

N° 435 - DÉCEMBRE 2018

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**LES MÉDAILLES
DU CNRS**

PRIX NOBEL
DE CHIMIE

ÉMILE KOPP
CHIMISTE POLITIQUE

Collection **Chimie et ...**

À paraître
(Janvier 2019)



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
Responsable de L'Actualité Chimique Découverte : 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. Hamaïde, 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, 75116 Paris
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr
aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093
ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2018 – Tous droits de reproduction réservés
Dépôt légal : décembre 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 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans le but d'exemple ou d'illustration.



Magie de Noël : l'abondance promet l'abondance !

Exceptionnellement, nous avons cédé la plume à Nadine Cretin pour vous enchanter avec la magie de Noël. La chimie n'est pas directement évoquée, et pourtant, nous sommes certains que vous allez y penser en dégustant les mets, friandises et gâteaux associés à ses traditions. Que cela ne gâche en rien votre plaisir car vous allez sûrement apprendre quelque chose en lisant cet éditorial. Docteur en histoire, spécialiste des relations entre le territoire et ses usages festifs, rituels et spirituels, Nadine Cretin étudie le calendrier, les origines et les manifestations des fêtes occidentales, qu'elles soient profanes ou sacrées.

Dès le début du mois de décembre, alors que l'obscurité et le froid s'imposent dans l'hémisphère nord, les maisons changent. Comme les jardins et les rues, elles s'illuