'un électron. Expérimentalement, il est très difficile de mettre en évidence la réaction d'oxydation par $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$. Dans l'objectif d'observer ces réactions de transfert d'électron (figure 1, mécanisme bleu), nous avons utilisé des solutions très concentrées (plusieurs fois molaires) afin de diminuer la probabilité de la réaction de transfert de proton vers l'eau (figure 1, mécanisme noir). Dans ces solutions, chaque molécule d'eau et donc chaque radical $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ a comme voisin un ou plusieurs ions de soluté. La réaction de transfert d'électron devient alors bien plus probable que la réaction de transfert de proton. Cependant, un mécanisme supplémentaire intervient alors. En effet, l'énergie du rayonnement, qui est absorbée proportionnellement à l'abondance des électrons, ionise également le soluté en l'oxydant directement (figure 1, mécanisme rouge) et cette contribution doit être évaluée.

Mise en évidence expérimentale d'une oxydation ultrarapide

Afin d'étudier la réactivité du radical $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$, plusieurs critères guident le choix de la molécule cible d'oxydation. À toutes les concentrations, sa solution doit être homogène, le produit de la réaction d'oxydation doit être détectable et le soluté ne doit pas être engagé dans d'autres réactions. De plus, pour évaluer le rendement de l'ionisation directe, le soluté doit pouvoir être étudié comme un liquide à l'état pur. Les solutions d'acide sulfurique remplissent ces conditions. Le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ formé très rapidement, déjà pendant l'impulsion d'électrons de 7 ps, a été identifié par sa bande d'absorption optique connue à 450 nm. La figure 2 montre la formation quasi instantanée pendant l'impulsion du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ qui est issu en partie de l'ionisation directe et en partie de la réaction d'oxydation de SO_4^{2-} par $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$.

En ce qui concerne la contribution de l'ionisation directe, ce mécanisme agit seul dans le milieu d'acide sulfurique quasi pur (18 mol L^{-1}) (figure 1, mécanisme rouge). Le rendement

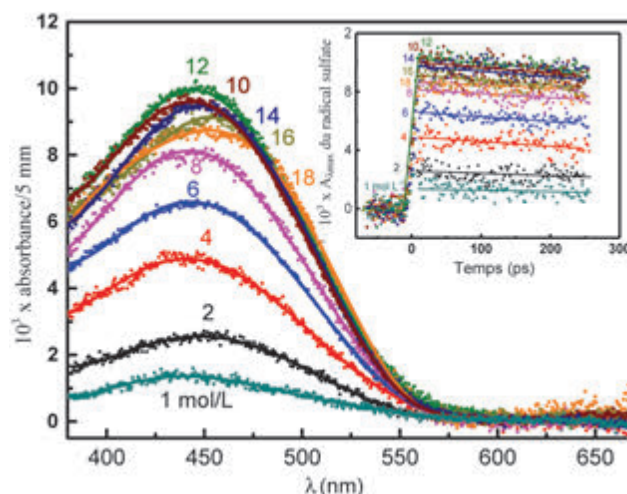


Figure 2 - Formation du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ en fin d'une impulsion d'électrons de 7 ps. Ce radical absorbant à 450 nm est suivi par le montage de détection optique pompe-sonde d'ELYSE. En encart, les cinétiques de formation et de déclin du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

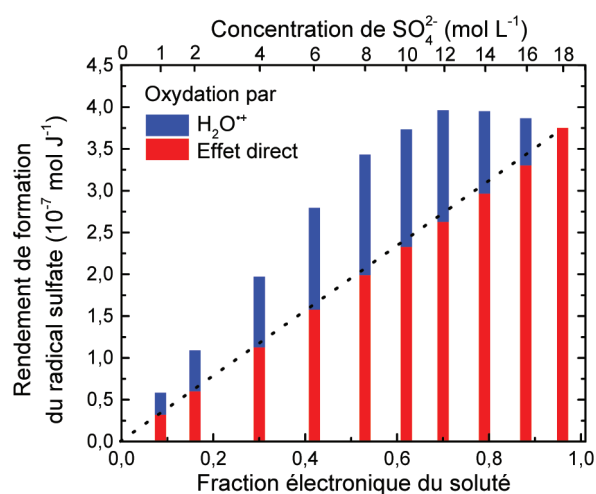


Figure 3 - Rendements de l'oxydation de SO_4^{2-} en $\text{SO}_4^{\bullet-}$ par ionisation directe du soluté (en rouge) et par réaction avec $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ (en bleu) en fonction de la fraction électronique ou de la concentration du soluté (acide sulfurique). Quand l'acide sulfurique est quasiment pur (18 mol L^{-1}), les molécules d'eau sont extrêmement rares et la contribution du cation radicalaire $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ dans l'oxydation devient négligeable. La contribution de l'ionisation directe (en rouge) est proportionnelle à la fraction électronique du soluté (droite en tirets). La contribution de l'oxydation par $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ est déduite de la différence entre le rendement total mesuré et ce rendement par ionisation directe.

partiel de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ dû à ce processus en solution aqueuse (figure 3, en rouge) est alors proportionnel à l'abondance relative en électrons de SO_4^{2-} (figure 3, droite en tirets). Le rendement partiel de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ dû au transfert d'électron est égal à la différence entre le rendement global mesuré et le rendement par ionisation directe (figure 3, en bleu).

On constate que dans les mêmes conditions d'irradiation, c'est-à-dire pour la même dose d'irradiation absorbée par la solution, le rendement global de formation de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ augmente en fonction de la concentration de SO_4^{2-} en solution pour trouver un maximum, et diminue ensuite en raison de la compétition entre les mécanismes (figure 2). La réaction avec $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$, dont le rendement de formation est plus fort que $\text{SO}_4^{\bullet-}$, est d'autant moins efficace que la concentration de SO_4^{2-} augmente et que la fraction molaire de H_2O diminue dans la solution.

La réaction d'oxydation de SO_4^{2-} , qui est un anion très stable, est très difficile et nécessite donc un oxydant extrêmement fort. Pour comparaison, même si une partie de $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ forme

aussi OH^\bullet aux concentrations les moins concentrées, l'oxydation de SO_4^{2-} par OH^\bullet ne serait observable qu'après des microsecondes (figure 1, mécanisme noir). Comme la réaction du transfert de proton par $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ à H_2O se produit en environ 10^{-14} s, la réaction d'oxydation, pour être compétitive, doit donc être au moins aussi rapide. Ces expériences ont montré que $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ peut être un oxydant encore plus fort que le radical OH^\bullet [4].

D'autres études effectuées grâce à l'accélérateur d'électrons ELYSE ont montré que le radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ peut oxyder d'autres ions comme Br^- , Cl^- , NO_3^- et HPO_4^{2-} . Dans tous ces cas, une fois $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ formé sous irradiation, il peut capter l'électron de l'anion voisin *in situ* pour former les radicaux Br^\bullet , Cl^\bullet , NO_3^\bullet et $\text{HPO}_4^{\bullet-}$ [5-8].

Oxydation ultrarapide à l'interface

Cette réactivité du radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ en solution concentrée est importante à prendre en compte dans certaines applications (figure 4A). Par exemple, lors du traitement des déchets dans l'industrie nucléaire, le combustible radioactif est traité dans l'acide nitrique très concentré et dans ce cas aussi, le radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ peut réagir avec les ions nitrate voisins de manière efficace pour former le radical NO_3^\bullet .

Par exemple, l'ADN est en interaction directe avec de nombreuses molécules d'eau qui se trouvent à son contact. Lors d'une irradiation, une partie de l'énergie du rayonnement ionisant est déposée directement dans l'ADN et permet de casser ses liaisons, et l'autre partie est absorbée par la couche d'eau au contact de l'ADN. Alors que l'oxydation causée par les radicaux OH^\bullet est souvent envisagée en chimie et biologie sous



Une équipe d'experts de l'Agence internationale de l'énergie atomique (IAEA) devant le bâtiment du réacteur 3 de la centrale nucléaire de Fukushima en mai 2011. © Giovanni Verlini/IAEA.

rayonnements ionisants, le cas du radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$, formé suite à l'absorption de l'énergie par les molécules d'eau au contact de l'ADN, et qui peut engendrer une chimie bien différente, n'est que très peu évoqué (figure 4B).

Un autre exemple concerne l'eau qui se trouve à l'interface des solides. Comme dans le cas de l'ADN, l'eau ionisée à la surface du solide pourrait engendrer des réactions d'oxydation qui seraient souvent difficiles à déclencher autrement (figure 4C). Un exemple frappant est le cas du combustible fondu du réacteur accidenté de Fukushima. Suite à l'accident, le combustible s'est trouvé au contact direct de l'eau. Une dose extrêmement forte étant émise par le combustible, l'eau au contact est ionisée et $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ peut déclencher des réactions puissantes d'oxydation du combustible et faciliter sa dissolution. Il se peut que l'augmentation inattendue de l'isotope radioactif très dangereux ^{137}Cs dans l'eau qui sert à refroidir le combustible à Fukushima soit en partie due à ce phénomène. Ce n'est encore qu'une hypothèse, mais cette chimie nouvelle doit être mieux exploitée [9].

Encore des secrets à découvrir...

La réactivité de $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$, qui avait fait l'objet de controverses et de spéculations, est maintenant bien établie. Grâce aux expériences menées en radiolyse pulsée picoseconde, nous avons réussi à démontrer très clairement une réactivité spécifique du radical $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$, qui est une réaction de capture d'électron en compétition avec la réaction bien connue du transfert de proton. De plus, nous avons déterminé le rendement radiolytique de ce radical qui est proche de $4,5 \times 10^{-7}$ mol J^{-1} . Néanmoins, ce radical fugace cache encore des secrets. On peut citer deux points essentiels qui restent à éclaircir :

- Quelle est la valeur exacte du potentiel d'oxydo-réduction du couple $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}/\text{H}_2\text{O}$? Des simulations numériques sont nécessaires pour calculer cette valeur et les premières estimations montrent que la valeur du potentiel d'oxydo-réduction standard de ce radical est en effet supérieure à $E^\circ(\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}/\text{H}_2\text{O}) = 3,6 V_{\text{ENH}}$, c'est-à-dire qu'il est extrêmement oxydant (encadré 1). Cela signifie qu'aucune espèce chimique ne peut former $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ en oxydant l'eau et que la seule voie possible pour le former est l'utilisation d'un rayonnement ionisant.

- Quel est le spectre d'absorption de ce radical fugace ? La première tentative d'observation effectuée par une collaboration entre deux équipes suisse et tchèque, en utilisant des

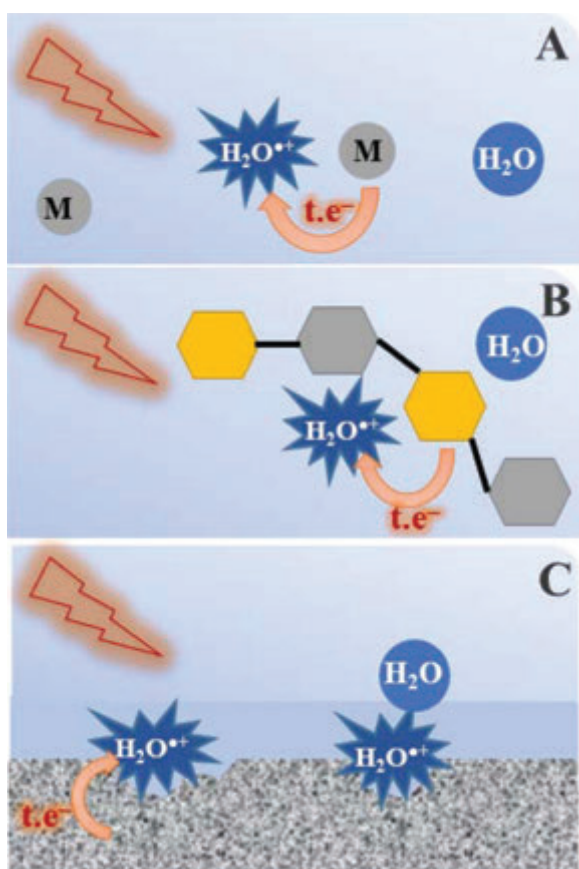


Figure 4 - Dans certaines conditions, l'eau irradiée peut former le radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ qui subit une réaction de transfert d'électron ($t.e^-$) depuis M, en compétition avec la réaction du transfert de proton (non représentée ici). A) Solutions concentrées de M; B) interface entre les biomolécules et les couches d'eau en contact; C) interface eau/solide.

lasers femtoseconde ultrarapides, suggère que le radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ absorbe la lumière vers 400 nm [10], ce qui reste encore à confirmer.

Nos résultats montrent bien que dans certaines situations, on doit aussi considérer la réactivité du radical libre très fugace mais très oxydant qu'est $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$ et qu'il peut jouer un rôle déterminant dans les mécanismes induits dans le milieu. Des simulations quantiques au niveau moléculaire et d'autres techniques d'observation ultrarapide, comme celle des rayons X, peuvent nous éclairer davantage sur cette espèce radicalaire bien particulière.

[1] Gardès-Albert M., Bonnefont-Rousselot D., Abedinzadeh Z., Jore D., Espèces réactives de l'oxygène : comment l'oxygène peut-il devenir toxique?, *L'Act. Chim.*, **2003**, 270, p. 91.

[2] Belloni J., Mostafavi M., Douki T., Spothem-Maurizot M., 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.

[3] Gauduel Y., Hallou A., Réactivité ultrarapide en chimie radicalaire, *L'Act. Chim.*, **2001**, 243, p. 9.

[4] Ma J., Schmidhammer U., Pernot P., Mostafavi M., Reactivity of the strongest oxidizing species in aqueous solutions: the short-lived radical cation $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, p. 258.

[5] Ma J., LaVerne J.A., Mostafavi M., Scavenging the water cation in concentrated acidic solutions, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, p. 10629.

[6] Garaix G., Horne G.P., Venault L., Moisy P., Mostafavi M., Decay mechanism of NO_3^{\cdot} radical in highly concentrated nitrate and nitric acidic solutions in the absence and presence of hydrazine, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120, p. 5008.

[7] Ma J., Schmidhammer U., Mostafavi M., Picosecond pulse radiolysis of highly concentrated phosphoric acid solutions: mechanism of phosphate radical formation, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, p. 7180.

[8] Wang F., Schmidhammer U., de La Lande A., Mostafavi M. Ultra-fast charge migration competes with proton transfer in the early chemistry of $\text{H}_2\text{O}^{+\cdot}$, *PCCP*, **2017**, 19, p. 2894.

[9] Grambow B., Mostafavi M., State of Fukushima nuclear fuel debris tracked by Cs137 in cooling water, *Environ. Sci. Process. Impact*, **2014**, 16, p. 2472.

[10] Marsalek O., Elles C.G., Pieniazek P.A., Pluharova E., VandeVondele J., Bradforth S.E., Jungwirth P., Chasing charge localization and chemical reactivity following photoionization in liquid water, *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, p. 1.

Jun MA,

docteur de l'Université Paris-Sud, actuellement en stage postdoctoral à l'Université de Kyoto, Japon.

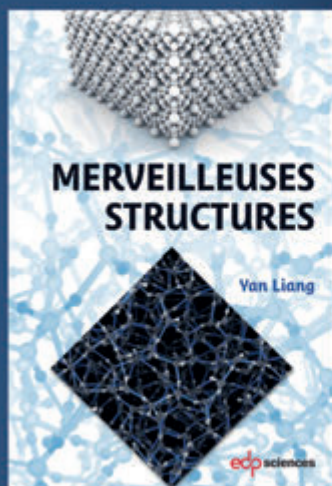
Furong WANG,

doctorante au Laboratoire de Chimie Physique, ELYSE, UMR 8000 CNRS/UPS, Orsay.

Mehran MOSTAFAVI*,

professeur de l'Université Paris-Sud, responsable de l'équipe « Actes chimiques élémentaires en phase condensée », Laboratoire de Chimie Physique, ELYSE, UMR 8000 CNRS/UPS, Orsay, et directeur adjoint scientifique au CNRS en charge des grands instruments de recherche à l'Institut de chimie (INC).

* mehran.mostafavi@u-psud.fr



Merveilleuses structures

Yan Liang

Ce livre commence avec la fabuleuse histoire en chimie qui nous a amenés à découvrir le monde invisible des molécules, de la création de son langage propre en symbole chimique jusqu'au dernier microscope de pointe en passant par la mécanique quantique. Il se termine par une magnifique galerie de représentations 3D de molécules et autres structures illustrant au mieux toute la beauté de cette science merveilleuse.

Les illustrations 3D et animations présentées dans cet ouvrage sont issues du site Internet *BeautifulChemistry.net* lancé en 2014 et qui compte à ce jour plus de 400 000 visiteurs à travers le monde.

Novembre 2017 / ISBN : 978-2-7598-2135-8 / 136 pages couleur / 19 €

En vente sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences

La synthèse biomimétique de la bipléiophylline

Mimer la nature dans toute sa complexité

Résumé La bipléiophylline est un alcaloïde de structure complexe issu de l'ancrage de deux unités indoliques sur une plateforme aromatique. Au cours de l'étude de sa synthèse, une méthode biomimétique de couplage oxydant, permettant l'assemblage soit du motif benzofuro[2,3-*b*]indoline, soit du motif isochromano[3,4-*b*]indoline, a été développée. La méthode unifiée fait intervenir l'oxydation d'un *ortho*-diphénol en quinone par l'oxyde d'argent, suivie d'additions conjuguées d'indoles sur les accepteurs de Michael formés. Elle a été mise au point sur des composés indoliques simples, puis sur des substrats plus complexes d'origine naturelle afin d'en vérifier l'efficacité. Par cette méthode, la bipléiophylline et son précurseur la voacalgine A, dont la structure a été révisée, ont été synthétisés.

Mots-clés Alcaloïde, couplage oxydant, indole, phénol, synthèse biomimétique.

Abstract Biomimetic synthesis of bipleiophylline: copying the nature in all its complexity

Bipleiophylline is a complex alkaloid constituted of two indole subunits anchored on an aromatic spacer. During this study, a biomimetic oxidative coupling was developed, allowing synthesizing selectively either the benzofuro[2,3-*b*]indoline motif, either the isochromano[3,4-*b*]indoline motif. The unified method involved the oxidation of an *ortho*-diphenol into a quinone mediated by silver oxide, followed by conjugated additions of indoles onto intermediary Michael acceptors. The scope of the method was evaluated on simple indoles and then on complex natural substances. This way, bipleiophylline and its precursor voacalgine A, which structure was revised, were synthesized.

Keywords Alkaloid, oxidative coupling, indole, phenol, biomimetic synthesis.

Contexte du défi

Les alcaloïdes indolomonoterpéniques⁽¹⁾ constituent une large famille de molécules naturelles isolées principalement de trois familles de plantes présentes sous toutes les latitudes [1]. À ce jour, plus de trois mille membres de cette famille sont connus et sont caractérisés par la très riche diversité et la complexité de leurs structures [2]. La strychnine de la noix vomique, fortement toxique, et la vinblastine de la pervenche tropicale, un anticancéreux, en sont quelques représentants emblématiques. La synthèse de ces alcaloïdes représente un défi d'envergure permettant de démontrer qu'il est possible de synthétiser toute structure quelle que soit la difficulté apparente. L'intérêt de tels projets est aussi de développer de nouvelles méthodes de synthèse vers des squelettes originaux qui sont directement valorisables dans le domaine de la chimie médicinale. Une molécule en particulier, la bipléiophylline (1), un alcaloïde *bis*-indolique isolé en 2008 en Malaisie des écorces d'*Alstonia angustifolia*, est considérée comme un des membres les plus complexes de la famille des alcaloïdes indolomonoterpéniques (figure 1) [3]. Cette molécule, obtenue en très faible quantité (2 mg kg^{-1}), est le premier exemple de *bis*-indole dont les deux unités indoliques sont séparées par une plateforme aromatique⁽²⁾ – ici deux sous-unités pléiocarpamine (2) ancrées sur l'acide pyrocatechique (3). La bipléiophylline, de par sa structure compacte et polycyclique (treize cycles) densément fonctionnalisée, a ainsi attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche internationaux au vu du défi de synthèse qu'elle représente, et particulièrement à l'Université Paris-Sud au sein d'équipes de BioCIS et de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO). Une approche biomimétique, consistant à s'inspirer du chemin réactionnel élaboré par la nature puis à le mimer au laboratoire, a été choisie



Figure 1 - La bipléiophylline (1) a été isolée en 2008 des écorces d'*Alstonia angustifolia* (photo : Biswarup Ganguly, CC BY 3.0).

(figure 2) [4-5]. Ce type d'approche permet d'envisager la synthèse totale de la molécule par l'assemblage rapide d'unités plus simples avec une augmentation très rapide de la complexité structurale. De plus, avec une telle complexité et au-delà de l'aspect synthèse, la caractérisation des intermédiaires et produits finaux par RMN notamment se révèle être un exercice très délicat. Notre consortium a décidé de réaliser une hémisynthèse de la bipléiophylline, et donc d'aborder le défi par la fin, c'est-à-dire de commencer la synthèse à partir d'un produit de départ particulièrement complexe qui est une substance naturelle connue, la pléiocarpamine, afin de nous concentrer sur un défi particulièrement difficile : un double ancrage d'indoles sur un cycle aromatique. D'un point de vue pragmatique, cela nous permet également d'éviter l'écueil du manque de produit pour poursuivre le travail en fin de synthèse totale et ainsi de pouvoir accéder à la bipléiophylline en un nombre très réduit d'étapes chimiques. L'hypothèse de biosynthèse de la bipléiophylline (1), permettant de proposer une stratégie d'ancrage des sous-unités pléiocarpamine (2), a pour point de départ l'oxydation de l'acide

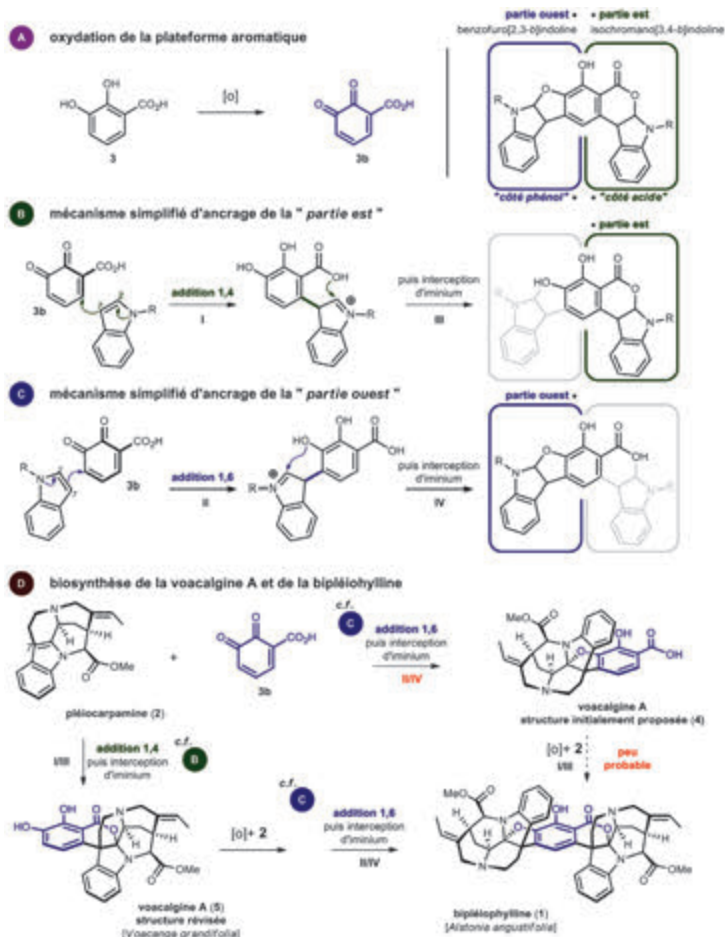


Figure 2 - Structures de la bipléiophylline (1) et de la voacalgine A (5).

pyrocatechique (3) en quinone **3b** [6]. L'*ortho*-quinone [7] **3b** pourrait subir une addition conjuguée soit 1,4 (réaction I), soit 1,6 (réaction II) de la part de la pléiocarpamine (2) [8], suivie de l'interception d'un iminium (réaction III/IV) par la fonction acide ou phénol de la plateforme aromatique. Ces deux modes d'ancrage formeraient respectivement la « partie est » et la « partie ouest » de la bipléiophylline (1). Dans le cas où la « partie ouest » serait la première à être formée, l'assemblage produirait la structure **4** initialement proposée pour la voacalgine A isolée de *Voacanga grandifolia* [9]. Dans ce cas, un second couplage oxydant semble peu probable car la formation de l'*ortho*-quinone intermédiaire nécessiterait l'ouverture de l'hémiaminal de **4**. Ainsi cette voie ne permettrait pas de réaliser l'ancrage de la seconde unité indolique. Par contre, dans le cas où la « partie est » serait la première à être formée (molécule **5**), une seconde oxydation en *ortho*-quinone est possible. La formation dans un second temps de la « partie ouest » par un mécanisme similaire conduirait à la bipléiophylline (1).

Ancrage de la « partie est », dite « côté acide »

Avant de pouvoir réaliser la synthèse biomimétique de la bipléiophylline (1), une étude méthodologique préliminaire était nécessaire afin de développer des conditions réactionnelles permettant de réaliser sélectivement l'assemblage des parties « est » et « ouest ». Comme souvent en synthèse biomimétique, les conditions expérimentales les plus simples se sont montrées les plus efficaces. L'ancrage sur l'acide pyrocatechique (3) a pu être réalisé très facilement avec le tétrahydro-carbazole (**6a**) en présence d'oxyde d'argent [10] dans l'acétonitrile (figure 3) avec un rendement de 62 %.

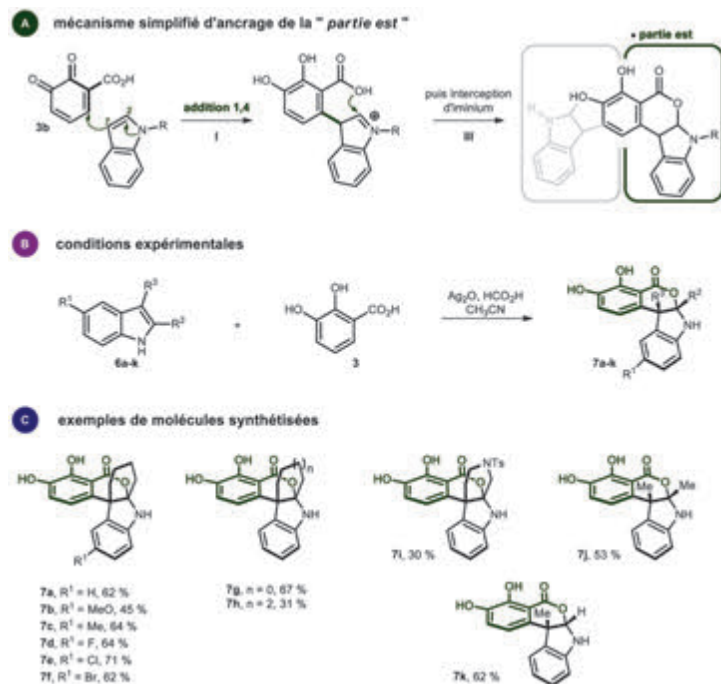


Figure 3 - Méthodologie d'assemblage de la « partie est » de la bipléiophylline.

Dans ce cas, on accède exclusivement à l'assemblage de la « partie est » issue d'une addition 1,4 sur la forme oxydée **3b** de la plateforme aromatique et suivie de la formation d'un cycle lactone avec la fonction acide benzoïque. Il a également été noté que l'ajout d'acide formique améliore à la fois la cinétique et le rendement, ceci probablement en venant activer la quinone intermédiaire. La robustesse de la méthode a été testée avec succès sur toute une gamme de dérivés indoliques (**6b-k**) diversement substitués par des groupements alkyle ou alors par des cycles fusionnés avec le noyau indole.

Ancrage de la « partie ouest », dite « côté phénol »

En utilisant l'acide pyrocatechique (3) pour réaliser les assemblages biomimétiques, seule une addition 1,4 aboutissant à un ancrage « côté acide » est observée. En employant les conditions déjà développées pour effectuer le couplage oxydant, mais cette fois-ci avec l'ester méthylique de l'acide pyrocatechique (**8**) (afin d'empêcher l'ancrage « côté acide ») dans le dichlorométhane, seul l'ancrage de la « partie ouest » ou « côté phénol » est observé [11]. Dans ce cas, l'étape finale d'ancrage de la « partie est » faisant intervenir une cyclisation par le carboxylate n'est plus possible. Le mécanisme d'ancrage du composé indolique fait intervenir une addition conjuguée 1,6 sur la forme oxydée **8b** de la plateforme aromatique, suivie de la formation d'un cycle furane avec une des fonctions phénol (figure 4). Pour ce mode d'ancrage, les rendements sont plus modestes et ne dépassent pas 38 %. Ces résultats très encourageants ont montré qu'il était possible de réaliser les deux modes d'ancrage sur une plateforme aromatique avec un protocole unifié. Le choix d'un solvant de réaction différent pour l'ancrage « côté phénol » ou « côté acide » (acétonitrile ou dichlorométhane) s'explique simplement pour des raisons de solubilité des plateformes aromatiques **3** et **8**. L'étape suivante consistait à valider qu'il était possible de construire le cœur polyhétérocyclique de la bipléiophylline (1) en couplant séquentiellement des unités indoliques sur une même plateforme aromatique. Ceci a été vérifié avec le composé **7j** issu d'un premier assemblage entre le diméthylindole

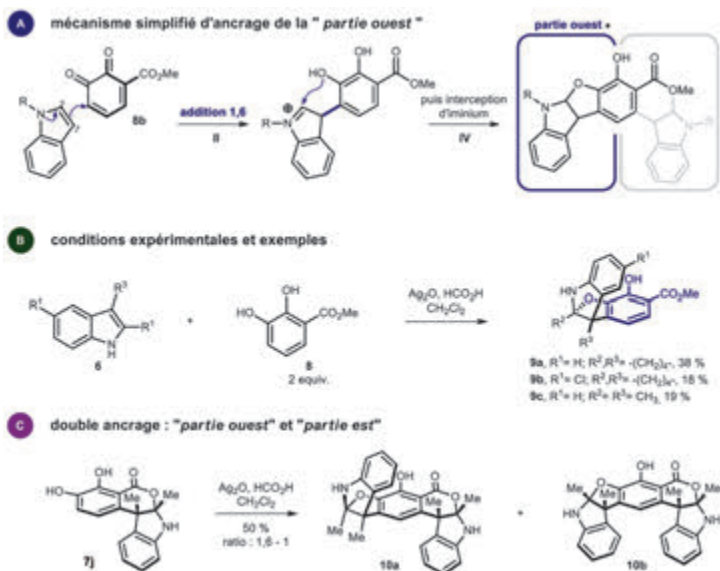


Figure 4 - Méthodologie d'assemblage de la « partie ouest » de la bipléiophylline.

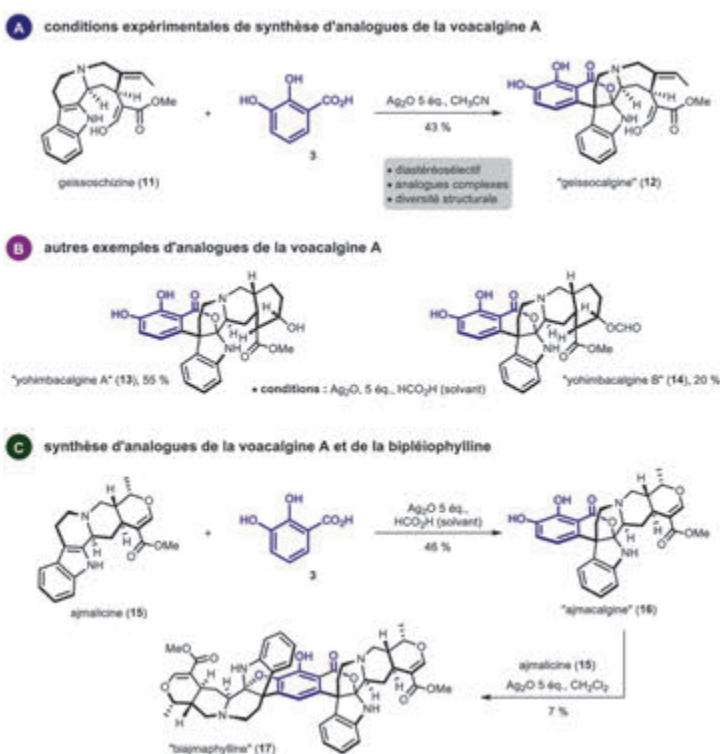


Figure 5 - Synthèse d'analogues de la voacalgine A et de la bipléiophylline.

(6j) et l'acide pyrocatechique (3) (figure 3). En utilisant la molécule 7j comportant déjà une unité indolique ancrée, un second couplage oxydant a été effectué avec les mêmes conditions expérimentales (figure 4). Le produit de double ancrage a été isolé sous la forme de deux diastéréoisomères 10a et 10b séparables par chromatographie éclair. Au cours du travail d'optimisation, il a été démontré que les ancrages séquentiels des unités indoliques sur la plateforme sont plus efficaces quand le premier est réalisé dans l'acétonitrile et le second dans le dichlorométhane.

Application de la méthode à des substrats naturels

Pour gagner en complexité et diversité moléculaires et valider l'applicabilité de la méthode mise au point, des couplages oxydants sur l'acide pyrocatechique ont été réalisés avec des alcaloïdes en tant que substrats complexes (figure 5). À partir de

la geissoschizine, de la yohimbine et de l'ajmalicine, les adduits de structures complexes 12-14 et 16 ont été synthétisés, démontrant ainsi l'efficacité de la méthode d'assemblage. Les ancrages à partir de la yohimbine et de l'ajmalicine (15) se sont montrés plus difficiles à obtenir en raison de la faible solubilité des substrats. Par contre, en utilisant l'acide formique comme solvant, l'efficacité de la méthode a été restaurée. Pour compléter cette étude méthodologique, les conditions pour réaliser le second ancrage biomimétique ont été appliquées au composé 16 précédemment synthétisé. Sur cette structure issue d'un premier ancrage, il a été possible d'ancrer une seconde molécule d'ajmalicine (15) et ainsi d'isoler la molécule 17 inspirée de la bipléiophylline (1) présentant un haut degré de complexité moléculaire. Ce dernier résultat montre qu'il est possible d'ancrer séquentiellement et sélectivement un substrat complexe sur une même plateforme aromatique.

Synthèse des molécules naturelles cibles

Pour pouvoir appliquer la méthode mise au point à la synthèse biomimétique de la bipléiophylline (1), il a été nécessaire d'isoler la pléiocarpamine (2) à partir d'*Alstonia undulata* (synonyme *A. balansae*), une plante collectée en Nouvelle-Calédonie. L'extraction à partir de 2 kg d'écorces a fourni moins d'une centaine de milligrammes de la substance naturelle (0,007 %). En appliquant à la pléiocarpamine (2) le protocole d'ancrage, le produit de couplage 5 a été isolé avec un rendement de 21 % (figure 6). Les spectres RMN du produit 5 enregistrés dans le méthanol deutérié sont en tous points identiques à ceux de la voacalgine A. Les données spectrales indiquent donc que c'est bien le produit naturel qui a été synthétisé. La structure 4, initialement proposée pour la voacalgine A, correspondait en fait à la « partie ouest » de la bipléiophylline (1) (ou ancrage « côté phénol »), ce qui était illogique d'un point de vue réactivité.

En effet, au cours de cette étude, il a été montré sans ambiguïté que les ancrages réalisés avec l'acide pyrocatechique (3) ne se font que du « côté acide » (figure 3). En analysant les spectres RMN de la voacalgine A enregistrés dans le chloroforme deutérié, une seule corrélation 4J longue distance a été identifiée sur le spectre HMBC⁽³⁾ au niveau de la plateforme

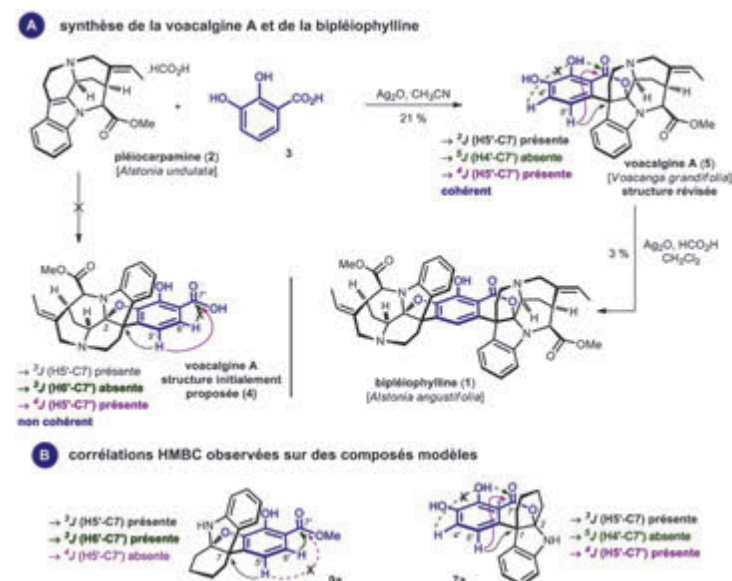


Figure 6 - A) Synthèses de la voacalgine A et de la bipléiophylline; B) corrélations HMBC observées pour 7a et 9a.

aromatique. En comparant ce profil de corrélations HMBC avec ceux obtenus pour les produits **7a** et **9a** (figure 6B), il est clairement démontré que la voacalgine A est la structure **5** issue d'un ancrage « côté acide » et non la structure **4** issue d'un ancrage « côté phénol ».

Finalement, en employant un protocole monotope, il a été possible d'ancrer séquentiellement deux unités pléiocarpamine (**2**) sur l'acide pyrocatéchique (**3**). Tout d'abord, une première unité pléiocarpamine (**2**) a été ancrée en présence d'oxyde d'argent dans l'acétonitrile pour produire la voacalgine A (**5**). Ensuite, quand la réaction a été achevée, une seconde unité pléiocarpamine (**2**) a été introduite et le solvant a été remplacé par du dichlorométhane. Au bout de six jours, la bipléiophylline (**1**) a été isolée avec un rendement de 3 %, ce qui correspond à la première synthèse de cette molécule naturelle. Au vu du gain de complexité moléculaire de ces transformations, l'approche biomimétique et les conditions expérimentales se sont montrées d'une simplicité et d'une efficacité déconcertante pour synthétiser la bipléiophylline (**1**).

Au cours de ce travail, une étude préliminaire réalisée sur des monomères simples a permis d'optimiser les conditions réactionnelles afin d'effectuer indépendamment, puis séquentiellement, les deux types d'ancrage sur la plateforme aromatique. Pour confirmer l'efficacité des conditions développées, la méthode a été transposée à d'autres substrats d'origine naturelle, produisant ainsi des analogues chimériques de la bipléiophylline tout aussi complexes. Pour achever la synthèse de cette molécule naturelle, la pléiocarpamine a été isolée d'*Alstonia undulata*, puis la démarche biomimétique a été appliquée. Par ce travail, la structure de la voacalgine A a pu être révisée et la première synthèse de la bipléiophylline a été réalisée, permettant également de mieux comprendre comment un organisme vivant peut produire une molécule aussi élaborée.

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche (projets ANR-15-CE29-0001, « Mount Indole », et ANR-12-JS07-0002, « CouPhIn ») pour le financement des travaux ; la Fondation pour le développement de la chimie des substances naturelles et ses applications, sous l'égide de l'Académie des sciences, pour le financement du doctorat de Natacha Denizot ; Fanny Roussy, Marc Litaudon et Vincent Dumontet de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN, CNRS, Gif-sur-Yvette) pour avoir fourni *Alstonia angustifolia* à partir de laquelle a été isolée la pléiocarpamine ; Jean-François Gallard de l'ICSN, Régis Guillot de l'ICMMO, Kadiria Ahamada, Mehdi Beniddir et Guillaume Bernadat, ainsi qu'Elvis Otogo N'ngang, Karine Leblanc et Victor Turpin de BioCIS pour leur contribution à la réalisation de ce travail ; et Michel Leboeuf pour la relecture attentive du manuscrit.

(1) *Alcaloïde indolomonoterpénique* : alcaloïde issu d'un précurseur unique, la strictosidine, elle-même biosynthétisée par l'assemblage du tryptophane et d'une unité monoterpène modifiée, le sécologanoside. À ce jour, les alcaloïdes indolomonoterpéniques ont été principalement isolés de trois familles de plantes : les apocynacées, les loganiacées et les rubiacées, mais ont aussi été décrits dans certaines plantes des familles des icacinacées, des nyssacées, des alangiées et des gelsémiacées.

(2) *Plateforme aromatique* : dans cet article, ce terme désigne l'unité acide pyrocatéchique séparant les deux unités indoliques dans la structure de la bipléiophylline.

(3) *HMBC* : séquence de RMN hétéronucléaire (entre noyaux d'atomes d'hydrogène et noyaux d'atomes de carbone) à deux dimensions permettant de représenter graphiquement les corrélations à longue distance entre des noyaux d'hydrogène et de carbone séparés principalement par trois liaisons covalentes (³J), mais également dans certains cas les corrélations entre des noyaux d'hydrogène et de carbone séparés par deux et quatre liaisons (²J, ⁴J).

[1] Szabó L.F., Rigorous biogenetic network for a group of indole alkaloids derived from strictosidine, *Molecules*, **2008**, *13*, p. 1875.

[2] O'Connor S.E., Maresh J.J., Chemistry and biology of monoterpene indole alkaloid biosynthesis, *Nat. Prod. Rep.*, **2006**, *23*, p. 532.

[3] Kam T.-S., Tan S.-J., Ng S.-W., Komiyama K., Bipleiophylline, an unprecedented cytotoxic bisindole alkaloid constituted from the bridging of two indole moieties by an aromatic spacer unit, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, p. 3749.

[4] Lachkar D., Denizot N., Bernadat G., Ahamada K., Beniddir M.A., Dumontet V., Gallard J.-F., Guillot R., Leblanc K., Otogo N'ngang E., Turpin V., Kouklovsky C., Poupon E., Evanno L., Vincent G., Unified biomimetic assembly of voacalgine A and bipleiophylline via divergent oxidative couplings, *Nat. Chem.*, **2017**, *9*, p. 793.

[5] Denizot N., Lachkar D., Kouklovsky C., Poupon E., Evanno L., Vincent G., Divergent oxidative couplings between indoles and 2,3-dihydroxybenzoic acid derivatives for the biomimetic synthesis of voacalgine A and bipleiophylline, *Synthesis*, **2018**, doi:10.1055/s-0036-1591910.

[6] Koval I. A., Gamez P., Belle C., Selmezci K., Reedijk J., Synthetic models of the active site of catechol oxidase: mechanistic studies, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, p. 814.

[7] Nematollahi D., Khoshafar H., Investigation of electrochemically induced Michael addition reactions: oxidation of some dihydroxybenzene derivatives in the presence of azide ion, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, p. 4742.

[8] Nematollahi D., Dehdashtian S., Electrochemical oxidation of catechol in the presence of indole: a facile and one-pot method for the synthesis of trisindolyl-*o*-benzoquinone, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, p. 645.

[9] Hirasawa Y., Arai H., Rahman A., Kusumawati I., Zaini N.C., Shirota O., Morita H., Voacalgines A-E, new indole alkaloids from *Voacanga grandifolia*, *Tetrahedron* **2013**, *69*, p. 10869.

[10] Morgan L.R., Dimerization of 3-carboxybenzoquinone-1,2, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, p. 2634.

[11] Denizot N., Pouilhès A., Cucca M., Beaud R., Guillot R., Kouklovsky C., Vincent G., Bioinspired direct access to benzofuroindolines by oxidative [3 + 2] annulation of phenols and indoles, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, p. 5752.

Natacha DENIZOT,

a obtenu son doctorat à l'Université Paris-Sud^(a).

David LACHKAR,

a été chercheur postdoctorant à l'Université Paris-Sud^(b).

Cyrille KOUKLOVSKY,

professeur de l'Université Paris-Sud^(a).

Erwan POUPON*,

professeur de l'Université Paris-Sud^(b).

Guillaume VINCENT*,

chargé de recherche du CNRS à l'Université Paris-Sud^(a).

Laurent EVANNO*,

maître de conférences de l'Université Paris-Sud^(b).

* erwan.poupon@u-psud.fr, guillaume.vincent@u-psud.fr, laurent.evanno@u-psud.fr

^(a) Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO), UMR CNRS 8181, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Orsay.

^(b) Pharmacognosie et chimie des substances naturelles, UMR CNRS BioCIS 8076, Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, Châtenay-Malabry.

Vers des combustibles encore plus robustes en cas d'accident

Résumé La protection de l'intérieur et de l'extérieur des gaines de combustible de réacteurs nucléaires contre leur oxydation à haute température pourrait constituer un plus pour prolonger leur intégrité en conditions accidentelles. Pour ce faire, le procédé DLI-MOCVD a été développé pour déposer en paroi interne de gaine des revêtements à base de chrome : chrome métallique, carbures de chrome amorphes CrC_x et carbures mixtes de chrome CrSi_yC_x . L'optimisation du procédé de dépôt a été réalisée par le couplage d'expériences et de simulations. Il a aussi été montré que la solution de précurseur organométallique et de solvant utilisée pouvait être directement recyclée en sortie de réacteur, sans étapes de séparation et de purification coûteuses, augmentant le potentiel d'industrialisation du procédé. Les propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements déposés avec ce procédé ont été caractérisées. L'évaluation de leur résistance à l'oxydation à 1 200 °C a révélé les excellentes performances des revêtements CrC_x , puisqu'ils retardent l'oxydation des gaines de plus de deux heures pour une épaisseur de 10 μm , permettant ainsi des interventions en conditions accidentelles.

Mots-clés Revêtements, protection contre l'oxydation, carbure de chrome, CVD, DLI-MOCVD.

Abstract Towards more robust fuels in accident conditions

The internal and external protection of nuclear fuel claddings against high-temperature oxidation might be interesting to extend their integrity under accidental conditions. A DLI-MOCVD deposition process has been developed to protect the inner-wall of fuel claddings with Cr-based coatings: metallic chromium (Cr), amorphous chromium carbide (CrC_x) and mixed chromium carbides (CrSi_yC_x). By coupling experiments and simulations, the deposition process has been optimized. It has also been shown that the organometallic precursor and the solvent used as reactive solution could be directly recycled without complex and costly separation and purification steps, and without reducing the coating quality, which increases the industrialization potential of the process. Physicochemical and structural properties of coatings deposited with this process were characterized. The evaluation of their oxidation resistance at 1 200 °C revealed the excellent performance of CrC_x coatings, which delay the oxidation of more than two hours only for a 10 μm thick coating, enabling intervention in accident situations.

Keywords Coatings, protection against oxidation, chromium carbide, CVD, DLI-MOCVD.

La leçon de Fukushima

La sûreté d'un réacteur nucléaire se base sur un principe dit de la défense en profondeur. Ce dernier consiste en trois barrières successives de protection visant à confiner le combustible nucléaire et les produits de fission en cas d'accident. La première barrière est constituée de ce que l'on appelle les gaines de combustible. Ces tubes en alliage de zirconium d'un diamètre interne d'environ 8 mm et d'un peu plus de 4 m de longueur contiennent les pastilles de combustible UO_2 qui sont le siège des réactions nucléaires. La chaleur dégagée par ces réactions est évacuée à travers la gaine (conducteur thermique) vers le circuit primaire par l'intermédiaire d'un fluide caloporteur qui est de l'eau pressurisée pour les réacteurs nucléaires dédiés à la production d'électricité en France. C'est le circuit primaire qui constitue la deuxième barrière de confinement. La chaleur est ensuite retransmise à un deuxième circuit d'eau au sein d'un



Partie haute des gaines, CEA Saclay. © P. Stroppa/CEA, 26/04/2010.

générateur de vapeur pour produire ultérieurement de l'électricité par turbine. Si la première barrière venait à rompre, c'est le circuit primaire qui retiendrait alors les produits radioactifs présents dans le combustible. Enfin, le bâtiment en béton abritant le réacteur sert d'enceinte de confinement ; c'est la troisième barrière et l'ultime rempart dans l'éventualité où le circuit primaire romprait.

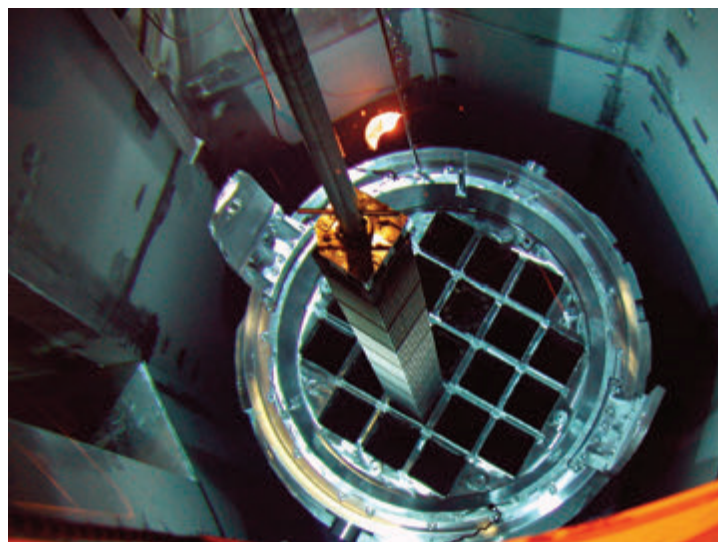
Lors de la catastrophe nucléaire de Fukushima au Japon, la succession d'un séisme et d'un tsunami a entraîné l'arrêt du refroidissement des cœurs des réacteurs, menant à des conditions équivalentes à un accident de perte de réfrigérant primaire (APRP). Les gaines de combustible ont alors été soumises à une élévation brutale de leur température et pression interne ayant entraîné leur éclatement. À l'extérieur et à l'intérieur de la gaine, l'eau s'est retrouvée sous forme de vapeur portée jusqu'à 1 200 °C et la vapeur a oxydé très rapidement les parois

externes et internes de la gaine. Les gaines se sont désintégrées, libérant le combustible dans le circuit primaire et entraînant un relargage massif de matière radioactive. D'autres phénomènes plus complexes ont pu aussi entrer en jeu, menant à la perte d'intégrité du gainage, comme par exemple la fragilisation secondaire par l'hydrogène des alliages de zirconium utilisés. Cet accident est le type le plus grave référencé (niveau 7), avec un seul équivalent : l'accident nucléaire de Tchernobyl en 1986. Un revêtement de gaine qui pourrait passivement retarder ou atténuer l'apparition d'une défaillance structurelle de l'assemblage gaine/combustible en cas d'APRP pourrait soit diminuer le relargage de matière radioactive vers l'environnement, soit l'empêcher totalement en cas de remise en service rapide du circuit de réfrigérant.

Un gainage plus robuste en conditions accidentelles

Depuis le terrible accident de la centrale de Fukushima, la communauté internationale s'est engagée dans une politique d'amélioration continue et globale. Dans ce cadre, de nombreux travaux ont été entrepris pour augmenter les marges de sûreté des réacteurs nucléaires. Parmi ceux-ci, on peut citer les EATF (« enhanced accident tolerant fuel ») qui consistent en de nouvelles solutions pour les gaines de combustible, plus robustes en conditions accidentelles, c'est-à-dire permettant notamment de retarder, voire d'éviter ces phénomènes d'oxydation pour augmenter la durée pendant laquelle la gaine reste intègre en conditions accidentelles. À ce titre, plusieurs concepts sont étudiés pour apporter une solution à court terme. La majorité se base sur un gainage classique renforcé en paroi externe par l'application d'un revêtement protecteur. Tous les grands acteurs internationaux proposent au moins une solution de ce type. On peut par exemple mentionner le revêtement externe en chrome développé par Framatome et le CEA, déposé par un procédé en voie sèche de type PVD (« physical vapor deposition »), qui améliore grandement la résistance à l'oxydation du gainage et ses propriétés mécaniques à haute température. Cependant, la possibilité de coupler à cette première barrière externe une seconde barrière interne n'a pas encore été considérée. En effet, en conditions accidentelles, suite à l'éclatement de la gaine, la paroi interne se retrouve également exposée à de la vapeur à très haute température et sujette à une hydruration secondaire très préjudiciable à ses propriétés mécaniques.

Les défis techniques à relever pour la protection interne sont nombreux. La géométrie des gaines n'est pas en soi complexe mais ses dimensions (longueur/diamètre > 500) conduisent à des études longues et coûteuses de développement de procédés. Le procédé de dépôt développé devra permettre de revêtir de manière homogène en épaisseur tout l'intérieur de la gaine avec une épaisseur d'une dizaine de micromètres. De plus, le matériau déposé devra répondre à un certain nombre de contraintes environnementales et économiques (toxicité du procédé, consommation énergétique ou encore taux de production). Le choix du procédé est tout aussi important que le choix du matériau et les deux sont intimement couplés en termes de performances. Il faut évidemment que ce premier n'endommage pas le gainage et cela impose une température de traitement qui ne dépasse pas les 500 °C, ce qui est indispensable pour ne pas dégrader les traitements thermiques des alliages de zirconium de dernière génération qui s'échelonnent entre 550 et 800 °C [1]. De plus, le procédé doit pouvoir être facilement et rapidement porté de l'échelle



Insertion d'un assemblage de gaines dans un réacteur. © Foro Nuclear.

du laboratoire à plus grande échelle dans l'optique d'une éventuelle future industrialisation. L'objectif est donc multiple et requiert une approche multidisciplinaire mêlant expérimentations, caractérisations et simulations numériques, le tout en matériaux et génie des procédés. En effet, il s'agit de développer des revêtements innovants et performants par un nouveau procédé de dépôt répondant au cahier des charges exigeant des gaines de combustible nucléaire.

Une solution procédé-matériau

La technologie de dépôt retenue pour ce développement appartient à la famille des procédés en voie sèche de type CVD (« chemical vapor deposition »). C'est plus précisément la DLI-MOCVD (« direct liquid injection-metal organic chemical vapor deposition ») qui a été choisie. C'est un des procédés le plus adapté pour cette configuration de tubes longs et étroits : il doit permettre de garantir un revêtement suffisamment homogène en épaisseur sur toute la longueur, à l'intérieur de la gaine, tout en respectant les critères environnementaux imposés par REACH (en particulier l'absence d'utilisation du chrome à l'état de valence VI dans le procédé de dépôt). Les autres procédés classiques de dépôt de couches minces comme la projection thermique ou la pulvérisation cathodique magnétron ne permettent pas de déposer un revêtement à l'intérieur d'un tube de diamètre aussi faible et sur une longueur de plus de 4 m. Enfin, le dépôt en bain électrolytique ne nous paraissait pas viable au niveau environnemental à cause des solutions liquides très toxiques et nocives employées (chrome VI).

Comme dans tous les procédés CVD, la variante DLI-MOCVD utilise un précurseur chimique qui après réaction avec d'autres espèces en phase homogène et/ou hétérogène, formera le revêtement désiré. Les précurseurs employés en MOCVD sont des molécules organométalliques qui ont généralement une température de décomposition bien moindre que celle des précurseurs « classiques » comme des halogénures (environ 1 000 °C). Il est donc possible, suivant le système chimique considéré, de faire baisser la température de dépôt en dessous de 500 °C, ce qui n'induit pas de modification de l'état métallurgique et donc ne perturbe pas les propriétés mécaniques des alliages de zirconium à traiter. L'apport de la technologie DLI (injection liquide directe pulvérisée) concerne la génération de hauts débits de phase vapeur

réactive. Le précurseur est ici dissous ou dilué dans un solvant organique, puis cette solution est fractionnée en nuage de microgouttelettes sous vide grâce à un injecteur. L'injection pulsée se fait directement dans une chambre dont les parois sont chauffées pour évaporer la solution sans décomposition prématurée du précurseur. Les avantages de ce système d'injection sont la grande stabilité dans le temps des débits générés ainsi que les fortes quantités qui peuvent être injectées, même avec des précurseurs organométalliques à faible pression de vapeur, garantissant une forte concentration en précurseur dans la phase vapeur, condition requise pour l'alimentation des réacteurs de grandes tailles et l'obtention de fortes vitesses de dépôt.

Le choix des matériaux à déposer s'est fait sur des revêtements à base de chrome, ces derniers étant déjà largement utilisés dans l'industrie automobile, maritime et des outils de coupe, à des fins de protection contre l'usure abrasive, la corrosion et parfois la combinaison des deux à hautes températures. Il est intéressant de constater que ces revêtements à base de chrome ne sont pas complètement inconnus du nucléaire. Un brevet avait déjà été publié par Framatome et Cogema pour déposer des revêtements d'oxydes de chrome par MOCVD à l'intérieur de gaines de combustible pour lutter contre un autre problème, celui de l'interaction entre la pastille de combustible et la gaine [2].

Un précurseur contenant du chrome à l'état de valence nulle a été sélectionné. Parmi la famille des bis(arène)chrome qui est caractérisée par une structure sandwich avec un atome de chrome au degré d'oxydation zéro, le bis(benzène)chrome (BBC, composé solide) et le bis(éthylbenzène)chrome (BEBC, composé liquide) présentés en figure 1 ont été évalués.

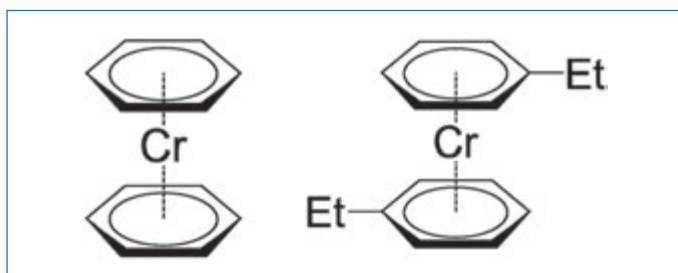


Figure 1 - Molécules de bis(benzène)chrome, $(C_6H_6)_2Cr$, et de bis(éthylbenzène)chrome, $((C_2H_5)C_6H_5)_2Cr$, utilisées comme précurseurs pour le dépôt.

Les revêtements qui ont pu être déposés avec ces précurseurs sont du chrome métallique, des carbures de chrome CrC_x et des carbures de chrome mixtes $CrSi_yC_x$. La diversité de ces revêtements base chrome résulte d'un besoin de multifonctionnalité : couche d'accrochage (Cr), revêtement de protection CrC_x et amélioration de la stabilité thermique ($CrSi_yC_x$). C'est donc un procédé innovant doublé d'un matériau avancé que nous avons développé.

Un développement couplé expériences-simulation

Afin d'optimiser le procédé de dépôt pour atteindre un jeu optimal de paramètres expérimentaux menant à un dépôt uniforme dans toute la longueur de la gaine, une simulation numérique de ce dernier a été construite. Un schéma réactionnel de la décomposition du précurseur a été proposé et introduit dans la simulation numérique du réacteur. Il prend à la fois en compte la thermodynamique et la cinétique de réaction du précurseur de chrome.

Fonctionnement du procédé DLI-MOCVD utilisé

Un ou des précurseurs organométalliques sont dissous ou dilués dans un solvant organique puis la solution liquide est évaporée. Cette vapeur réactive arrive ensuite dans un tube réacteur, en fait un tube en silice avec un porte-échantillon plat ou directement un tronçon de tube de gaine, où elle est activée thermiquement par un four à mur chaud. De ce fait, la croissance du revêtement est possible sur toute surface suffisamment activée. Le BBC et le BEBC ont la particularité de se décomposer pour former un dépôt à base de chrome à partir de 350 °C, ce qui est tout à fait compatible avec les alliages de zirconium. Après avoir traversé la partie réacteur, la phase gazeuse enrichie en sous-produits est déviée vers un système de piégeage et de recyclage. Le recyclage du précurseur est une innovation du procédé rendue possible grâce au système chimique choisi. En effet, le précurseur est assez stable pour ne réagir significativement qu'au contact d'une surface. Le précurseur non consommé et le solvant sont ainsi réutilisables après condensation sélective afin de maximiser le taux de conversion du procédé et réduire son coût, sans nuire à la qualité du revêtement [3], et tout en minimisant les rejets de produits chimiques.

Aucun mécanisme élémentaire précis n'avait déjà été avancé dans la littérature pour rendre compte de la croissance de carbures de chrome ou de chrome métallique par décomposition du précurseur BBC ou BEBC. Une réflexion sur le mode de décomposition du précurseur et la croissance du revêtement a été engagée pour identifier les réactions chimiques prédominantes en phases homogène et hétérogène. Après une série de vérifications expérimentales et bibliographiques, mais aussi à la suite de considérations sur l'équilibre thermodynamique des produits de réaction, un mécanisme réactionnel complet pour le dépôt de CrC_x a pu être proposé, consistant en quatre réactions dont une homogène et trois hétérogènes. Ces réactions émanent de la simplification d'un mécanisme plus complet basé sur quatorze réactions [4]. Le mécanisme considéré pour le BBC est présenté dans la figure 2. C'est ce modèle réactionnel de décomposition du précurseur BBC qui a été retenu pour être inséré dans un logiciel de simulation numérique multiphysique (CFD-ACE, www.esi-group.com). La cinétique a été ajustée sur une première configuration géométrique par un ensemble de six expériences de dépôt dans des tubes de 30 cm de long et de 24 mm de diamètre interne. Elle a ensuite été confrontée à une deuxième géométrie légèrement différente pour être validée grâce à deux expériences dans un tronçon de gaine de 1 m de long et 8 mm de diamètre interne. Ce sont les profils de vitesse de croissance mais aussi les compositions élémentaires des revêtements mesurées par microsonde électronique qui ont servi pour l'ajustement et la validation du modèle numérique. Les profils de vitesses de croissance expérimentaux et simulés obtenus lors des expériences de dépôt sur des tronçons de gaine à 450 et à 400 °C avec une pression de 0,67 kPa sont

Homogène :



Hétérogène :



Figure 2 - Mécanisme réactionnel simplifié de décomposition du bis(benzène)chrome.

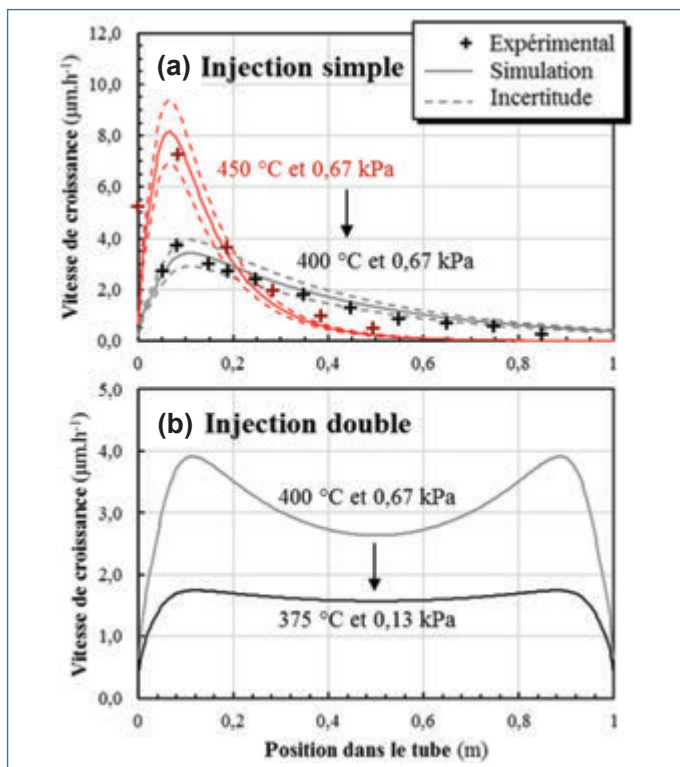


Figure 3 - Profils de vitesse de croissance de revêtements Cr_xC_y déposés dans un tronçon de gaine de 1 m : (a) comparaison expérimentale et simulation en simple injection (450 et 400 °C à 0,67 kPa) ; (b) simulation en double injection (400 °C et 0,67 kPa, puis 375 °C et 0,13 kPa).

présentés en figure 3a. On peut y voir un très bon accord entre les données de l'expérience et les résultats de la simulation malgré la complexité de la géométrie et des phénomènes réactionnels.

Cette démarche couplant expériences et simulation a permis de définir une fenêtre expérimentale théorique conduisant à un dépôt uniforme en épaisseur sur un tronçon de gaine de 1 m, en réduisant la température à 375 °C et la pression à 0,13 kPa (figure 3b). Pour obtenir cette uniformité, il est nécessaire de passer par un procédé en deux phases. Un premier dépôt est fait avec une injection de la phase gazeuse réactive à un bout du tronçon, puis un deuxième en injectant à partir de l'autre extrémité, les conditions de dépôt étant gardées constantes par ailleurs. Même si cela n'a pas encore été testé aujourd'hui, il est important de noter que ceci est facilement réalisable expérimentalement sur une même installation sans avoir à interrompre longuement le procédé lors du changement d'injection et donc sans créer une interface entre les deux dépôts. Enfin, la vitesse de croissance obtenue sur toute la longueur est de l'ordre de $1,7 \mu\text{m h}^{-1}$, ce qui n'est pas rédhibitoire industriellement.

Le couplage expériences-simulation a permis de mieux comprendre le procédé et d'accélérer la recherche de fenêtres expérimentales optimales. Des modèles homologues pourront être développés pour les bis(arène)M, où M est un métal de transition.

Les revêtements déposés

Suivant la température de la chambre du réacteur et la sursaturation du précurseur au voisinage du substrat, des revêtements de carbures de chrome Cr_xC_y amorphes ou cristallisés ont pu être déposés à l'intérieur de tronçons de gaine, à partir du mélange de précurseur (BBC ou BEBC) en solution dans un solvant (toluène). La phase amorphe a été privilégiée du fait de sa microstructure lisse, dense et exempte de joints de grains qu'il est possible de faire croître en dessous de 500 °C (figure 4) et qui devrait constituer une très bonne barrière face à l'oxydation haute température et à la diffusion de l'oxygène. Ces revêtements carbures sont constitués d'une matrice de carbure de chrome amorphe $\alpha\text{-Cr}_x\text{C}_y$ de composition très proche de Cr_7C_3 avec un excès de C-libre. Ce dernier a majoritairement une structure graphitique turbostratique (empilement désordonné de feuillets de graphène) avec des domaines de cohérence nanométriques (environ 35 nm), le reste étant sous la forme de chaînes de *trans*-poly-acétylène pouvant border et interconnecter les plans de graphène. Des atomes de chrome individuels seraient intercalés entre ces plans de graphène dans une configuration sandwich similaire à la structure moléculaire du précurseur bis(arène)chrome [5] et d'autres atomes de chrome de la matrice $\alpha\text{-Cr}_7\text{C}_3$ interagiraient avec les feuillets de graphène externes des agrégats graphitiques, à l'instar du greffage du chrome sur du graphène, des nanotubes de carbone ou des fullerènes qui forme des complexes hexahapto $\eta^6\text{-Cr}$ [6]. Cet ensemble d'interactions formerait un réseau très désordonné 3D plus rigide qu'une nanostructure purement graphitique sans interaction avec la matrice dans laquelle elle est incluse [7]. Les revêtements Cr_xC_y amorphes déposés avec une solution de précurseur et de solvant recyclés après collecte par piégeage cryogénique montrent des caractéristiques similaires, tant au niveau de la microstructure, de la cristallographie ou de la composition, malgré la concentration en précurseur bien plus faible dans la solution injectée initialement (non recyclée). Finalement, la seule différence significative a été trouvée par spectrométrie Raman. Les spectres des revêtements recyclés sont caractéristiques d'un désordre plus grand dans les nanodomains graphitiques par rapport aux revêtements non recyclés [8], ce qui résulte d'un taux d'interactions plus grand entre le chrome et les feuillets de graphène, ces interactions étant assimilables à des défauts.

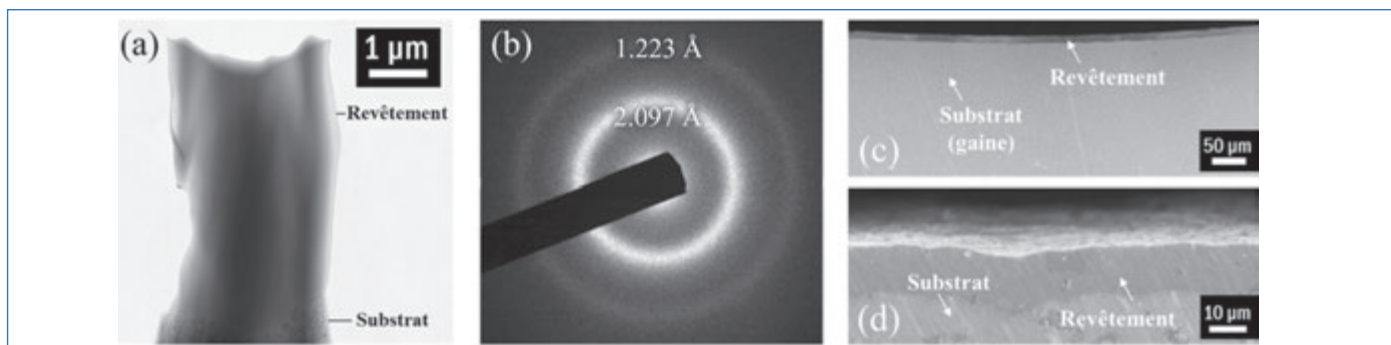


Figure 4 - (a) Observation par microscopie électronique en transmission d'un revêtement Cr_xC_y amorphe déposé sur un substrat plan en alliage de zirconium ; (b) cliché de diffraction associé au revêtement ; (c) et (d) observations par microscopie électronique à balayage d'un revêtement Cr_xC_y amorphe déposé en paroi interne d'un tronçon de gaine en alliage de zirconium.

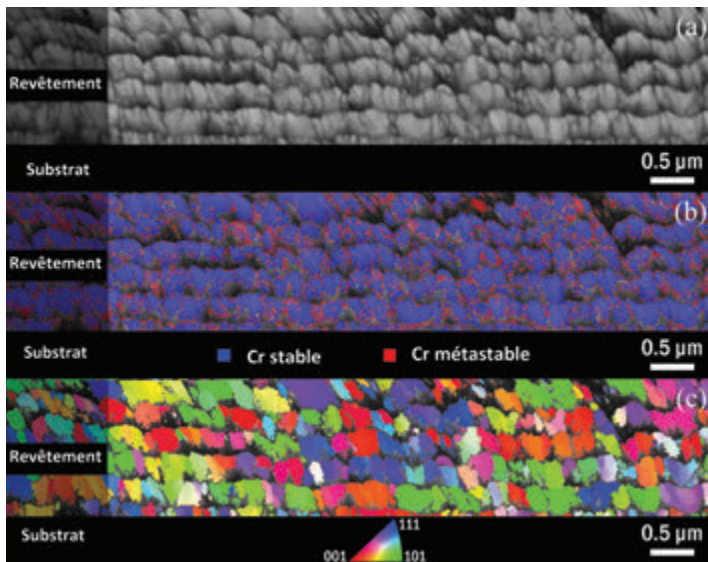


Figure 5 - Analyses EBSD d'une coupe d'un revêtement biphase multicouche de chrome déposé à 400 °C et 6,7 kPa : (a) contraste de bande ; (b) cartographie de phases montrant la phase métastable en rouge ; (c) figure de pole inverse montrant l'absence de texture (axe z).

L'ajout de thiophénol C_6H_5SH à la solution de précurseur et de solvant (BEBC et toluène) a permis de déposer des revêtements de chrome métallique cristallisé à 400 °C. Une compétition d'adsorption se met en place entre les molécules d'additifs et les ligands benzène, dont la décomposition hétérogène se trouve drastiquement diminuée avec pour conséquence une inhibition de l'incorporation de carbone. Ces revêtements sont très légèrement contaminés en soufre (moins de 1 % at. mesurés en microsonde) car l'additif bien qu'ajouté en faible quantité par rapport au BEBC (2 % mol), se décompose un peu lors du procédé. Il se trouve que les revêtements sont constitués de deux phases de chrome cristallisé qui ont pu être identifiées par diffraction des rayons X et par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD). La première phase Cr-bcc, majoritaire, est stable, et la seconde δ -Cr, minoritaire (quantifiée à 6 % par EBSD et visible en rouge sur la figure 5b), est métastable. Cette phase métastable, qui subsiste jusqu'à 450 °C puis se transforme irréversiblement en phase stable [7, 9-10], constitue donc une signature du procédé DLI-MOCVD qui opère à seulement 400 °C [7]. Une microstructuration du revêtement en multicouche a également été tentée afin de le rendre le plus dense possible dans le but de renforcer son rôle barrière et sa résistance à l'oxydation. Une monocouche à croissance colonnaire a ainsi été remplacée par un ensemble de couches pour lequel chacune des monocouches le constituant est à croissance quasi-équiaxe. La porosité générée par les espaces inter-colonnes perpendiculaires à la surface du substrat à protéger dans le cas du revêtement monocouche est ainsi évitée ou fortement minimisée et on obtient un revêtement multicouche, polycristallin et non texturé comme les analyses EBSD le montrent en figure 5a et 5c.

Performances techniques des revêtements en cas d'accident

La résistance à l'oxydation haute température des revêtements à base de chrome déposés par DLI-MOCVD a pu être évaluée en reproduisant partiellement d'hypothétiques conditions d'accident conduisant à la perte de réfrigérant primaire. Deux tests ont été mis en œuvre. Des mesures par analyse thermogravimétrique (ATG) ont d'abord été entreprises. Elles ont permis de suivre la prise de masse d'échantillons

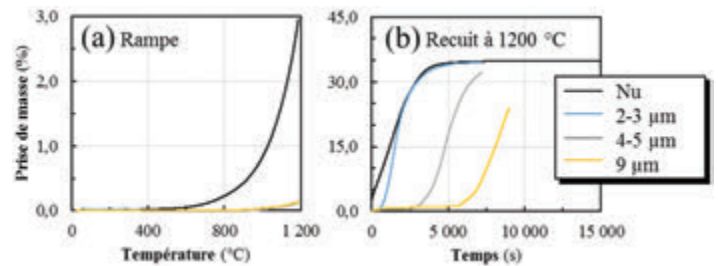


Figure 6 - Analyses thermogravimétriques sous air humide (27,5 % d'humidité relative mesurée à 25 °C) d'échantillons en alliage de zirconium nu et revêtus par Cr_x amorphe pour différentes épaisseurs de revêtements : (a) rampe en température de 25 à 1 200 °C et (b) recuit à 1 200 °C.

en alliage de zirconium nus et revêtus lors d'une rampe en température de 25 à 1 200 °C à une vitesse de chauffe de 40 °C min^{-1} , puis lors d'un recuit à 1 200 °C, le tout sous atmosphère d'air sec ou d'air humide (27,5 % d'humidité relative mesurée à 25 °C). Les analyses ont montré que les revêtements en carbures de chrome amorphes étaient les plus performants. Les résultats sous air humide sont présentés sur la figure 6 pour des revêtements Cr_x amorphes de différentes épaisseurs, ainsi qu'une comparaison à un échantillon nu d'alliage de zirconium. L'oxydation catastrophique à 1 200 °C sous air sec peut être retardée de plus de deux heures pour une épaisseur de revêtement Cr_x de seulement 10 μm et de plus d'une heure et demie sous air humide. La protection conférée par les revêtements est efficace et est d'autant plus longue que l'épaisseur du revêtement est grande.

Un deuxième test plus représentatif des conditions d'accident de perte de réfrigérant primaire a été mis en œuvre. Il consistait en un chauffage à 1 100 °C sous air sec pendant 14 minutes suivi d'une trempe à l'eau d'un échantillon d'alliage de zirconium recouvert de Cr_x amorphe, censée simuler un nettoyage brutal du cœur du réacteur après une perte de réfrigérant. Là encore, le revêtement est bénéfique pour retarder la défaillance de l'échantillon par oxydation puisque les différentes caractérisations effectuées ont permis de vérifier que le substrat en alliage de zirconium n'était pas oxydé et préservait donc son intégrité. Comme on peut le voir sur l'observation en microscopie électronique à balayage en figure 7b, c'est le revêtement qui s'oxyde en premier suivant un mode de dégradation qui lui permet de rester adhérent avec une microstructure toujours dense malgré sa recristallisation. Le profil élémentaire mesuré par spectrométrie à décharge lumineuse en figure 7a confirme les observations, à savoir que seule la partie externe du revêtement s'est oxydée, laissant du revêtement non oxydé sur le substrat, lui-même non oxydé. De plus, une zone d'interdiffusion entre le revêtement et le substrat est visible et ne peut que renforcer l'adhérence du revêtement Cr_x sur le substrat en alliage de zirconium, déjà satisfaisante sans ce phénomène.

Ces deux tests d'oxydation haute température montrent que la diffusion de l'oxygène dans les échantillons revêtus et la cinétique d'oxydation se trouvent fortement ralenties par la présence des revêtements déposés par DLI-MOCVD. Ils jouent un rôle de barrière sacrificielle. Des essais complémentaires sur des tronçons de gaine revêtue par DLI-MOCVD menés récemment au CEA [11] ont été réalisés à 1 200 °C sous vapeur d'eau pendant dix minutes suivi d'une trempe à l'eau. Les conclusions sont similaires : le revêtement en carbure de chrome amorphe d'une épaisseur initiale d'environ 20 μm empêche l'oxydation de la gaine. Il faudrait que cet essai sévère dure beaucoup plus longtemps pour que l'alliage de zirconium ne s'oxyde à son tour.

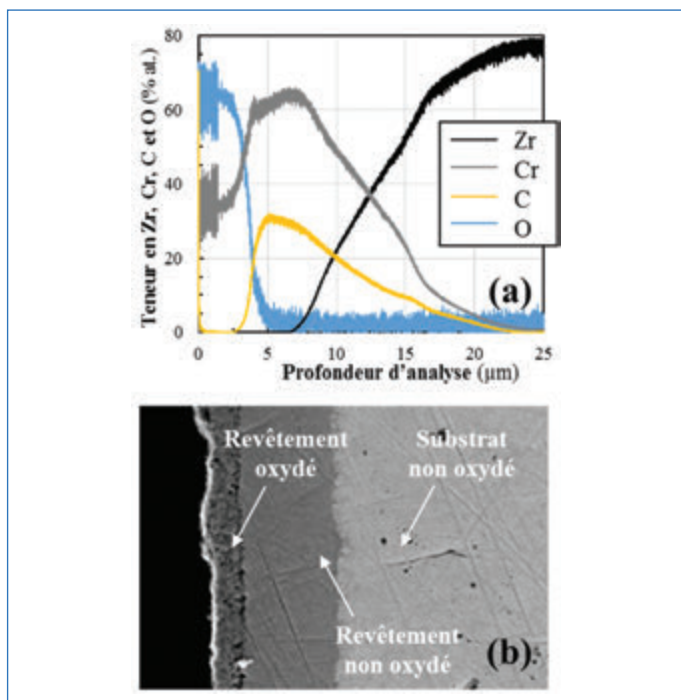
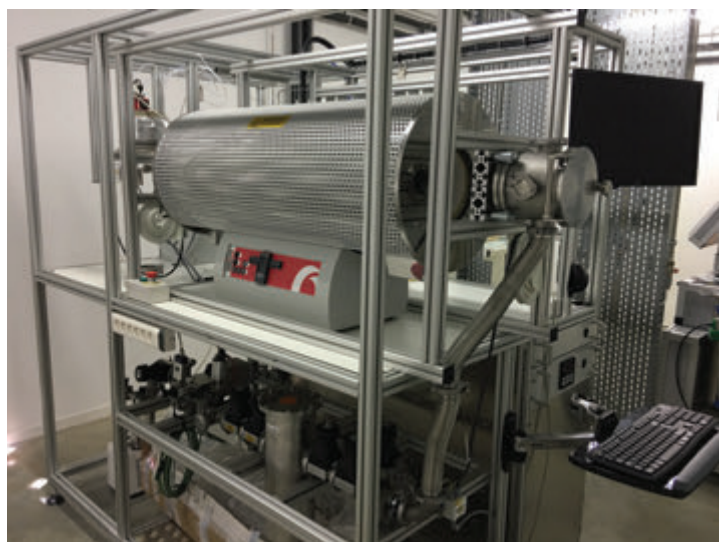


Figure 7 - Analyses par spectroscopie de décharge lumineuse et par microscopie électronique à balayage (coupe) d'un revêtement CrC_x amorphe de $9 \mu\text{m}$ déposé sur une plaque en alliage de zirconium ayant subi une chauffe de 14 min à $1\,100^\circ\text{C}$ sous air sec suivie d'une trempe à l'eau.



Le réacteur pilote réalisé par Dephis. © CEA.

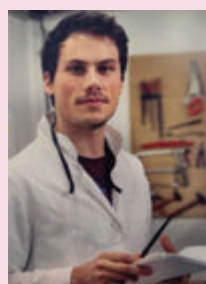
Un réacteur pilote en test

Le procédé DLI-MOCVD est original et adaptable pour déposer des revêtements satisfaisant au cahier de charges contraignant des gaines de combustible nucléaire et de la protection interne contre l'oxydation de ces gaines. Les revêtements à base de chrome élaborés ont des caractéristiques structurales et chimiques à fort potentiel pour la protection interne des gaines en milieu radiatif et oxydant. De plus, ces revêtements présentent des propriétés mécaniques remarquables offrant des potentialités d'utilisation au-delà du secteur nucléaire, par exemple en tribologie (dureté élevée, résistance à l'usure abrasive accrue, tenue haute température).

Ces travaux ont aussi permis de concevoir, réaliser et démarrer un premier pilote de DLI-MOCVD équipé d'un réacteur de 100 cm de long et 15 cm de diamètre interne. Ce réacteur pilote servira de moyen d'élaboration préférentiel pour développer de nouvelles solutions de revêtements, autant

au niveau de leur architecture (multicouche, nanocomposite, couche à gradient de composition) que de leur composition (phases spécifiques originales), mais aussi permettra de traiter des pièces de géométrie complexe de plus grande taille ainsi que des ensembles d'environ quinze tronçons de gaine pour les protéger en face interne. Des essais plus représentatifs sont en cours au CIRIMAT et au CEA pour continuer le développement du procédé DLI-MOCVD et des revêtements en carbures de chrome amorphes pour la protection interne des gaines. Dans tous les cas, ces revêtements devront se coupler à une protection externe pour une sûreté accrue du combustible. Ces travaux sur la protection interne sont à l'heure actuelle pionniers au sein de la communauté scientifique qui se concentre uniquement sur la protection externe.

- [1] Mardon J.-P., Charquet D., Senevat J., Influence of composition and fabrication process on out-of-pile and in-pile properties of M5 alloy, in *Zirconium in the Nuclear Industry: twelfth international symposium*, G.P. Sabol, G.D. Moan (eds), ASTM International, **2000**, 1354, p. 505-522.
- [2] Hertz D., Audisio S., Defoort F., Idrissi H., Procédé de réalisation d'une couche d'isolation en oxyde de chrome entre les pastilles et la gaine d'un élément combustible nucléaire et élément combustible comportant une telle couche d'isolation, Brevet EP 0409 693, **1993**.
- [3] Schuster F., Maury F., Michau A., Pons M., Boichot R., Lomello F., Procédé de dépôt d'un revêtement par DLI-MOCVD avec recyclage direct du composé précurseur, Brevet WO 2017103546, **2017**.
- [4] Michau A., Dépôts chimiques en phase vapeur de revêtements à base de chrome sur surfaces complexes pour environnements extrêmes: expérimental et simulation, Thèse de doctorat, INP Toulouse, **2016**.
- [5] Bui V.Q., Le H.M., Graphene-Cr-graphene intercalation nanostructures: stability and magnetic properties from density functional theory investigations, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, p. 3605.
- [6] Sarkar S., Niyogi S., Bekyarova E., Haddon R.C., Organometallic chemistry of extended periodic π -electron systems: hexahapto-chromium complexes of graphene and single-walled carbon nanotubes, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, p. 1326.
- [7] Michau A., Maury F., Schuster F., Boichot R., Pons M., Evidence for a Cr metastable phase as a tracer in DLI-MOCVD chromium hard coatings usable in high temperature environment, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 422, p. 198.
- [8] Michau A., Maury F., Schuster F., Boichot R., Pons M., Monsifrot E., Chromium carbide growth at low temperature by a highly efficient DLIMOCVD process in effluent recycling mode, *Surf. Coat. Technol.*, **2017**, 332, p. 96.
- [9] Kimoto K., Nishida I., An electron diffraction study on the crystal structure of a new modification of chromium, *J. Phys. Soc. Japan*, **1967**, 22, p. 744.
- [10] Nishida I., Kimoto K., Crystal habit and crystal structure of fine chromium particles: an electron microscope and electron diffraction study of fine metallic particles prepared by evaporation in argon at low pressures (III), *Thin Solid Films*, **1974**, 23, p. 179.
- [11] Michau A., Maury F., Schuster F., Brachet J.-C., Rouesne E., Hamon D., Boichot R., Pons M., High-temperature oxidation resistance of chromium based inner-side coatings deposited by DLI-MOCVD for enhanced accident tolerant fuel cladding, soumis à l'*International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, **2018**.



A. Michau

Alexandre MICHAU*, ingénieur-chercheur au CEA, DEN-SEARS. Il a reçu le **prix de thèse Innovation 2017 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France**.

Francis MAURY, directeur de recherche CNRS, CIRIMAT, CNRS/INPT/UPS, Toulouse.

Frédéric SCHUSTER, directeur du Programme Transverse de Compétences Matériaux et Procédés, CEA, Gif-sur-Yvette.

Raphaël BOICHOT, professeur à l'Université Grenoble Alpes, Laboratoire Science et ingénierie des matériaux et des procédés (SIMAP), CNRS, 38000 Grenoble.

Michel PONS, directeur de recherche au CNRS, Université Grenoble Alpes, SIMAP, CNRS, 38000 Grenoble.

Éric MONSIFROT, président de la société DEPHIS (développement et mise en œuvre de revêtements innovants, www.dephis.com), Étupes (Doubs).

*CEA, DEN-SEARS, Service d'Études analytiques et de réactivité des surfaces, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette.
Courriel : alexandre.michau@cea.fr

Les Olympiades de la chimie dans les lycées français à l'étranger

Les Olympiades Nationales de la Chimie (ONC) se sont ouvertes aux élèves scolarisés dans les établissements français à l'étranger en 2008, preuve du rayonnement au-delà de nos frontières de ce concours pour lequel l'implication et l'enthousiasme des jeunes participants sont démontrés à chaque nouvelle édition. Ces dix années d'implication de l'AEFE (Agence pour l'enseignement français à l'étranger) ont été mises en avant le 6 avril dernier lors de la cérémonie qui a conclu les 34^e ONC (voir p. 57).

Retournons-nous à cette occasion sur la préparation particulière aux ONC liée à la dispersion des établissements participants dans les cinq continents, sur la sélection des candidats et le palmarès des élèves de l'AEFE depuis leur première participation.

L'AEFE et les Olympiades : l'engagement dans l'aventure

Initié par Marie-Blanche Mauhourat, inspectrice générale de l'Éducation nationale qui était alors IA-IPR* de sciences physiques à l'AEFE, et Gérard Lhommet, président du comité d'orientation des ONC, le partenariat entre les établissements d'enseignement français à l'étranger et les ONC a débuté au cours de l'année scolaire 2008-2009 par la création d'une délégation académique dite « Reste du monde ». Le délégué de cette académie est aussi coordonnateur des Olympiades à l'AEFE.

Ce réseau regroupe actuellement 492 établissements répartis dans 137 pays, pour un total d'environ 350 000 élèves de la maternelle au baccalauréat, dont 40 % de Français (voir carte). Le potentiel de participation à des concours tels que les Olympiades est donc très important, mais les contraintes liées à la dispersion des établissements sont souvent un frein à la participation des collègues. Néanmoins, depuis dix ans, près de 2 600 élèves venant de 88 établissements répartis dans 49 pays à travers le monde se sont présentés au concours scientifique ou au concours « Parlons Chimie », avec une participation en constante augmentation. Depuis 2009, près d'une quarantaine d'élèves de l'AEFE se sont qualifiés pour les finales



La délégation AEFE au concours national en 2013.



Les établissements de l'AEFE, en rouge : établissements ayant participé aux ONC depuis 2009.

des deux concours, avec trois victoires à « Parlons chimie » et plusieurs candidats placés dans les vingt premiers au concours scientifique (voir le palmarès complet en *annexe***). Le meilleur classement depuis les dix ans de participation de l'AEFE a d'ailleurs été réalisé cette année par Jérémie Collette, franco-canadien, élève en terminale S au lycée Claudel d'Ottawa, qui a terminé huitième de la finale nationale !

Les Olympiades de la chimie ont aussi permis d'impulser localement des coopérations et des échanges très enrichissants entre les établissements français et ceux des systèmes éducatifs étrangers, même si ces derniers ne peuvent pas être sélectionnés pour le concours national. Cela a notamment été le cas à Dakar et à Abu Dhabi où des élèves sénégalais et émiratis sont venus dans les laboratoires des lycées français participer à des TP d'entraînement avec les candidats du système français. Ces coopérations se sont aussi traduites par des visites d'entreprises ou de laboratoires locaux qui n'auraient pas été possibles sans les Olympiades.

À l'AEFE, du fait de la dispersion des établissements autour du globe, il y a de manière générale un grand besoin de communication et de collaboration entre les enseignants. Ce besoin est encore plus important dans le cadre de la préparation et de la sélection aux Olympiades qui se fait avec des sujets communs. Pour permettre cette communication entre les collègues, notamment lors de la conception des sujets et la mise en place des TP, une liste de diffusion et un espace d'échange (Google Drive) sont utilisés. La liste de diffusion des Olympiades est un outil d'échanges, de réflexions pédagogiques et d'informations. Cette nécessaire coopération entre nous permet de s'affranchir des problématiques locales, entraîne un enrichissement de nos pratiques, fait progresser le niveau de préparation des candidats et crée un lien entre les collègues. Ce lien permet des collaborations entre établissements de différents pays sur des projets pédagogiques allant au-delà des Olympiades : participation à d'autres concours, à des actions telles que « Tous chercheurs », voyages scolaires, collaborations pour des stages, échanges scolaires...

Préparation et sélection à l'épreuve scientifique : les contraintes de la dispersion

La préparation aux Olympiades dans le réseau consiste en la réalisation d'au moins quatre TP qui sont conçus par les collègues de l'AEFE ou issus d'échanges avec d'autres académies de métropole et distribués à tous les centres. Localement, les collègues ajoutent, s'ils en ont le temps et les moyens matériels, des visites, des conférences, un entraînement à l'épreuve collaborative de résolution de problème et d'autres séances de TP.

Chaque année, c'est ainsi maintenant près de 300 élèves qui participent à une épreuve écrite en lien avec le thème des Olympiades et un TP afin de sélectionner les deux candidats qui iront à Paris pour la finale du concours national. Ces deux épreuves sont communes à tous les centres de préparation et se déroulent au sein de chaque établissement. Du fait de la dispersion des établissements, il n'est pas possible d'organiser une épreuve collaborative de résolution de problème unique. Les deux finalistes doivent donc avoir une préparation spéciale à cette épreuve avant leur venue à Paris.

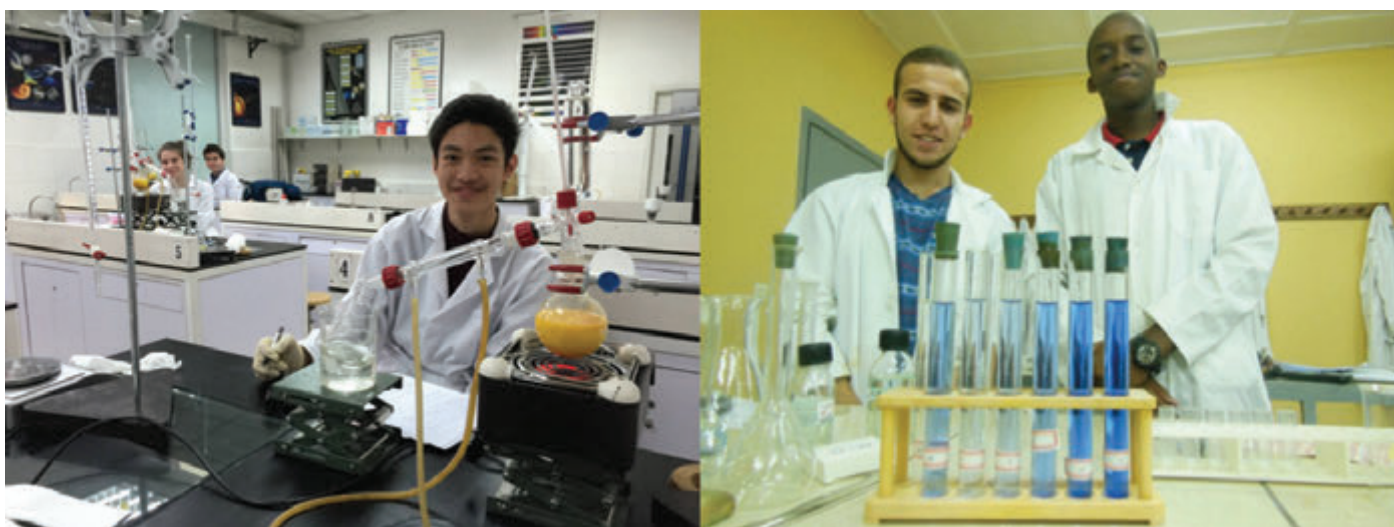
L'organisation de la sélection est confrontée à deux difficultés majeures. Tout d'abord, il est très compliqué de trouver une fourchette de jours pour organiser les épreuves car les calendriers scolaires sont très différents d'une zone à l'autre du globe. Il faut aussi jongler avec les jours fériés locaux, les bacs blancs et les voyages organisés à des moments différents selon les pays. Par ailleurs, la participation des établissements de l'hémisphère sud où l'année scolaire est inversée, comme en Australie ou en Argentine, est quasi impossible car le

baccalauréat se passe en décembre et les grandes vacances en janvier-février. Seuls trois établissements ont tenté une participation : Concepción au Chili, Sydney et Canberra en Australie, mais au prix d'une participation sur deux années scolaires. L'entraînement des élèves se faisait de septembre à novembre en fin de première S et le concours de sélection en mars à la rentrée de l'année de terminale S, solution qui s'avère difficile à mettre en œuvre pour le suivi des élèves.

Une autre difficulté vient de la taille souvent petite des établissements, avec des salles de classe aux taux d'occupation proches de 100 %. Il faut parfois organiser les TP le soir, le week-end ou dans le laboratoire des professeurs.

Enfin, le dernier écueil de taille auquel nous sommes confrontés dans le réseau est la difficulté pour se procurer matériels et produits pour coller au mieux aux thèmes proposés. Il est parfois difficile de trouver certains produits chimiques localement et/ou impossible de les faire venir de France. Il s'agit souvent d'acides, jugés dangereux comme c'est le cas au Maghreb par exemple. Par conséquent, lors de la conception des sujets de préparation et de sélection, nous veillons à n'utiliser que les produits et matériels du programme de terminale S qui sont normalement présents dans tous les lycées. Cela limite la variété des thématiques des situations d'entraînement mais permet d'avoir des TP facilement réalisables dans tous les lycées.

À côté de ces difficultés, on trouve de belles adaptations locales aux thématiques proposées par les ONC. Ainsi, pour « Chimie et agroressources », les élèves ont extrait du sucre de la betterave en Europe et de la canne à sucre en Afrique et Amérique du Sud.



Hydrodistillation à Pékin (à gauche) et échelle des teintes à Kinshasa (à droite).



De gauche à droite : sélection à Tunis, titrage au Liban et fin d'épreuve à Prague.



Axelle Aliphon et Océane Rasolonjatovo, premières S au lycée La Bourdonnais de Curepipe, Ile Maurice, présentent au jury le projet « La canne à sucre... rien ne se perd, tout se transforme ! », lauréat 2017 du concours « Parlons Chimie ».

« Parlons Chimie » : un concours fédérateur

La participation au concours « Parlons Chimie » est en revanche plus facile à mettre en œuvre car la préparation du projet se fait localement et la sélection est opérée directement par le jury du concours en France sur la base de documents dématérialisés, comme pour tous les groupes de candidats métropolitains. La diversité des pays dans lesquels on trouve les lycées français a permis l'émergence d'une grande variété de sujets à thèmes locaux tels que les épices au Maroc,

les algues et leurs produits dérivés en Tunisie, les enjeux de l'eau au Sénégal, la canne à sucre à Maurice ou les plantes du marché d'Ho Chi Minh au Vietnam et leurs applications. L'implication des candidats de l'AEFE a conduit le jury à sélectionner au moins une équipe pour la finale nationale chaque année depuis leur première participation à ce concours en 2011 [1] et leur a permis de remporter trois premiers prix, ce qui est exceptionnel.

Les Olympiades Nationales de la Chimie, avec la préparation mise en place, permettent de contribuer à l'intérêt pour les sciences non seulement des élèves français mais aussi des étrangers scolarisés dans nos établissements. C'est un concours valorisant et motivant pour les élèves et les enseignants qui fédère un certain nombre d'établissements du réseau.

* IA-IPR : inspecteur d'académie-inspecteur pédagogique régional.

** Téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org à partir de la page liée à cet article.

[1] Voir l'article qui a suivi la participation du lycée mauricien en 2015: Maréchal F., La chimie d'aujourd'hui marque des points pour demain: un projet d'enseignement qui plonge les lycéens au cœur de la démarche scientifique, *L'Act. Chim.*, 2015, 399, p. 50.

Vincent BAUMARD,

enseignant expatrié à mission de conseil pédagogique en sciences physiques, zone Europe Centrale et Orientale, délégué de l'académie dite « Reste du monde » et coordonnateur des ONC pour l'AEFE, Lycée français de Prague (République Tchèque).

*Renseignements et inscription : v.baumard@lfp.cz



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 → 2013
- ◆ Pour les abonnés : 2014 → 2018




Un congrès organisé chaque année
par une académie différente



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

Espace Labo	Espace Collège	Espace Lycée	Documents thématiques
Textes statutaires et documents Gestion du laboratoire...	Programmes Liens intéressants	Enquêtes Programmes...	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

120 ans avant celle de Mettler, la balance de Bochkoltz

Résumé Un siècle avant le succès de la « balance Mettler » bien connue, un jeune chimiste, Wilhelm Bochkoltz, en avait conçu une sur le même principe. Un exemplaire appartient aux collections de l'Université Claude Bernard à Lyon. Est-il unique ?

Mots-clés Balance, mesure, Mettler, Bochkoltz.

Abstract 120 years before the Mettler's one, the Bochkoltz's balance

A century before the success of the well-known "Mettler's balance", a young chemist, Wilhelm Bochkoltz, conceived one on the same substitution principle. One is present in the collections of the Claude Bernard University of Lyon. Is it the unique one?

Keywords Balance, mesure, Mettler, Bochkoltz.

L'Université Lyon 1 possède un certain nombre d'appareils du XIX^e siècle, rescapés du déménagement des bâtiments historiques du centre ville vers le nouveau site de Villeurbanne, il y a bientôt cinquante ans. Les documents qui leurs étaient associés n'ont hélas pas été conservés et de ce fait, l'origine (enseignement ou recherche) et le parcours de ces objets sont mal connus car ils ne figurent dans aucun inventaire.

Depuis plusieurs années, ces appareils sont mis en valeur lors de présentations grand public, à l'occasion de la fête de la science par exemple [1] ou sur le site « Science pour tous » de l'université [2]. Parmi ceux-ci, une balance originale dont on ne trouve trace sur aucun catalogue de constructeurs. Depuis cinq ans, j'en montrais la photo à chaque réunion de spécialistes d'histoire des sciences – assemblée générale de l'ASEISTE (Association de Sauvegarde et d'Étude des Instruments Scientifiques et Techniques de l'Enseignement [3]), congrès de la SFHST (Société française d'histoire des sciences et des techniques [4]) –, personne ne connaissait ce modèle. Jusqu'à une réunion, à Turin en 2015, de la Scientific Instrument Commission [5] qui m'a permis de découvrir l'ISASC (International Society of Antique Scale Collectors [6]). Un message avec photo, envoyé un soir très tard, a reçu par retour de courrier cette réponse : « *What a fantastic find, this Bochkoltz substitution balance.* »

L'énigme était résolue ; il ne restait plus qu'à rechercher la trace de M. Bochkoltz d'une part et le principe de la balance de substitution d'autre part [7].

Wilhelm Christian Bochkoltz

Wilhelm Christian Bochkoltz, dont le nom s'orthographe ainsi si l'on se réfère à son acte de naissance, mais qui est parfois écrit Bockholtz, ou même simplement Boholz, est né en 1810 à Trèves, alors chef-lieu du département français de la Sarre, et décédé en 1877 dans la même ville. Son père y était notaire, et sa mère, institutrice, y avait fondé en 1824 une école pour les filles. Wilhelm était l'aîné de quatre enfants, deux filles et deux garçons. L'une des filles a poursuivi l'œuvre de sa mère, l'autre a fait une carrière internationale de cantatrice. Les deux garçons ont été élèves de l'École Centrale de Paris. Le plus jeune (promotion 1843) deviendra inspecteur de la société autrichienne des chemins de fer [8]. C'est l'aîné qui nous intéresse ici.

Peut-être pour améliorer son français, il a d'abord été un brillant apprenti mécanicien à l'école d'application de Metz [9] où enseignait Théodore Olivier. Celui-ci, ancien élève de l'École Polytechnique, répétiteur dans cette même école, enseigna à l'École Centrale de Paris dès sa création en 1829. Wilhelm Bochkoltz, de la promotion 1832, fut donc un de ses premiers élèves puisque la scolarité était de trois ans et que la date de promotion correspond à la date de sortie de l'école.

Ingénieur, Wilhelm Bochkoltz retourna travailler dans sa région natale comme ingénieur civil, d'abord pour les mines de charbon de la Sarre, puis, à partir de 1840, comme inspecteur des aciéries Dillinger. Dès cette époque, il a commencé à herboriser dans la région. En 1855, il a quitté son poste, est retourné s'installer à Trèves et s'est alors consacré entièrement à la botanique [10]. Sa contribution dans ce domaine est importante puisque des spécimens issus de ses herbiers se trouvent dans de nombreuses collections, y compris au Muséum d'histoire naturelle de Paris [11].

C'est pendant son séjour à l'École Centrale que Bochkoltz a inventé son dispositif.

Le compte-rendu de la séance du 19 septembre 1832 de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale (SEIN) [12], présidée par le baron Thénard, indique : « *M. Bochkoltz, élève de l'École Centrale des Arts et Manufactures présente une balance de précision et à contrepoids avec une notice sur cette machine.* »

À l'issue de la séance, le Comité des Arts Mécaniques propose : « *1° de publier dans le bulletin, la description détaillée et raisonnée de la balance de M. Boholz. Les dessins seront sur une grande échelle et porteront les cotes nécessaires, afin que tous les fabricants d'instruments puissent exécuter avec facilité cette nouvelle balance pour laquelle M. Boholz n'a pas pris de brevet, abandonnant généreusement son invention à l'industrie. 2° de décerner à l'auteur une médaille d'argent à titre de récompense.*

3° d'écrire à M. Boholz une lettre de remerciements, dans laquelle on le priera de faire connaître à la société, soit les idées nouvelles qu'il pourrait mettre à exécution par la suite, soit les inventions et procédés qui apparaîtraient autour de lui et qu'il jugerait après un mûr examen, devoir être utiles à l'industrie. » [13].

Le rapport fut publié en 1833 [14], suivi d'un autre article rédigé par Théodore Olivier [15]. Comme le préconisait le comité, ce texte est illustré d'une superbe gravure représentant la

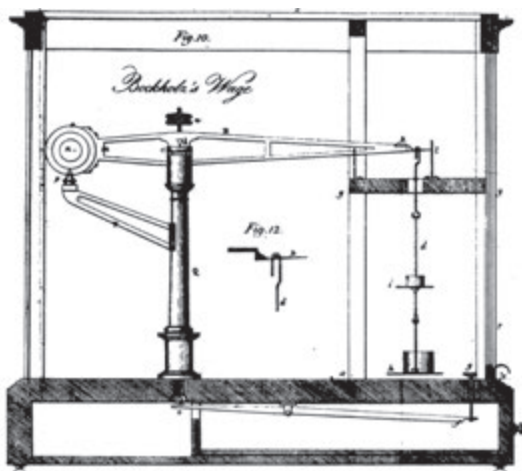


Figure 1 - La gravure de 1833 et la balance de Lyon 1.

balance, et dont l'aspect et les dimensions correspondent exactement à l'objet qui se trouve dans les collections de l'Université Claude Bernard Lyon 1 (figure 1).

Lors de la réunion du comité, l'intérêt de cette balance a été présenté ainsi : « Il résulte de l'examen qui en a été fait par le Comité que la balance de M. Bocholz est d'une grande exactitude, qu'elle est aussi sensible que les balances à fléau, que de plus elle possède sur ces dernières l'avantage d'une sensibilité constante, que sa construction n'exige pas, comme celle des bonnes balances de précision à fléau, de long tâtonnements et une grande habileté; que par conséquent, elle pourra être construite dans les provinces et que son prix peu élevé la mettra à la portée de toutes les fortunes.

Le rapporteur observe que les balances de précision coûtent de 300 à 500 frs tandis que celle de M. Bocholz, exécutée par M. Deleuil, sous les yeux de l'auteur, n'a coûté que 300 frs et qu'il est possible d'en établir pour le prix de 100 frs qui seront tout aussi exactes et tout aussi sensibles. »

Ce texte ne précise pas l'origine de tous les avantages de cette balance puisqu'il ne dit pas qu'il s'agit d'une « balance de substitution », dont seul un petit retour sur l'histoire de l'évolution des balances peut en montrer l'intérêt.

La balance de substitution

Les balances existent comme instrument de mesure depuis l'Antiquité. Elles ont été pendant des siècles constituées d'un fléau auquel étaient suspendus objet à peser et masses marquées. En 1669, Gilles Personne de Roberval eut l'idée de remplacer les plateaux suspendus au fléau par des plateaux posés sur un parallélogramme déformable grâce à ses articulations, les plateaux restant ainsi toujours horizontaux. Par ailleurs, de nombreux perfectionnements techniques ont permis d'améliorer les balances à plateaux suspendus. Cependant, dans tous les cas, une des limites à la précision venait de l'impossibilité d'obtenir une égalité rigoureuse des deux côtés du fléau. Dès le XVIII^e siècle, on y remédiait en réalisant une « double pesée ». Cette technique, attribuée à Jean-Charles de Borda (1733-1799), est une méthode de substitution bien décrite dans les manuels du XIX^e siècle, par exemple dans le *Traité de Physique Expérimentale et Mathématique* de J.B. Biot publié à Paris en 1816 [16]. Il s'agit de réaliser, en conservant la même tare dans l'un des plateaux, deux équilibres : un premier équilibre avec, dans l'autre plateau, uniquement des masses marquées, puis un second, identique, en remplaçant une partie des masses marquées par l'objet à mesurer ;

par différence, on obtient la masse cherchée. Cependant, si cette pesée de substitution avec des balances à fléau symétrique et deux plateaux permet de s'affranchir de l'inégalité des deux bras, elle nécessite deux pesées. Par ailleurs, l'utilisation de tares de masses variables influe aussi sur la précision de la balance, de même que l'atmosphère du laboratoire. C'est à ces inconvénients que Bochholtz a voulu remédier.

Pour cela, il faut que la charge sur le couteau soit toujours la même ; Bochholtz reprend donc le principe de la balance romaine mais au lieu d'avoir une masse constante que l'on déplace, il utilise une masse variable dont la position est fixe sur le fléau. Pour cela, le fléau asymétrique est équipé d'un contrepoids fixe qui correspond à la valeur maximale que peut peser la balance. À l'autre extrémité du fléau sont suspendus deux plateaux superposés, le supérieur pour les poids et l'inférieur pour le corps à peser. À l'équilibre, la valeur de l'ensemble des masses marquées placées dans le plateau correspond à la valeur du contrepoids. Lors de la manipulation, on place le corps à peser dans l'autre plateau et on enlève les masses jusqu'à rétablir l'équilibre. La valeur des masses déplacées correspond à la masse de l'objet.

Au repos, le couteau ne repose pas sur son arête pour éviter de l'émousser. Pour éviter la corrosion par l'atmosphère du laboratoire, la balance est placée dans une cage de verre. Cette cage est divisée en deux par une cloison qui fait que seuls les plateaux sont en contact avec l'atmosphère du laboratoire le temps de la manipulation. Celle-ci peut être faite par un gaucher comme par un droitier, la cage s'ouvrant des deux côtés. Il est précisé que l'ensemble du dispositif doit être réalisé en laiton, sauf les couteaux qui sont en acier et la tige de suspension des plateaux en fer forgé. Pour modifier la valeur maximale de la balance, il suffit de changer de contrepoids.

La discussion lors de la séance de la SEIN nous apprend qu'une telle balance a été construite par Deleuil, qui était alors à Paris le spécialiste de ce type d'appareil, qu'elle a été utilisée pendant un mois pour les contrôles à la Monnaie de Paris, et que ses performances ont été jugées identiques à celles des meilleures balances de Fortin. Mais la durée des oscillations s'avérait trop longue pour un tel usage où les pesées doivent être faites en grand nombre et rapidement. En revanche, on la recommandait pour les laboratoires de chimie. Cependant, malgré l'affirmation d'Olivier comme quoi plusieurs laboratoires s'en seraient équipés, on ne trouve aucune trace d'autres exemplaires de cette balance, ni dans le musée du Conservatoire national des arts et métiers, ni à l'École Centrale. Ce modèle n'a jamais été mis au catalogue du constructeur

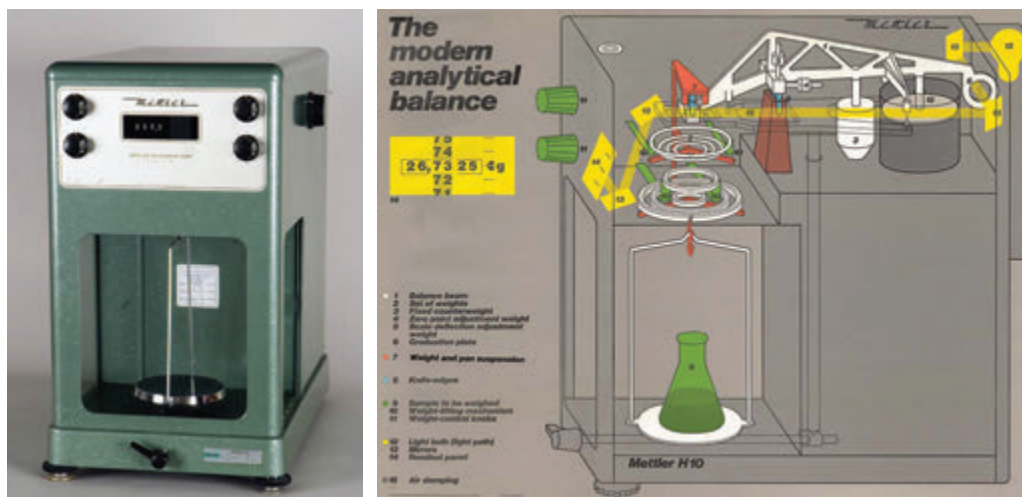


Figure 2 - La balance de Mettler et son principe. © Mettler.

Deleuil [17]. Pourtant, le baron Thénard avait insisté sur son faible coût comparé aux autres balances de précision de l'époque.

L'auteur remercie Michel Cuny pour les photographies de la balance lyonnaise.

La balance de Mettler

Si la balance Bochkoltz a été oubliée, son principe a cependant fait la fortune de la société Mettler, devenue en 1989 la société mondiale Mettler-Toledo, installée dans l'Ohio mais qui possède toujours son siège administratif dans le canton de Zürich. C'est en 1945 que l'ingénieur suisse Erhard Mettler a fondé à Küsnacht sur le lac de Zurich une entreprise de mécanique de précision et qu'il a conçu avec Meier une « *balance d'analyse mono-plateau à substitution et à charge constante* ». Le modèle est bien connu de tous les chimistes et cette balance est structurée exactement comme celle de Bochkoltz, comme le montre la *figure 2*. Dans son histoire de la balance de Mettler, Hans Jenemann explique que le modèle ne put être breveté car le dispositif était connu [18], sans que l'on sache si Mettler avait eu connaissance du modèle imaginé un siècle plus tôt. L'amélioration consistait essentiellement dans la mécanisation de la manipulation, un jeu de boutons à l'extérieur permettant d'enlever ou de poser des masses. Quant au système optique d'affichage, il n'était évidemment pas concevable au début du XIX^e siècle puisqu'alimenté électriquement. C'est également la société Mettler qui a réalisé la première balance de précision totalement électronique en 1973 [19].

Les balances à deux plateaux ont fait l'objet de nombreuses innovations pour améliorer leurs performances, comme en témoigne le spécialiste du sujet Hans Jenemann [20]. Il a pourtant fallu attendre presque un siècle pour que le principe de compensation pensé par Bochkoltz soit repris. Peut-on imaginer que l'exemplaire de Lyon soit un « prototype » que M. Olivier aurait transporté et « oublié » lors d'une visite dans sa ville natale ? Ou en a-t-il fait réaliser un exemplaire par les ateliers de la toute nouvelle Faculté de sciences lyonnaise créée en 1835 ? Seule la découverte d'archives pourrait nous le dire. Si cette balance a vraiment été diffusée et utilisée par les chimistes du XIX^e siècle, on devrait en trouver trace, ce qui ne semble pas être le cas, à moins qu'un lecteur de cet article n'en signale l'existence. Sinon, il serait intéressant de comprendre pourquoi cette innovation n'a pas retenu l'attention des chimistes.

- [1] <http://portaildoc.univ-lyon1.fr/culture/ateliers-de-physique/>
- [2] <http://sciencespourtous.univ-lyon1.fr>
- [3] www.aseiste.org
- [4] <http://sfhst.hypotheses.org>
- [5] Cette association, sous l'égide de l'International Union of History and Philosophy of Science and Technology (IUSPST) regroupe les chercheurs intéressés par les instruments anciens de toutes sortes (<http://scientific-instrument-commission.org>).
- [6] www.isasc.org
- [7] Cet échange a été suivi d'un article de Thomas Allgeier dans la revue de l'ISASC, *Equilibrium*, **2016**, 2, p. 4245.
- [8] Leurs bulletins scolaires se trouvent dans les archives de l'école. Renseignements fournis par Marie-Estelle Créhalet, conservateur, directrice des bibliothèques.
- [9] <https://www.cnsflora.de/bochkoltz/biographie.html> (consulté en janvier 2018).
- [10] Bochkoltz W., Ueber einige cryptogamische Gefäßpflanzen, *Jahresbericht der Gesellschaft für Nützliche Forschungen zu Trier*, **1859**, 60, p. 58.
- [11] Cette courte biographie doit beaucoup au professeur de botanique Hans Reichert de Trèves qui m'a contactée suite aux recherches en Allemagne de mon collègue de l'ASEISTE Ruedi Bebier. Les résultats des recherches de M. Reichert, tant généalogiques que botaniques, se trouvent dans l'article Wikipedia en allemand (http://de.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Christoph_Bochkoltz).
- [12] www.industriennale.fr
- [13] Rapport Olivier sur la balance de Bochkoltz, ASEIN GEN R 18PV du CA 17/04/1833.
- [14] Olivier T., Rapport sur la balance de précision de M. Bockholtz, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, **1833**, 32, p. 148.
- [15] Olivier T., Description de la balance de précision à charge et sensibilité constantes, inventée par M. Bockholtz de Trèves, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, **1833**, 32, p. 334.
- [16] Biot J.B., *Traité de Physique Expérimentale et Mathématique*, Détéville, Paris, **1816**, p. 6.
- [17] Confirmation de Paolo Brenni, spécialiste des constructeurs d'appareils français au XIX^e siècle.
- [18] Jenemann H., *Die frühe Geschichte der Mettler Waage*, Scripta Mercaturae Verlag, **1992**.
- [19] <https://de.wikipedia.org/wiki/Mettler-Toledo>
- [20] Jenemann H., *Die Waage des Chemikers*, Dechema, **1997**.

Françoise KHANTINE-LANGLAIS*,
chercheuse associée à l'Université Claude Bernard Lyon 1,
laboratoire S2HEP (Sciences, Société, Historicité, Éducation,
Pratiques).

*francoise.langlois@univ-lyon1.fr

Les Médailles du CNRS 2018

Médailles d'argent

La Médaille d'argent distingue un chercheur pour l'originalité, la qualité et l'importance de ses travaux, reconnus sur le plan national et international.



© Pascal Bastien.

• Jean-François Lutz

Directeur de recherche à l'Institut Charles Sadron (ICS, Strasbourg), Jean-François Lutz est un chimiste des polymères. Lors de sa thèse (Univ. Montpellier, sous la direction de B. Boutevin) et son postdoctorat (groupe de K. Matyjaszewski, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, E.-U.), il a acquis une grande expertise dans le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée. Il a ensuite rejoint l'Institut Fraunhofer IAP de Potsdam (2003-2010) où il a monté sa propre équipe de recherche. Cette période a été marquée par des travaux qui ont été très cités par la suite, en particulier ceux concernant le développement de copolymères biocompatibles et thermostimulables synthétisés par copolymérisation radicalaire de macromonomères d'oligo(oxyle d'éthylène). Fort d'une renommée déjà importante, il est recruté en 2010 au CNRS en tant que directeur de recherche à l'ICS. C'est durant cette période qu'il popularise la « chimie macromoléculaire de précision » dont il est l'un des pionniers. Ses principales réalisations concernent la synthèse de copolymères contenant des séquences contrôlées de comonomères, le repliement de chaînes uniques, et plus récemment l'inscription et le contrôle de l'information moléculaire permettant l'écriture de messages codés sur les polymères synthétiques.

Très créatif et dynamique, Jean-François Lutz jouit d'une très grande reconnaissance internationale – il fait partie des 1 % des chercheurs les plus cités au monde (source ISI Highly Cited Researchers). Conscient du potentiel applicatif de ses polymères à séquences contrôlées, par exemple dans le domaine de la détection de contrefaçons, il a déposé une dizaine de brevets et a démarré plusieurs collaborations industrielles.

*Voir la fiche Un point sur « Le séquençage des polymères numériques » en p. 63.



• Eva Jakab Toth

Eva Jakab Toth est une spécialiste mondialement reconnue des chélates de métaux utilisés comme agents de contraste pour l'imagerie IRM. Après une thèse en Hongrie et un début de carrière en Suisse, elle a été recrutée directrice de recherche en 2005 au Centre de Biophysique Moléculaire (CBM Orléans) et en est la directrice depuis 2012.

Après sa thèse, elle s'est investie dans la caractérisation physico-chimique des complexes de Gd^{3+} utilisés comme agents de contraste IRM dans l'équipe de recherche de A. Merbach à l'Université de Lausanne, puis à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Ces travaux lui ont permis d'obtenir une image complète sur le fonctionnement des complexes de Gd^{3+} en imagerie, permettant dès lors un design et un développement « rationnels » de nouveaux chélates assurant une optimisation des paramètres déterminants. Ces travaux sont mondialement reconnus, comme l'illustrent les nombreuses collaborations industrielles et académiques qui en sont issues, aussi bien que la cinquantaine de publications, deux brevets et plusieurs chapitres de livre. Elle est également éditeur de *The Chemistry of Contrast*

Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging (Wiley, 2001 et 2013), livre qui reste à ce jour une référence dans le domaine.

Depuis son installation à Orléans, elle a utilisé cette expérience pour concevoir, synthétiser et caractériser des sondes innovantes, dites « smart probes » (ou sondes intelligentes, pour lesquelles la présence d'un analyte ciblé induit une variation notable du signal IRM), comprenant des complexes de lanthanides ou d'autres cations métalliques pour l'imagerie biomédicale. Ses activités principales concernent le développement d'agents IRM pour détecter l'activité enzymatique, les plaques amyloïdes, les variations dans la concentration de calcium extracellulaire, les neurotransmetteurs, la conception d'agents bimodaux pour l'IRM et l'imagerie optique, ainsi que d'agents IRM à base de manganèse. Elle s'intéresse également à l'étude fondamentale de la stabilité thermodynamique et de l'inertie cinétique des complexes métalliques ayant des applications en IRM, en radiodiagnostic ou en radiothérapie.

Les projets actuels de son équipe consistent à continuer à synthétiser des sondes IRM (fondées sur les lanthanides, mais aussi le manganèse Mn^{2+}) et des sondes duales optiques/IRM capables de détecter, *via* une modification du signal IRM et du signal optique, des activités enzymatiques (avec un accent mis sur les protéases), des neurotransmetteurs et des cations d'intérêt biologique (principalement Zn^{2+} et Cu^{2+}). D'autres cibles sont les enzymes dégradant la dopamine, les peptides amyloïdes comme l'amyline impliqué dans le diabète, en utilisant des sondes multimodales (IRM, optiques, SPECT ou PET - ^{52}Mn).

Ses résultats obtenus dans le domaine de la chimie de coordination des métaux appliqués à l'imagerie médicale sont vraiment très originaux et novateurs.



© Amélie Courtois.

• Sabine Szunerits

Commencé en Autriche, le parcours scientifique de Sabine Szunerits s'est poursuivi en Angleterre (doctorat à l'Université de Londres sous la direction de J. Utley, grand nom de l'électrochimie organique). Elle a effectué plusieurs postdoctorats en France et aux États-Unis dans les meilleures équipes du domaine – Tufts University, Boston avec D. Walt, ENS Paris avec C. Amatore, ENSCPB, SPRAM (CEA Grenoble). Aujourd'hui professeure de classe exceptionnelle à l'Université de Lille 1, elle développe ses travaux de recherche à l'IEMN (Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie). Ses travaux actuels comportent de multiples aspects à la frontière entre électrochimie, spectroscopie et matériaux, avec depuis plusieurs années une orientation vers les biocapteurs (capteurs optiques et électrochimiques) et la nanomédecine pour le traitement des infections virales et bactériennes ou l'hyperthermie.

Elle a su utiliser avec beaucoup de talent et d'originalité les outils de l'électrochimie. Sa force est de les associer à la chimie et aux spectroscopies de surface pour l'étude, la modification, la conception et l'utilisation d'interfaces fonctionnelles (notamment les matériaux carbonés). Ces dernières années, ses développements très originaux dans les domaines de la bioanalyse, avec des applications biomédicales, notamment en utilisant le graphène comme matériau intelligent, électro- ou photostimulable, ont été remarqués.

Ses travaux de recherche associent à la structuration des interfaces (échelle du micron et du nanomètre) l'étude des interactions biomoléculaires à l'échelle moléculaire par électrochimie ou spectroscopie (résonance plasmonique localisée). Son but est

de développer de nouveaux outils/matériaux pour la bioanalyse, et plus récemment la biomédecine. Elle utilise une chimie de surface élaborée, associée aux outils d'analyse électrochimiques et spectroscopiques. Par ses approches cohérentes et interdisciplinaires, elle devient ainsi pionnière dans plusieurs domaines de la bioanalyse utilisant la spectroscopie plasmonique de surface ou les matériaux intelligents électrostimulables pour des applications médicales.

On peut regrouper ses travaux récents dans trois thématiques principales : la détection par SPR/LSPR, la libération contrôlée de médicaments (insuline, antibiotique...) par voie électrochimique grâce au graphène réduit et poreux intégré sur des électrodes flexibles, et le design de nanostructures à propriétés antibactériennes ou antivirales. Cette approche a été étendue en faisant varier la fonctionnalisation de la nanoparticule pour le traitement d'infections telles que l'hépatite C ou actuellement les infections virales type MERS (coronavirus du syndrome respiratoire du Moyen-Orient).

La richesse de sa production scientifique et ses avancées remarquables notamment en bioanalyse, biologie et médecine lui valent une reconnaissance internationale ; professeure invitée en Allemagne, au Japon, elle est depuis 2008 professeure honoraire à la Shandong University en Chine.

Médailles de bronze

La Médaille de bronze récompense le premier travail d'un chercheur qui fait de lui un spécialiste de talent dans son domaine. Elle représente un encouragement du CNRS à poursuivre des recherches bien engagées et déjà fécondes.



• Tatiana Besset

Tatiana Besset est chargée de recherche au sein de l'équipe « Synthèse de biomolécules fluorées » (Laboratoire COBRA, CNRS, INSA Rouen, Univ. Rouen), où elle met au point des stratégies innovantes pour la synthèse de molécules fluorées, plus principalement des méthodes

de synthèse et de fonctionnalisation de molécules fluorées en utilisant la catalyse par les métaux de transition.

L'apport scientifique est axé sur le développement de nouvelles transformations médiées ou catalysées par des métaux de transition permettant l'introduction de motifs fluorés, notamment par fonctionnalisation de liaisons C-H, et l'utilisation de briques moléculaires contenant des groupements fluorés pour la préparation de molécules d'intérêt, conduisant ainsi à l'élaboration de voies de synthèse originales. Un fort intérêt a également été porté sur la synthèse de nouveaux réactifs électrophiles fluorés.

Ses travaux innovants, développés depuis son entrée au CNRS en 2012, lui ont permis d'être identifiée et reconnue internationalement dans des domaines très compétitifs comme la catalyse homogène (en particulier l'activation de liaisons C-H) et la chimie du fluor. Ils ont fait l'objet de 45 articles dans des journaux à comité de lecture (plus de 1970 citations), de deux brevets, et elle a été lauréate d'une bourse ERC Starting Grant en 2017.

Un autre axe important qu'elle souhaite étudier est l'introduction énantiosélective de groupements fluorés « classiques » et émergents (CF_3 , CF_2R , SCF_3 ...), et la mise au point de nouvelles stratégies pour la fonctionnalisation de liaisons C-H.



• Christine Carapito

Christine Carapito est chargée de recherche à l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (Strasbourg), dans le Département des Sciences analytiques, Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-Organique (LSMBO).

Le succès de la spectrométrie de masse comme technique d'analyse massive des protéines a principalement reposé sur le développement des méthodes de séquençage des peptides par spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) à haut débit et les développements de méthodes chromatographiques performantes pour la séparation des peptides avant leur injection dans le spectromètre. Ces développements ont permis d'atteindre des sensibilités et des dynamiques très élevées pour la caractérisation de mélanges protéiques très complexes, de fluides biologiques ou de communautés bactériennes. Néanmoins, l'essor de la protéomique n'aurait pas été possible sans les résultats antérieurs de la génomique car les banques de séquences génomiques et protéiques disponibles sont la ressource de base pour l'identification rapide des protéines grâce aux données MS/MS. C'est dans ce contexte que Christine Carapito a développé ses projets de recherche selon deux axes principaux.

Le premier axe est orienté vers des aspects analytiques, techniques et instrumentaux de l'analyse protéomique quantitative, en particulier pour le développement de méthodes de quantification ciblée. Elle a notamment été impliquée dans les premiers développements de méthodologies de quantification ciblée par LC-SRM (« liquid chromatography selected reaction monitoring ») pour les peptides, en participant à la construction du SRMAtlas, carte du génome humain par spectrométrie de masse. Cette approche, introduite dans son laboratoire pour la quantification des protéines, a nécessité de nombreux développements, aussi bien pour la préparation des échantillons que pour le choix des standards utilisés, l'optimisation des paramètres instrumentaux, des séquences d'acquisition ou encore le traitement de données. L'ensemble de ce travail a eu des applications importantes dans le domaine de la santé, avec notamment la quantification de candidats marqueurs de la maladie de Crohn dans le microbiote intestinal, de marqueurs de résistance à l'arsenic dans un métaprotéome environnemental, de biomarqueurs de lymphomes du manteau, de protéines exprimées en réponse au stress aux nanoparticules chez *Bacillus subtilis*...

Le second axe concerne le développement d'outils bioinformatiques et de nouveaux pipelines d'interprétation des données MS/MS, l'amélioration des banques de données grâce à la mise au point d'approches protéogénomiques alliant les données de séquençage des génomes et les données de protéomique, ou encore l'utilisation de ressources de calculs distribuées pour absorber les données massives générées en protéomique.

Ces diverses expériences ont fait de Christine Carapito une experte incontournable en spectrométrie de masse et protéomique, au niveau national et international. Les outils qu'elle développe sont et seront à l'avenir utilisés par une grande communauté de scientifiques pour répondre à des questions biologiques importantes.



• Sophie Carencu

Diplômée de l'École polytechnique, Sophie Carencu a effectué son doctorat à l'interface entre chimie des matériaux et chimie moléculaire dans le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP, UPMC) et le Laboratoire Hétéroéléments et Coordination

(École Polytechnique), sous la codirection de Clément Sanchez et Nicolas Mézailles. Sa thèse, soutenue en 2011, portait sur une nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de phosphures de métaux, utilisées notamment en catalyse et comme anodes de batteries lithium. Après un postdoctorat au Lawrence Berkeley National Laboratory (CA, E.-U.) en 2012-2013 sur le suivi de nanoparticules métalliques pendant des réactions catalytiques

à l'aide du rayonnement synchrotron, elle revient en France en tant que contractuelle au Collège de France avant d'être nommée chargée de recherche en 2014 dans l'équipe « Matériaux hybrides et nanomatériaux » au LCMCP.

Ses travaux concernent le développement de matériaux peu (voire jamais) préparés à l'échelle nanométrique (phosphures, oxy-sulfures, carbures...). Elle exploite des techniques originales permettant le suivi *in situ* de la réactivité de surface de nanoparticules, notamment au synchrotron SOLEIL (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X sous pression, spectroscopie d'absorption des rayons X, etc.), illustrant ainsi l'apport essentiel de ces spectroscopies à la compréhension des nanomatériaux et de leurs propriétés. Son projet s'inscrit dans la continuité de son activité avec le développement de matériaux à très petite échelle en utilisant les outils de la chimie moléculaire, leur fonctionnalisation pour contrôler les propriétés de surface et la caractérisation fine *in situ* de leur réactivité dans des réactions de catalyse, par exemple.

Sophie Carencu est une chercheuse brillante et innovante qui, après seulement trois ans d'activité au CNRS, a acquis une renommée internationale (participation au programme « Young Chemists Crossing Border » en 2015, bourse L'Oréal-UNESCO Académie des sciences en 2014). Elle est devenue très rapidement une spécialiste de la synthèse et de la caractérisation de nanoparticules de composition inhabituelle à l'échelle nanométrique, en mettant en œuvre des méthodes tout à fait originales, et a obtenu une ERC Starting Grant et une ANR JCJC (2017-2020) qui a pour objectif la synthèse des oxy-sulfures et des oxynitrides de métaux pour des applications en électrocatalyse. Elle a tissé un réseau de collaborations nationales et internationales lui permettant à la fois une très bonne visibilité et une approche interdisciplinaire dans ses projets. Elle a initié une activité très originale (objet de son ERC Starting Grant) sur la fonctionnalisation de nanoparticules à réactivité exacerbée par le greffage d'espèces moléculaires fortement acides ou basiques sur leur surface.

Par ailleurs, elle participe activement à la vulgarisation des sciences ainsi qu'à la communication vers le grand public et la société, au travers de l'International Younger Chemists Network (membre fondatrice et membre du Bureau) et du Réseau des Jeunes chimistes de la Société Chimique de France (RJ-SCF).



• Cornelia Meinert

Après un doctorat à l'Université de Martin Luther de Halle-Wittenberg (Allemagne), Cornelia Meinert a effectué un postdoctorat à l'Institut de Chimie de Nice, où elle est nommée chargée de recherche en 2013. Cette chimiste analyticienne s'est spécialisée dans la chimie prébiotique.

Son sujet de recherche concerne l'un des grands enjeux de la science, celui de l'origine de la vie, qu'elle aborde avec les connaissances de la réactivité en photochimie (dans le domaine VUV) associées à celles d'une analyticienne dans le domaine des sciences séparatives. Plus précisément, elle s'intéresse aux causes de l'origine de l'asymétrie biomoléculaire qui pourrait être due à l'action des photons interstellaires.

Si de nombreux laboratoires travaillent sur ce sujet dans le monde, l'originalité de son approche, quasiment unique, est d'utiliser la lumière polarisée circulairement pour induire des réactions photochimiques qui sont ensuite révélées par chromatographie bidimensionnelle. Dans ce but, elle a développé une nouvelle méthodologie instrumentale. Elle a étudié la photolyse énantiosélective de mélanges racémiques d'acides aminés ainsi que la synthèse photochimique asymétrique d'acides aminés à partir de molécules simples ne comprenant qu'un atome d'azote ou de carbone.

Elle a ainsi la responsabilité dans son unité à Nice d'un spectromètre de masse couplé à un chromatographe en phase

gazeuse à deux dimensions (GCxGC-TOFMS), et mène elle-même l'ensemble des mesures, de l'irradiation à la révélation. Elle réalise d'importants développements lui permettant de mesurer les excès énantiomériques d'échantillons condensés avec une grande précision. Ces échantillons sont préalablement irradiés sur les lignes de lumière circulairement polarisées du synchrotron SOLEIL ou de l'anneau de stockage d'Aarhus (Danemark).

Cette jeune chercheuse développe ainsi de manière très originale et avec des projets particulièrement ambitieux un sujet fondamental de la science moderne en rapport avec les origines de la vie et la compréhension de l'asymétrie biomoléculaire.



• Vitaly Ordonsky

Russe d'origine, Vitaly Ordonsky a réalisé sa thèse à l'Université de Moscou (Laboratoire de cinétique et de catalyse, groupe de I.I. Ivanova), puis effectué un stage postdoctoral au Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology (J. Schouten). Recruté en 2013 au CNRS à l'UCCS (Lille), il est muté en 2016 au Laboratoire E2P2L (Shanghai UMI Solvay-CNRS) pour l'application de ses compétences en design de nouveaux matériaux à de nouvelles réactions d'intérêt en chimie verte industrielle.

Ses travaux portent sur le design de nanomatériaux pour des applications très diverses telles que les réactions d'amination, d'oxydation de molécules à base de biomasse et C1 chimie (synthèse Fischer-Tropsch, diméthyléther, valorisation du CO₂). Son spectre de compétences est très large, de la synthèse des matériaux à leur mise en œuvre dans des réactions, parfois sous pression, en passant par l'étude des mécanismes réactionnels par spectroscopie IR *in situ* et RMN, SSITKA (méthode d'échange isotopique à l'état stationnaire couplée à la caractérisation des intermédiaires réactionnels en surface).

Ses travaux actuels concernent la préparation de catalyseurs biomimétiques pour ajuster les propriétés du catalyseur aux molécules réactives pour la transformation sélective de ces molécules en produits désirés. Plusieurs concepts sont en cours de développement en fonction du type de catalyseur : nanoréacteurs, nanoélectrocellules, empreintes moléculaires, etc. Par exemple, de nouveaux catalyseurs ont été développés sous forme de nanoréacteurs de taille, porosité, structure et propriétés chimiques contrôlées par encapsulation de phases actives solides ou catalyseurs homogènes dans des coquilles d'oxydes pour orienter les réactions vers les produits désirés.

Auteur de 70 articles et sept brevets, Vitaly Ordonsky est un chercheur très créatif, original et prolifique, qui travaille avec succès en catalyse hétérogène depuis ses premières expériences en recherche. Les approches innovantes et efficaces qu'il a développées pour améliorer la sélectivité de la réaction sont maintenant appliquées à de nouvelles réactions d'intérêt en chimie verte industrielle développées à l'UMI Shanghai et sont très prometteuses.



• Thomas Salez

À l'issue de sa thèse, soutenue en 2011 au Laboratoire Kastler Brossel (ENS Paris), au cours de laquelle il a développé un dispositif expérimental pour l'étude de mélanges d'atomes fermioniques ultra-froids, Thomas Salez a rejoint le laboratoire Gulliver (CNRS/ESPCI Paris/PSL) pour y mener une activité de physicien théoricien de la matière molle portant notamment sur l'écoulement de films nanométriques. Recruté au CNRS en 2014, il a rejoint en 2017 le Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (CNRS/Univ. Bordeaux) pour y poursuivre ses activités. Il utilise les outils de la physique statistique et des mathématiques appliquées pour étudier les propriétés de systèmes amorphes

en confinement et aux interfaces. L'originalité de son approche consiste à proposer un lien fécond entre descriptions continue et discrète de la matière complexe aux échelles mésoscopiques. Il a en particulier développé un modèle brownien pour la transition vitreuse, basé sur le principe de l'encombrement moléculaire, où la dynamique est régie par des réarrangements coopératifs aléatoires. Il a ensuite appliqué cette théorie pour décrire les anomalies de surface dans les films polymères vitreux et a calculé avec succès les températures de transition vitreuse et mobilités de surface observées expérimentalement dans ces films. Pour ce faire, il a collaboré étroitement avec des expérimentateurs et a analysé théoriquement les résultats d'expériences de suivi de la dynamique de polymères confinés, basées sur l'étude de l'écoulement de marches nanométriques sur substrats d'homopolymères. L'exploitation de ces résultats a notamment permis de démontrer qu'il reste des chaînes de polymère très mobiles à la surface d'une couche de polymère, même lorsque celle-ci est vitreuse. Il s'intéresse aussi à l'adhésion entre milieux très déformables et a proposé une description théorique de leur indentation, sous l'effet de l'élasticité, de la tension de surface et des forces adhésives. Il a également mis en évidence des forces de lubrification élastohydrodynamiques émergentes, potentiellement à l'œuvre dans les sols humides, les cartilages osseux ou les écoulements cellulaires.

Thomas Salez enseigne la matière molle aux masters de physique fondamentale de l'ENS et de l'Université de Bordeaux, et coordonne le GdR « Liquide aux Interfaces ». Il a reçu le prix Jean Langlois en 2012 et a été nommé « assistant professor » à l'Université d'Hokkaido (Japon). Enfin, il a codéveloppé une start-up (MesoMat) au Canada, visant à mettre au point des microfils conducteurs extensibles pour la robotique et les textiles connectés.

Médailles de cristal

La Médaille de cristal distingue des ingénieurs, des techniciens et des administratifs, et récompense celles et ceux qui, par leur créativité, leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent aux côtés des chercheurs à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française.



• Rodica Chiriac

L'équipe TMP (Thermodynamique des Matériaux et Procédés) du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) développe une forte activité centrée sur la détermination d'équilibres entre phases liquide-solide, liquide-vapeur, solide-solide, solide-vapeur et de grandeurs

thermodynamiques, pour des applications en lien avec le génie des procédés et la synthèse de matériaux. Au sein de cette équipe, la plateforme d'analyse thermique occupe une place prépondérante et contribue largement à sa reconnaissance nationale et internationale. Sous la responsabilité de Rodica Chiriac depuis 2009, elle regroupe douze instruments d'analyse thermique performants: calorimétrie, analyse thermogravimétrique (ATG), thermomécanique (TMA) et thermomicroscopie, analyses ATG couplées à la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC-MS et μ GC-MS). Elle fonctionne de manière ouverte (projets de recherche partenariale avec des entités publiques ou industrielles).

S'appuyant sur sa formation d'ingénieure chimiste suivie à l'École Polytechnique de Bucarest et sur les connaissances techniques acquises durant son doctorat (Ademe/INSA Lyon), Rodica Chiriac a continuellement développé les outils de cette plateforme en faisant preuve d'une très grande créativité et inventivité.

En 2010, du fait de sa grande compétence dans le développement et l'optimisation des appareillages permettant l'obtention des grandeurs thermodynamiques, elle a tout d'abord mis en place un nouveau couplage entre une ATG et un micro-gaz chromatographe couplé à un spectromètre de masse (μ GC-MS), qu'elle a continué à développer en collaboration avec le constructeur du μ GC. Elle a également optimisé le fonctionnement en automatique d'un autre couplage composé de quatre appareils, une thermobalance (ATG), une interface de stockage à six boucles et un gaz chromatographe couplé à un spectromètre de masse (GC-MS).

L'un des avantages de ces deux couplages est leur complémentarité. En effet, le premier, qui est parfaitement adapté aux gaz légers (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , NH_3 ..., COV légers), se fait en ligne en même temps que l'analyse ATG. Le deuxième est quant à lui très adapté aux mélanges de gaz complexes (beaucoup de COV à séparer et identifier) avec des analyses longues et réalisées après celles faites par ATG. L'utilisation de ces deux couplages permet l'obtention d'une analyse ATG complète en termes qualitatifs et quantitatifs, ainsi qu'une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu pendant le chauffage d'un matériau.

Ces couplages sont maintenant de plus en plus utilisés dans le cadre de collaborations de recherche et certains industriels (Total, Tefal, Sanofi) ont largement pu bénéficier des analyses couplées qu'elle a su mettre en œuvre spécifiquement pour eux. Depuis maintenant quelques années, les contrats de recherche collaboratifs avec des industriels de tout premier plan sont récurrents, démontrant bien la pertinence des couplages développés.

Une grande partie des réalisations de Rodica Chiriac ont généré des innovations technologiques « à succès », et des partenaires industriels référents dans le domaine de l'analyse thermique commercialisent maintenant ces nouveaux outils de caractérisation. Son talent et son savoir-faire unique sont très souvent mis à la disposition non seulement du monde académique mais aussi de l'industrie, i.e. d'une collectivité professionnelle extrêmement compétitive et donc particulièrement exigeante.



• Danielle Pierre

Dans le vaste domaine de recherche que constituent les nanomatériaux, leur élaboration et leur caractérisation à l'échelle atomique sont des points clés. À cette échelle, les atomes résiduels peuvent altérer les surfaces des matériaux et changer les propriétés physiques et chimiques.

Il est donc primordial de s'affranchir de cette pollution externe et de travailler sous ultravide.

Depuis le début de sa carrière, Danielle Pierre a fait évoluer les moyens d'élaboration et de caractérisation de matériaux sous ultravide. À son arrivée en 1992 dans le laboratoire de Physique des Matériaux (Institut Jean Lamour, Nancy), l'élaboration de couches minces sous vide n'en était qu'à ses débuts. Après avoir assuré le développement et l'exploitation d'une première enceinte d'épitaxie par jet moléculaire dédiée à l'élaboration de couches minces à base de terres rares, elle propose en 2006 à la direction de l'Institut de réaliser un outil permettant de connecter un ensemble d'équipements d'élaboration et de caractérisation sous ultravide. En 2012, le centre de compétences Daum (Dépôt et analyse sous ultravide de nanomatériaux) dirigé par Danielle Pierre voit le jour, et en décembre 2017, après plus de dix ans de travail ayant mobilisé environ 150 personnes d'horizons très divers, six équipes de recherche de l'IJL, les services financiers, juridiques, techniques du CNRS et de l'Université de Lorraine, le Tube Daum est enfin installé et les derniers équipements connectés. Cette plateforme technologique constituée de plus de trente systèmes ultravides interconnectés allie élaboration et

caractérisation *in situ* de nanomatériaux, et ouvre de nouveaux horizons pour la recherche fondamentale et applicative.

La distribution des échantillons vers cette trentaine d'enceintes de dépôt et de caractérisation se fait par l'intermédiaire d'un tunnel de transfert sous ultraviolet de 70 m de long, sans risque de contamination des surfaces par l'atmosphère. Les films minces hybrides peuvent ainsi être élaborés par différentes méthodes (pulvérisation cathodique, MBE, ALD, PLD), puis caractérisés par AFM, STM, MEB, XPS et ARPES. Les propriétés magnétiques et optiques des couches peuvent être étudiées respectivement par effet Kerr et par ellipsométrie.

La success story du Tube Daum et de son Centre de compétences n'aurait pu voir le jour sans l'implication constante de cette ingénieure d'études, et ce depuis la genèse du projet. Cet équipement unique au monde, incontournable dans le domaine des nanomatériaux, est ouvert à la communauté scientifique internationale et reçoit l'intérêt des industriels.

Distinctions

Prix Irène Joliot-Curie 2018

Appel à candidatures



Le ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation et Airbus ont lancé la 17^e édition du Prix Irène Joliot-Curie, avec le soutien de l'Académie des sciences et de l'Académie des technologies. Ce prix, créé en 2001, est destiné à promouvoir la place des femmes dans la recherche et la technologie en France, quelle que soit leur nationalité. Il vise ainsi à mettre en lumière la carrière et les parcours exemplaires ainsi que des modèles de femmes scientifiques qui allient excellence et dynamisme.

Le prix comporte trois catégories :

- « **Femme scientifique de l'année** » (40 000 euros), qui récompense une femme ayant apporté une contribution remarquable dans le domaine de la recherche publique par l'ouverture de son sujet, l'importance de ses travaux et la reconnaissance dans son domaine scientifique tant sur le plan national qu'international ;

- « **Jeune femme scientifique** » (15 000 euros), qui met en valeur et encourage une jeune femme se distinguant par un parcours et des travaux qui en font une spécialiste de talent dans son domaine ;

- « **Femme, recherche et entreprise** » (15 000 euros), qui récompense une femme ayant développé des innovations scientifiques et/ou techniques dans une fonction de recherche & développement, en travaillant au sein d'une entreprise, ou en contribuant à la création d'une entreprise.

• **Date limite de dépôt des dossiers : 15 juin 2018.**

Pour en savoir plus : www.enseignementsup-recherche.gouv.fr/cid129030/prix-irene-joliot-curie-lancement-de-l-edition-2018.html

Prix Pierre Potier 2019

Appel à candidatures



La Fondation internationale de la Maison de la Chimie et l'Union des Industries Chimiques, sous la tutelle de Bruno Le Maire, ministre de l'Économie et des Finances, reconduisent pour la douzième fois le prix scientifique et technologique Pierre Potier, qui met en lumière et récompense les **innovations en chimie en faveur du développement durable**.

Les candidatures sont ouvertes à toutes les entreprises (grandes entreprises, PME/ETI, start-up...), et pour la première fois, à l'occasion de « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université », les entreprises peuvent soumettre, dans le cadre d'une catégorie « **Prix des lycéens** », leurs innovations à un jury d'élèves issus de classes de seconde, première et terminale des filières générales, technologiques et professionnelles. Des échanges seront organisés en classe en présence d'industriels et de chercheurs pour éclairer les élèves sur les projets présentés et, plus largement, pour les sensibiliser aux enjeux de l'innovation en chimie et aux métiers scientifiques.

• **Candidatures à adresser avant le 1^{er} juin 2018 à Pascale Bridou Buffet :**
p.bridou-buffet@maisondelachimie.com
Pour en savoir plus : www.prixpierrepotier.fr

Enseignement et formation

Les 34^e Olympiades nationales de la chimie

Créées en 1984, les Olympiades nationales de la chimie (ONC) sont organisées par les professionnels de la chimie, le ministère de l'Éducation nationale et de la Recherche, la Société Chimique de France et l'Union des professeurs de physique et de chimie. Passerelle entre le monde de l'enseignement et celui de l'industrie, ce concours national mobilise chaque année plus de 2 200 candidats au sein des différentes académies et des centres de préparation. En 34 ans, ce sont ainsi 65 000 jeunes qui, entourés de leurs professeurs, motivés et bénévoles, ont approfondi leurs connaissances et découvert les applications industrielles de cette science.

Sélectionnés parmi plus de 2 400 candidats, ce sont cette année 50 lycéens venus de toute la France et de lycées français à l'étranger – cette année d'Algérie, du Canada et d'Irlande, grâce au réseau AEFÉ (qui célèbre ses dix ans d'implication dans les ONC, voir l'article p. 47) – qui ont participé aux épreuves finales à Paris sur le thème « **Chimie dans la ville** ». Matériaux et isolation des bâtiments de demain, qualité de l'air, transports durables, production et stockage de l'énergie, traitement des eaux usées, des déchets, préservation du patrimoine exposé à la pollution liée à l'activité humaine... la chimie est bien là pour répondre à tous ces enjeux, proposer des solutions et des innovations, comme nous l'ont démontré à travers leurs interventions les grands groupes industriels partenaires des ONC, tels Arkema (et sa « smart house »), BASF, Dow Chemical et Solvay, et les partenaires académiques.

Organisateurs, sponsors, équipes d'encadrement et élèves étaient réunis pour la cérémonie de remise des prix (toujours aussi sympathique) de ces 34^e Olympiades qui s'est tenue le 6 avril à la Bibliothèque François Mitterrand à Paris. Ce fut l'occasion de retrouver Marius Debussche, lauréat du concours scientifique 2017 – qui persévère dans la chimie puisqu'il est cette année au lycée Louis-le-Grand à Paris en filière PCSI –, venu soutenir les candidats dans l'attente de leurs résultats. Il nous a transmis son enchantement d'avoir reçu une médaille de l'Académie des

sciences en novembre dernier lors d'une cérémonie solennelle sous la Coupole, et d'avoir pu communiquer à cette occasion avec Thomas Pesquet, notre célèbre cosmonaute : « un moment « magique » [qui permet d'entrevoir que] *tout est possible* ! ».

Les 36 finalistes du **concours scientifique** sélectionnés lors des épreuves académiques – dont seulement 19 % de filles cette année contre 46 % en 2017 – se sont mesurés les deux jours précédant la cérémonie à deux épreuves : une manipulation en laboratoire et un travail collaboratif permettant au jury de noter leur organisation, leur réflexion, leur aptitude à communiquer et à convaincre. Ces deux jours ont constitué une belle expérience, un moment unique d'échange, de partage et de découverte pour tous les lycéens, comme en témoigne la vidéo* tournée au lycée d'Arsonval de Saint-Maur (94) où avaient lieu les épreuves. Ce sont trois élèves de terminale S qui terminent aux premières places du classement 2018 : **Alexandre Polo**, au lycée Louis-le-Grand (Paris), remporte le concours scientifique, suivi de **Rémi Carton**, au lycée Marcq Institution, Marcq-en-Barœul (académie de Lille) et de **Martijn Visser**, au lycée Henri Parriat, Montceau-les-Mines (académie de Dijon). Les deux premiers seront honorés sous la Coupole de l'Académie des sciences cet automne.

Prendre conscience de l'utilité de la chimie et des solutions qu'elle peut apporter aux enjeux sociétaux est une chose, l'expliquer en est une autre, et c'était là le défi relevé par les sept groupes sélectionnés pour la finale 2018 du **concours « Parlons chimie »**, qui ont présenté (par binômes) leurs actions de communication valorisant la chimie devant un jury composé de représentants de l'Éducation nationale et de professionnels de la communication. Toutes les équipes ont fait preuve d'un fort investissement autour de sujets très divers, souvent liés à la préservation du monde qui s'ouvre à eux.

Les lauréats sont six élèves de terminale S du lycée René Poincaré de Bar-le-Duc (académie de Metz-Nancy), représentés par **Clara Cantiget et Lucie Thénot**, pour leur projet « **Avant que ça dégénère ! ClipSAM** » (SAM pour « sans accident mortel »)⁽¹⁾. Depuis deux ans, ils conçoivent un éthylotest plus pratique et plus écologique (sans dichromate de potassium par exemple) pour



« Parlons Chimie » : des projets qui s'exposent régulièrement dans la presse régionale. Photo : S. Bléneau-Serdel/SCF.

sauver la vie de leurs camarades, rien que ça ! En effet, la tranche des 18-24 ans représente 21 % des accidents routiers mortels, dont un quart lié à la consommation d'alcool. Leur projet passe par une étude technologique avancée (recherche de réactifs efficaces et durables, création d'un prototype de bracelet grâce à une imprimante 3D, recyclage) et l'équipe a mis en œuvre de multiples moyens de communication dès le départ, notamment des interventions auprès des jeunes, la création d'un logo et des articles dans la presse régionale. L'éthylotest n'est pas encore abouti mais ils ont bon espoir de motiver de nouveaux élèves de 1^{ère} pour prendre le relai.

Le second projet primé, « **La chimie, mon avenir et le vôtre aussi !** », est celui de la classe de terminale en bac pro Procédés de la chimie, de l'eau et des papiers-cartons (PCEPC) du lycée Pierre et Marie Curie de Mourenx (académie de Bordeaux), représentée par **Annissa Ouzrar et Mathis Toni**. Ces élèves engagés et passionnés croient en l'avenir de leur profession et sont sensibles à la chimie verte et à l'économie circulaire. Ils ont choisi de valoriser leur formation en expliquant le processus de fabrication du bioéthanol à partir de maïs (qu'ils ont réalisé du broyage à la distillation), promouvant ainsi également le bassin de Lacq où l'on trouve à la fois la matière première et les savoirs technologiques. Un rêve pour leurs professeurs ! À l'aide d'une vidéo très dynamique⁽²⁾ et d'un diaporama, ils sont allés faire découvrir les atouts de la chimie et leur filière à des classes de 3^e de leur région dans le but de créer des vocations.

Tous les finalistes sont repartis avec de nombreux cadeaux offerts par les partenaires des ONC, dont la Société Chimique de France et *L'Actualité Chimique*. Bravo à tous les participants !

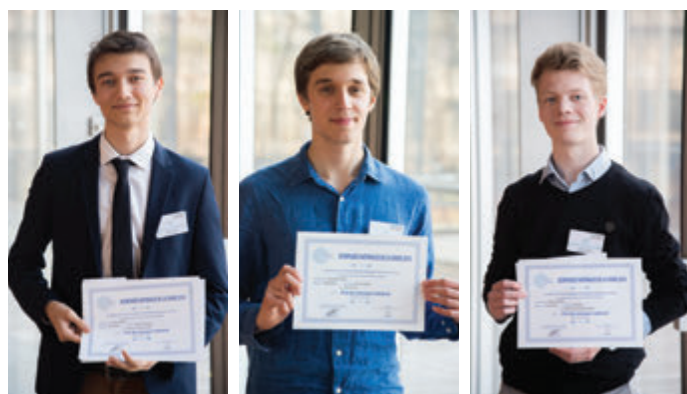
Rendez-vous est déjà pris pour la 35^e édition, qui devrait avoir un rayonnement particulier puisque 2018-2019 a été désignée « Année de la chimie de l'école à l'université » par le ministère de l'Éducation nationale et le ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation. Rappelons que 2019 sera également marquée par l'organisation en juillet à Paris des 51^e Olympiades internationales de la chimie. Une riche année à venir où la chimie sera mise à l'honneur, et notamment auprès des jeunes qui auront bientôt les clés en main pour construire le monde de demain.

Séverine Bléneau-Serdel et Roselyne Messal

* **Palmarès complet et vidéos retraçant les deux jours d'épreuves** des deux concours : www.olympiades-chimie.fr/03_deroulement/ceremonie.htm

(1) <https://www.youtube.com/watch?v=NJBGXu0pqq0>

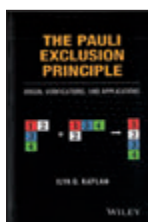
(2) <https://www.facebook.com/OlympiadesChimie/videos/1531694436959014>



Les lauréats des 34^e ONC du concours scientifique : au centre, Alexandre, le vainqueur, entouré de Rémi et Martijn (de gauche à droite), respectivement 2^e et 3^e. © UIC.



L'équipe lauréate de « Parlons Chimie » (à gauche) et les deux représentants de la seconde équipe primée (à droite), avec leurs professeurs. © UIC.



The Pauli exclusion principle Origin, verifications, and applications

I.G. Kaplan
238 p., 118,80 €
Wiley, 2017

Le principe d'exclusion de Pauli est une de ces notions tellement familières qu'on a tendance à le considérer comme allant de soi. Ilya Kaplan se charge ici d'en rappeler l'étrangeté dans un ouvrage bref mais dense.

Le texte principal n'occupe guère plus de cent pages, avec un égal volume d'appendices rendant l'ouvrage auto-suffisant. On trouvera en particulier dans ces appendices les exposés de la théorie des groupes de symétrie, des groupes de permutation, des groupes linéaires...

Dans un premier chapitre, l'auteur retrace l'histoire du principe de Pauli, que l'on peut faire remonter à ce questionnement de Bohr en 1922, se demandant pourquoi diable les électrons ne vont-ils pas tous s'entasser dans la première couche atomique. Après avoir fait l'hypothèse du quatrième nombre quantique qu'il nomma « spin », Pauli a énoncé en 1925 ce « principe » selon lequel les quatre nombres quantiques de deux électrons d'un atome ne peuvent être identiques. Mais ce spin est-il de nature « classique », une rotation de l'électron sur lui-même, comme Uhlenbeck, Goudsmit, Bohr (un temps) et d'autres le supposaient, ou de nature essentiellement quantique, comme le soutenait Pauli ? On sait que ce dernier avait raison (on voit pourtant encore, dans des ouvrages au demeurant excellents, des électrons ou des noyaux se tortiller en quête d'un moment magnétique...). Et si le principe de Pauli pose bien des questions qui seront examinées dans les chapitres suivants, sa réalité n'a pu être mise en doute expérimentalement, et ce n'est pas faute d'avoir essayé. Par exemple, en 2012, des tentatives pour obtenir des configurations électroniques $2s^2 2p^7$ par promotion d'un électron $1s$ sous irradiation X échouèrent avec une incertitude inférieure à 10^{-39} .

Le second chapitre est consacré à la construction de fonctions ayant des propriétés définies vis-à-vis de la permutation des particules. On y fait appel aux diagrammes

de Young (définis en appendice). Il y est aussi discuté des notions de particules identiques et d'indiscernabilité.

Avec le chapitre 3 est posée la question qui fâche : le principe d'exclusion de Pauli peut-il être démontré ? On a pu espérer le faire (en gros) comme suit. Une fonction de plusieurs particules indiscernables, après permutation de deux d'entre elles, doit voir son carré inchangé pour correspondre à la même densité, donc être soit symétrique (bosons), soit antisymétrique (fermions). Dans ce dernier cas, elle peut prendre la forme d'un déterminant de Slater, qui s'annule si deux particules sont dans le même état, d'où le principe d'exclusion. Nous avouons avoir utilisé de cet argument dans notre enseignement, en bonne compagnie il est vrai (mais on ne va pas dénoncer ici). Ilya Kaplan pointe les vices de ce raisonnement, dont l'un a des conséquences assez fascinantes. En effet, une fonction présentant une symétrie de permutation peut être symétrique ou antisymétrique, mais également « dégénérée ». Or cette troisième éventualité n'est incompatible ni avec l'indiscernabilité, ni avec les lois de la mécanique quantique, de sorte qu'on peut (en théorie) concevoir des particules qui ne seraient ni des bosons ni des fermions ; sauf qu'elles sont inconnues ! L'auteur envisage néanmoins dans le dernier chapitre ces « intermédiions » avec leur statistique particulière. Auparavant (chapitre 4), est présentée une classification des états « permis par Pauli » dans des atomes et des molécules. Selon leur spin, les noyaux équivalents sont des fermions (ex. CH_4) ou des bosons (ex. CD_4), avec les règles que cela implique lors de leur permutation.

En conclusion, cet ouvrage, dont l'abord, pour user d'une litote, n'est pas vraiment aisé pour le chimiste moyen, ouvre des perspectives passionnantes. Et le principe de Pauli, aux dernières nouvelles, reste bien un « principe », surajouté à la théorie quantique.

Patrick Chaquin



L'alchimie à livres ouverts En quête des secrets de la matière :

livres et manuscrits
du XVI^e au XX^e siècle

D. Kahn
58 p., 15 €
Hermann, 2017

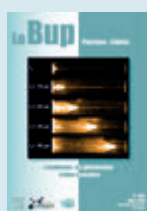
Ce livre est le catalogue d'une exposition organisée sous le même titre à la bibliothèque Abbé-Grégoire de Blois de juin à septembre 2017 par Agglopolys, communauté d'agglomération de Blois, avec le commissariat scientifique de Didier Kahn. L'ouvrage reprend, parfois en vignettes, parfois en pleine page, les 78 documents qui figuraient dans l'exposition, tirés des ouvrages d'alchimie parmi les plus célèbres. Il donne ainsi à voir, souvent en couleur, quelques-unes des images bien connues de l'alchimie, comme les gravures du *Rosarium philosophorum*, de *Atalanta fugiens* de Michael Maier ou du *Mutus liber*.

Regroupés en dix courts chapitres, les textes de Didier Kahn se présentent comme un commentaire de ces belles images, tout en intégrant les explications dans de brefs exposés sur les théories et les pratiques de l'alchimie, son histoire, ses querelles et ses mystères. Une bibliographie, qui signale des articles confidentiels difficiles à consulter, mais ignore quelques ouvrages essentiels sur l'histoire de l'alchimie, clôt ce petit livre.

L'auteur insiste à juste titre sur le fait que l'alchimie, loin d'être une pratique ésotérique ou symbolique, reposait en réalité sur une conception de la matière qui ne manquait pas de cohérence et qui s'articulait sur des pratiques de laboratoire qui la font

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

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :



N° 1002 (mars 2018)

- Peser collectivement et largement pour la qualité de la formation scientifique, par V. Parbelle.
- L'explosion: un phénomène à bien connaître, par M. Comet, C. Martin, F. Schnell et D. Spitzer.
- Le photochromisme pour illustrer des notions de cinétique et thermodynamique en CPGE (partie A), par J. Piard *et coll.*

• [Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

apparaître comme une véritable chimie des temps passés. Mais ces analyses pertinentes, aujourd'hui partagées par tous les historiens de la chimie ancienne, s'articulent difficilement avec ce que le livre met en scène, dans la mesure où l'iconographie qui structurerait l'exposition dont il est issu ne représente en fait qu'un aspect théâtralisé d'un savoir qui, pour l'essentiel, se déployait dans de longs traités rédigés en latin sans aucune image. Ce qui se donne à voir dans des figures symboliques et des allégories est alors présenté dans l'ouvrage comme un aspect essentiel de l'alchimie, alors que ce n'en était que la décoration, le décor venant alors cacher l'essentiel de la doctrine et en perturber la bonne compréhension. Ainsi, l'ouvrage finit par montrer le contraire de ce que l'auteur veut établir, en ne donnant à voir que des aspects spectaculaires mais superficiels de l'alchimie, dont la dimension proprement chimique n'est que trop brièvement esquissée.

Didier Kahn insiste à plusieurs reprises sur le rôle que Lavoisier aurait joué dans la ruine des théories alchimiques, en détruisant la vieille théorie des quatre éléments (l'eau, l'air, la terre et le feu). Une chimie « moderne » aurait ainsi conduit au discrédit de l'alchimie dès le XVIII^e siècle. Cette idée, assez répandue de nos jours, ne résiste cependant pas à l'analyse historique. En effet, la doctrine des quatre éléments ne tenait pas une place centrale dans les théories alchimiques, et les alchimistes auraient fort bien pu admettre que les éléments n'étaient pas des corps simples. Ce qui comptait pour eux, c'était que les métaux puissent être décomposés, de telle sorte que les métaux considérés comme imparfaits puissent être réduits en leurs composants les plus simples et ensuite recomposés, une fois débarrassés de leurs « impuretés ». C'est par un processus de ce type que le cuivre ou le plomb pouvaient être transformés en or ou en argent. Mais rien, dans la chimie nouvelle de Lavoisier, n'impose de considérer les métaux comme des corps simples. Au contraire, comme l'a récemment montré Lawrence Principe dans une remarquable conférence à la Dibner Library*, les débats sur le poids atomique et l'isomérisme menés au XIX^e siècle ne permettaient pas de trancher en faveur du caractère élémentaire ou composé des métaux. De ce fait, des chimistes comme William Prout, Jean-Baptiste Dumas ou Théodore Tiffereau continuèrent à explorer la possibilité de la transmutation des métaux en supposant l'existence d'un radical métallique qui leur soit commun à tous.

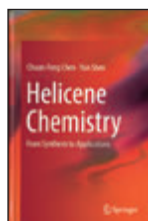
On ne saurait mieux montrer la dimension essentiellement chimique de l'alchimie. Dans ces conditions, des publications du XX^e siècle comme celles de Fulcanelli, Canseliet ou Alleau, auxquelles sont consacrées les

dernière pages de l'ouvrage de Didier Kahn, ne représentent pas tant une « survivance » de l'alchimie qu'un détournement, certes parfois pittoresque, mais fort peu soucieux de la réalité historique, de ses doctrines et de ses pratiques.

Bernard Joly

*Principe L., *Alchemy and Chemistry breaking up and making up (again and again)*, Smithsonian Libraries, Washington, 2014.

Ndlr: voir aussi Principe L., *Rêves d'or: la surprenante longévité de l'alchimie au cœur de la chimie*, *L'Act. Chim.*, 2017, 424, p. 68.



Helicene chemistry From synthesis to applications

C.-F. Chen, Y. Shen

272 p., 124,79 €

Springer, 2017

Destiné à un public de chercheurs et étudiants avancés en chimie, cet ouvrage présente une revue très détaillée de la chimie des hélicènes, des origines aux dernières années. Il est divisé en trois parties et treize chapitres, chacun précédé judicieusement d'un résumé d'une quinzaine de lignes et d'une dizaine de mots-clés. Une liste d'abréviations occupe quatre pages du livre et chaque chapitre est suivi d'un nombre élevé de références bibliographiques (jusqu'à plus de 80 !). Il n'y a pas d'index mais un appendice sur plus de soixante molécules de type hélicène, chacune illustrée par une référence principale. De nombreux tableaux indiquent des propriétés physiques de ces molécules, comme les constantes de 36 molécules en lumière polarisée circulairement.

Dans la première partie, la présence d'une liste de 40 livres ou revues récentes est très utile pour les béotiens ; on y retrouve des travaux des équipes françaises de Henri Kagan et Christian Amatore. La nomenclature est très clairement rappelée. On y apprend que la première synthèse d'hélicène date de 1912, mais ce n'est qu'après 1950 que des articles sur le sujet sont publiés. Les termes géométriques et de chiralité notés (M) et (P) hélicoïdaux sont très bien illustrés.

Dans une seconde partie, les voies de synthèse de type cycloaddition photochimique oxydante sont rappelées dans un tableau très complet (17 pages, 37 exemples), avec les conditions opératoires des réactions de cyclisation. Les réactions de cyclisation

de Friedel-Crafts avec la présentation de cinq synthèses sont détaillées avec soin. Il en est de même pour les cycloadditions de Diels-Alder (25 exemples avec les conditions expérimentales), et les cycloadditions [2+2+2] catalysées par des métaux de transition (33 exemples). Des exemples de métathèses cycliques avec les catalyseurs de Grubbs ne sont pas oubliés, tout comme les synthèses des aza-, bora-, oxa-hélicènes et les réactions de couplage radicalaire *via* Bu₃SnH. Les méthodes de synthèse asymétrique sont détaillées avec l'emploi de catalyseurs de complexes de métaux de transition avec des ligands chiraux pour introduire l'hélicité et complètent les six chapitres de synthèse de ces molécules. Des modifications structurales *via* des isomérisations de carbocation et des fonctionnalisations de liaison C-H par des substitutions électrophiles ainsi que l'interconversion fonctionnelle sont présentées par plus de 40 exemples de synthèse.

Dans la troisième partie, les auteurs présentent les applications de ces molécules en insistant sur les quatre dernières années. Ainsi, des hélicènes utilisés comme catalyseurs permettent de résoudre un mélange racémique, par exemple sur des alcools secondaires, et des hélicènes phosphorés peuvent réaliser des hydrogénations de double liaison carbone ou triple liaison carbone ou de diène de manière régiospécifique et avec de très bons excès énantiomériques. Les hélicènes fonctionnalisés sous forme d'éthers couronnes permettent des reconnaissances de molécules chirales et ainsi d'obtenir des résolutions de mélanges racémiques. Les exemples présentés sont illustrés par des preuves expérimentales (RMN du proton, microscopie électronique). Des interconversions de configuration hélicoïdale peuvent être réalisées par de simples modifications de pH ou par des réactions d'oxydation électrochimique *via* des ions radicaux. Des résolutions chirales de molécules biochimiques telles que des sucres ou des dérivés d'acides aminés peuvent aussi être réalisées par des hélicènes. Enfin, des exemples d'utilisation en électronique dans les diodes électroluminescentes ou les transistors sont cités et illustrés de manière précise, ainsi que pour des assemblages à comportement spécifique des hélicènes sur des surfaces métalliques illustrés par des résultats de microscopie électronique par effet tunnel.

En conclusion, un ouvrage d'une très grande richesse, bien présenté et très agréable à lire, y compris pour un béotien !

Jean-Pierre Foulon

4-5 juin 2018

La recherche au service de la transition énergétique

Journées R & D Ademe et ANR

Issy-les-Moulineaux

www.journees-rdi-transition-energetique.ademe.fr

4-8 juin 2018

Spectr'Atom 2018

Pau

www.spectratom.fr

6-8 juin 2018

JNOEJC 2018

Journées nord-ouest européennes des jeunes chercheurs

Villeneuve d'Ascq

www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=news-entite&id_rubrique=143

6-8 juin 2018

XI International school of organometallic chemistry

« Marcial Moreno Manas »

Oviedo (Espagne)

www.unioviedo.es/mmmschool2018/en

7-8 juin 2018

Journées de printemps de la SP2P

Bordeaux

Inscription gratuite obligatoire.

nathan.mcclenaghan@u-bordeaux.fr

13-14 juin 2018

Atmos'Fair

Pollution de l'air extérieur et intérieur

Paris

www.atmosfair.fr

14-15 juin 2018

10th World congress on medicinal chemistry and drug design

Barcelone (Espagne)

http://medicinalchemistry.pharmaceutical-conferences.com/europe

18-22 juin 2018

Summer school Solid and surface materials

Modeling spectroscopic properties and reactivity

Montpellier

http://sosmod.sciencesconf.org

19 juin 2018

Le patrimoine de la chimie, un patrimoine culturel à révéler

Paris

Journée d'étude à l'occasion de l'année européenne du patrimoine culturel (EYCH) sous les auspices du groupe d'Histoire de la chimie de la SCF, de Mémosciences et du CILAC.

danielle.fauque@u-psud.fr

19-20 juin 2018

Symposium in honor of Hervé Toulhoat

Rational approaches to catalysts and materials for energy

Paris

https://hervetoulhoat.sciencesconf.org

24-28 juin 2018

ICTAC 17

International conference on theoretical aspects of catalysis

Los Angeles (CA, États-Unis)

www.chem.ucla.edu/~ana/ICTAC2018.html

25-27 juin 2018

Artificial water channels

Faraday discussion

Glasgow (Royaume-Uni)

www.rsc.org/events/detail/26212/artificial-water-channels-faraday-discussion

25-29 juin 2018

EFCATS school on catalysis

Liblice (Rép. Tchèque)

www.jh-inst.cas.cz/efcats.school

26-28 juin 2018

Electrochemistry at nano-interfaces

Faraday discussion

Bath (Royaume-Uni)

www.rsc.org/events/detail/26816/electrochemistry-at-nano-interfaces-faraday-discussion

26-29 juin 2018

19th Tetrahedron symposium

Lake Garda (Italie)

www.elsevier.com/events/conferences/tetrahedron-symposium

26-29 juin 2018

Carbocat VIII

8th International symposium on carbon for catalysis

Porto (Portugal)

http://carbocatviii.eventos.chemistry.pt

30 juin-4 juillet 2018

SCF18

Montpellier et Toulouse

www.scf18.fr

1-4 juillet 2018

BOS 2018

Balticum organicum syntheticum: 10th International conference on organic chemistry

Tallinn (Estonie)

https://boschem.eu/bos2018

1-5 juillet 2018

Euromar 2018

The most recent breakthroughs in magnetic resonance

Nantes

www.euromar2018.org/EventPortal/Information/EUROMAR18/HOME.aspx

6 juillet 2018

YASE 2018

1^{re} conférence dédiée aux jeunes chercheurs africains en Europe

Toulouse

Événement satellite de l'EuroScience Open Forum (ESOF).

www.yase-conference.eu/index.php/fr

9-14 juillet 2018

ESOF 2018

Euroscience open forum

Toulouse

www.esof.eu/en/home.html

10-11 juillet 2018

FROG 4

4^e Journées des géochimistes organiciens français

Lyon

http://Igltpc.ens-lyon.fr/seminaires/colloque

15-18 juillet 2018

Gold 2018

8th International gold conference

Paris

www.gold2018.org

27-28 août 2018

Barrande-Vltava 2018

9th French-Czech chemistry meeting

Strasbourg

http://barrande-vltava.eu

En direct du Bureau



Christian Amatore, Médaille Lavoisier

La Médaille Lavoisier de la SCF, qui commémore l'œuvre d'Antoine-Laurent Lavoisier, est attribuée en reconnaissance de services éminents rendus aux sciences de la chimie.

Le 11 avril dernier, le Conseil d'administration a décidé à l'unanimité de décerner la Médaille Lavoisier au professeur Christian Amatore, directeur de recherche de classe exceptionnelle au CNRS (département de chimie de l'ENS), membre de l'Académie des sciences (où il est délégué à l'Éducation et à la Formation depuis 2011), pour l'ensemble de ses remarquables réalisations scientifiques, tout particulièrement pour ses travaux pionniers tant théoriques qu'expérimentaux en électrochimie moléculaire et analytique ayant conduit au développement des ultra-microélectrodes et de leurs applications.

Prix des divisions

Catalyse

Prix Jeune chercheur 2018

- **Céline Chizallet**, ingénieur-chercheur et chef de projet à IFPEN, direction Catalyse et Séparation.

- **Jérôme Canivet**, chargé de recherche au CNRS à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon 1).

Nous reviendrons sur le parcours et les travaux des lauréats prochainement.

Groupe français des polymères (GFP)

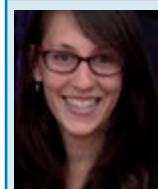
Prix de thèse 2017 de la commission Enseignement



• Khaled Belal

Les matériaux polymères stimulables, parfois appelés matériaux « intelligents », sont définis comme des matériaux qui subissent des changements physiques ou chimiques importants et rapides en réponse à des sollicitations

faibles, appliquées séparément ou simultanément. Pour ce faire, la chimie supramoléculaire est un outil de choix. Elle permet en effet de moduler, voire de programmer les propriétés des matériaux en contrôlant le caractère dynamique des interactions supramoléculaires *via* l'application de stimuli adaptés. C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse intitulée « Hydrogels stimulables à base de complexes de cyclobis paraquat paraphénylène » qui porte sur le développement de nouveaux matériaux supramoléculaires stimulables, notamment des hydrogels, à base de complexes de



Depuis fin mars, **Pauline Jardin** a pris la succession d'Halima Hadi, appelée à d'autres succès professionnels, en tant que **responsable de la communication de la SCF et chargée de mission « emploi »**.

• Contact : communication@societechimiquedefrance.fr

Binômes chimie « jeune chercheur - professeur de prépa »

Dans le cadre de « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université », la SCF, *L'Actualité Chimique* et l'Union des professeurs de classes préparatoires scientifiques (UPS) lancent un **appel à des volontaires** pour constituer des binômes « jeune chercheur - professeur de prépa ». Les jeunes chercheurs peuvent être issus du monde de la recherche académique ou industrielle. Les objectifs ? : la rédaction d'articles « à deux mains » dans *L'Actualité Chimique*, la réalisation de vidéos d'expériences de recherche conduites conjointement par le chercheur et le professeur (diffusées lors du congrès IUPAC 2019), des stages offerts aux professeurs dans le laboratoire du jeune chercheur, et bien d'autres.

Les binômes seront connus fin juin 2018 et commenceront à travailler début octobre.

• **Envoi des candidatures** à Alexandre Hervé pour les jeunes chercheurs et Jean-Pierre Foulon pour les professeurs de classes préparatoires.

Courriels : relation.scf.rjscf@societechimiquedefrance.fr; jpfoulon@wanadoo.fr

Pour en savoir plus :

www.lactualitechimique.org/Actualites-Web/Appel-a-constitution-de-binomes-chimie-jeune-chercheur-professeur-de-prepa

cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT⁴⁺). Ce travail a été effectué sous la direction de Patrice Woisel (Ingénierie des systèmes polymères, ENSCL, Villeneuve d'Ascq) et François Stoffelbach (Sorbonne Universités, Institut parisien de Chimie moléculaire), dans le cadre du projet ANR STRAPA 2012-2016. La première partie du projet consistait à échafauder des briques (macro)moléculaires dotées de plusieurs unités de reconnaissance moléculaire complémentaires, et à les auto-assembler pour former des hydrogels physiques dont la transition sol-gel pouvait être manipulée sous stimulus. Il a été montré que des hydrogels physiques pouvaient être facilement préparés à partir de polymères branchés porteurs d'unités naphthalène (Tri-PDMAc-Napht) et d'un composé organique fonctionnalisé par deux unités de reconnaissance moléculaire complémentaires CBPQT⁴⁺.

Suite à ces travaux, des complexes à base de CBPQT⁴⁺ ont également été utilisés pour contrôler le gonflement d'hydrogels réticulés et fonctionnalisés par des unités de reconnaissance riches en électrons. Il a été montré que le gonflement de ces hydrogels peut être contrôlé d'une part par le pourcentage d'unités riches en électrons incorporé au sein des hydrogels, d'autre part par la quantité de CBPQT⁴⁺ ajoutée. Enfin, l'ajout d'une macromolécule compétitrice thermosensible et présentant une très forte affinité vis-à-vis du CBPQT⁴⁺ permet de contrôler le gonflement *via* la température.

Dans le même temps, l'auto-association de polymères amphiphiles à blocs en milieu organique et aqueux a été abordée. L'intérêt de ces copolymères à blocs réside dans leur capacité à s'auto-assembler en milieu aqueux ou à former des nanostructures en masse pour conduire à des nano-objets ou des matériaux nanostructurés qui peuvent être stimulés ultérieurement grâce à la présence des interactions supramoléculaires. Dans les deux cas, on observe une nanostructuration (micellaire, lamellaire) qui peut être contrôlée en choisissant judicieusement la nature des blocs constitutifs ou en stimulant les interactions supramoléculaires, ouvrant ainsi des perspectives fort prometteuses.

Le séquençage des polymères numériques

Les polymères codés sont une nouvelle classe de macromolécules synthétiques dans lesquelles les unités monomères sont agencées en une séquence précise. Les avantages et applications potentielles de ces nouveaux polymères ont été décrits dans *L'Actualité Chimique* [1] ainsi que dans un article de vulgarisation récent [2]. Ces polymères sont synthétisés par des approches multi-étapes qui permettent de contrôler précisément l'enchaînement des monomères dans les chaînes formées. Les monomères peuvent donc être utilisés comme un alphabet pour écrire un message moléculaire. L'ADN est par exemple un polymère naturel codé basé sur un alphabet de quatre lettres : A, T, G et C. Mais le chimiste peut aussi développer des alphabets abiotiques pour préparer des polymères codés non naturels. Ainsi, en utilisant deux monomères différents, il est possible d'écrire un message binaire sur une macromolécule. On parle alors de polymères numériques [2]. Ces nouveaux polymères ouvrent des perspectives technologiques intéressantes car les unités élémentaires d'information qu'ils contiennent occupent un volume bien plus petit que les bits d'un disque dur traditionnel. De surcroît, ce sont souvent des solides ou des huiles qui sont stables sur de longues périodes à température ambiante. Ces nouveaux matériaux sont donc prometteurs pour des applications dans des domaines tels que le stockage de données, la lutte anti-contrefaçon ou la traçabilité de produits [2]. Toutefois, tous ces travaux sont encore au stade du laboratoire et beaucoup de points restent à améliorer. En particulier, la lecture de l'information inscrite sur une chaîne de polymère était, jusqu'à il y a peu, une opération chronophage et limitée à des séquences assez courtes. Cependant, des progrès significatifs ont été réalisés dans ce domaine au cours des deux dernières années. Ce sont ces avancées qui sont résumées ici.

Pour lire une macromolécule codée, on utilise une méthode dite de séquençage. Il s'agit d'une méthode analytique permettant de décrypter la séquence des monomères dans une chaîne de polymère. Par exemple, le séquençage est couramment utilisé en protéomique et en génomique pour déchiffrer la structure primaire des protéines et de l'ADN. Toutefois, les techniques de séquençage élaborées pour l'analyse des biopolymères ne sont pas toutes utilisables pour l'analyse des polymères synthétiques. Le séquençage par spectrométrie de masse en tandem et le séquençage par nanopores sont les méthodes les plus prometteuses pour la lecture de polymères numériques non naturels.

Séquençage par analyse nanopore

Le séquençage par nanopore est basé sur un principe d'électrophorèse et consiste à faire passer une chaîne unique de polymère codé, solubilisée dans un liquide conducteur, au travers d'un pore de diamètre contrôlé. Le passage de la macromolécule dans le pore génère des fluctuations de courant qui peuvent être mesurées et corrélées à la séquence de monomères. Cette mesure peut être effectuée au travers d'une protéine membranaire telle que l'hémolysine ou l'aérolysine, ou bien au travers d'un pore « solide », qui peut être un trou formé dans une surface de graphène ou dans un autre matériau inorganique plan. Le séquençage par nanopore a été d'abord conçu pour la lecture de l'ADN, mais il a fallu plusieurs décennies de recherche pour arriver à des systèmes commerciaux viables. L'extension de cette technique à l'analyse de

polymères numériques est beaucoup plus récente et de ce fait, un séquençage efficace n'a pas encore été démontré. Toutefois, la structure moléculaire des polymères codés peut être spécifiquement adaptée pour favoriser (ou défavoriser) les interactions de la chaîne avec le pore et ainsi faciliter sa lecture. Les premiers résultats allant dans ce sens ont été publiés très récemment [3].

Séquençage par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) est à ce jour la méthode la plus efficace pour le séquençage de polymères numériques. Après injection d'une solution du polymère dans une source d'ionisation par électrobulbion (ESI) qui préserve l'intégrité des chaînes, une petite quantité de matière (quelques nanogrammes) est ionisée (mesure MS) puis soumise à des collisions (mesure MS/MS) qui engendrent des ruptures de chaînes. L'analyse des différents fragments permet de déduire la séquence codée du polymère étudié. La *figure 1* montre par exemple le séquençage d'un oligo(alcoxyamine amide) codé contenant la séquence modèle 10101. La masse de l'unité 1 étant intentionnellement légèrement plus lourde que celle de l'unité 0, il est très facile de lire la séquence en mesurant la différence de masse entre fragments. Nous avons montré que ce concept simple est applicable à un grand nombre de polymères synthétiques codés [4-5]. Nous avons aussi remarqué que les spectres MS/MS des polymères codés abiotiques sont souvent plus simples à analyser que ceux des biopolymères. Dans le cas de l'oligomère de la *figure 1*, les liaisons fragiles de type alcoxyamine N-O-C se fragmentent préférentiellement et conduisent à des spectres facilement déchiffrables.

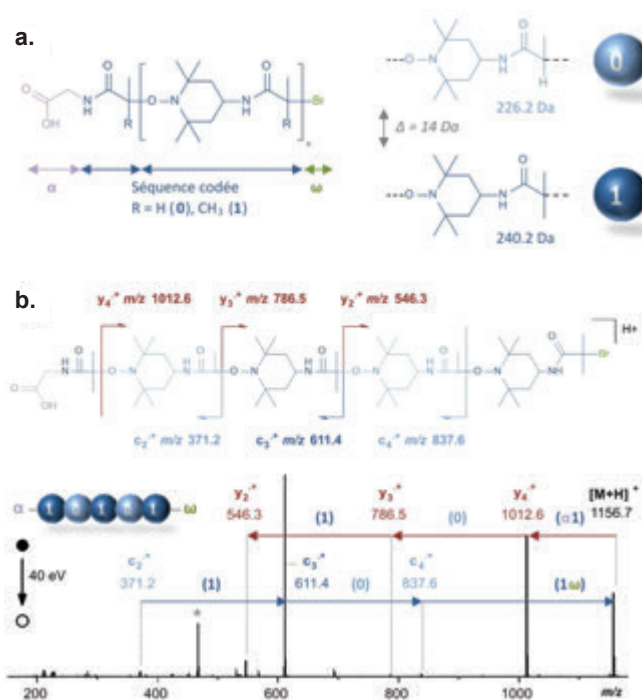


Figure 1 - Exemple de séquençage MS/MS d'un poly(alcoxyamine amide) : (a) structure générale du polymère codé ; (b) schéma de fragmentation et spectre ESI-MS/MS. ★ : fragment interne.

En jouant sur ces fragmentations sélectives, nous avons pu concevoir des macromolécules facilement « lisibles », ce qui est plus difficile à réaliser avec des biopolymères dont la structure chimique est imposée par la biologie. Ainsi, nous avons récemment décrit le séquençage de longues chaînes contenant jusqu'à 64 monomères codés [6]. Il est important de souligner que le séquençage MS/MS de polymères à séquences contrôlées contenant plus de vingt unités est en général ardu car les spectres obtenus sont très compliqués. En protéomique par exemple, le séquençage MS/MS de longues protéines n'est possible que si elles sont préalablement découpées en de petits peptides par hydrolyse enzymatique. Dans le cas des polymères codés non naturels, nous venons de montrer que de longues chaînes peuvent être directement séquencées dans un spectromètre de routine. Pour ce faire, des polymères numériques de type poly(phosphodiester) ont été conçus pour se fragmenter en deux temps (figure 2). Dans ces macromolécules, une liaison N-O-C a été incorporée entre chaque octet d'information (un octet est constitué de huit monomères codés). Dans des conditions MS/MS, ces liaisons fragiles se brisent prioritairement et la chaîne se fragmente donc en une série d'octets. Ces octets pouvant potentiellement avoir la même masse, chacun est marqué par un label spécifique (en bleu, figure 2) qui permet son identification. Chaque octet est ensuite séquencé individuellement (analyse MS³) et la séquence complète du polymère peut être reconstruite. Ces fragmentations en série sont toutes effectuées à l'intérieur du spectromètre en quelques minutes. Ainsi, en partant d'une macromolécule intacte, on peut lire sa séquence de manière complète (analyse *de novo*) en une seule mesure.

Automatisation du séquençage

Parmi les autres avancées récentes, nous avons développé, en collaboration avec l'équipe de Christine Carapito à l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien de Strasbourg, un logiciel de lecture nommé MS-DECODER qui permet d'analyser automatiquement les spectres MS/MS et ainsi de déchiffrer l'information binaire stockée dans un polymère en quelques millisecondes [7]. MS-DECODER est un logiciel en libre accès qui peut être téléchargé par tout utilisateur potentiel [8]. Nous avons montré que ce logiciel permet de lire sans erreur les séquences binaires de nombreux polymères synthétiques et nous travaillons désormais à une extension qui permettra

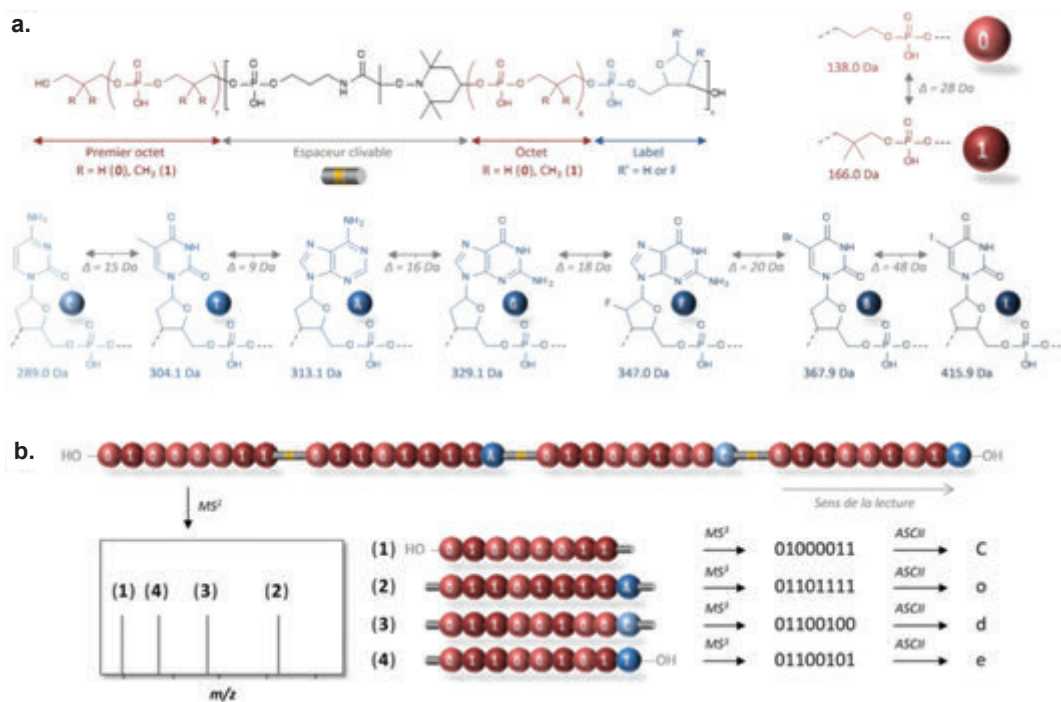


Figure 2 - Design macromoléculaire permettant la lecture de longues chaînes codées dans un spectromètre de masse de routine : (a) conception du polymère numérique ; (b) principe de la lecture par fragmentations successives [6].

de décrypter les longues chaînes codées décrites dans le paragraphe précédent.

En résumé, le développement de polymères codés est un domaine qui progresse très rapidement. Il est désormais non seulement possible de synthétiser de longues chaînes codées mais aussi de les lire facilement. Le prochain challenge consistera à passer du stade de la chaîne unique à des bibliothèques de chaînes, organisées en deux ou trois dimensions, permettant de stocker et de gérer la matière codée. Dans ce contexte, le prochain objectif pratique pour le séquençage sera de développer des méthodes permettant de lire directement un polymère incorporé dans un matériau solide sans préparation préalable de l'échantillon. Cette approche d'analyse ambiante et actuellement explorée pour ouvrir de nouvelles possibilités applicatives.

- [1] Lutz J.-F., Les polymères codés : une nouvelle propriété de la matière synthétique, *L'Act. Chim.*, **2016**, 404, p. 16.
- [2] Lutz J.-F., Plastiques binaires : l'avenir de la mémoire numérique?, *La Recherche*, mai **2017**, 523, p. 60.
- [3] Boukhet M. *et al.*, Translocation of precision polymers through biological nanopores, *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38, art. 1700680.
- [4] Roy R.K. *et al.*, Design and synthesis of digitally encoded polymers that can be decoded and erased, *Nat. Commun.*, **2015**, 6, art. 7237.
- [5] Gunay U.S. *et al.*, Chemoselective synthesis of uniform sequence-coded polyurethanes and their use as molecular tags, *Chem*, **2016**, 1, p. 114.
- [6] Al Ouahabi A., *et al.*, Mass spectrometry sequencing of long digital polymers facilitated by programmed inter-byte fragmentation, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, art. 967.
- [7] Burel A., *et al.*, MS-DECODER: milliseconds sequencing of coded polymers, *Macromolecules*, **2017**, 50, p. 8290.
- [8] <https://msda.unistra.fr/public/MS-DECODER-1.4.2.zip>

Cette fiche a été réalisée par **Laurence Charles** (professeure, directrice adjointe de l'Institut de Chimie Radicalaire, Marseille, laurence.charles@univ-amu.fr) et **Jean-François Lutz** (directeur de recherche au CNRS, responsable de l'équipe Chimie Macromoléculaire de Précision et directeur adjoint de l'Institut Charles Sadron, Strasbourg, jflutz@unistra.fr).

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

Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*		Abonnement multiple**	
	France	Étranger	France / Étranger		France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 55 €		(pour les lycées et les institutions)	
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

- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €
- 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 €

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

Collection "Chimie et..."; co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- 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 €

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



Bon de commande

Nom Prénom

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

Code postal Ville Pays

Tél Fax Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

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

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /

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

L'Actualité Chimique
SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66/60.
abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

Canal Chimie

2018 en Occitanie

Venez partager ...

... un peu de sciences avec nous ?

À Sète,

Le 23 mai Journée européenne
d'échanges sur la médiation de la chimie
et du 24 au 26 mai Chimie & Terroir

et lors des 12 étapes
de la caravane de la chimie

Du 29 mai à 5 juillet
de Sète (34) à Lamagistère (82)



Chimie & Société



Fondation de la Maison de la Chimie



**Entrée libre
et gratuite**

www.chimieetsociete.org



Adapté de Freepik par F. Viola

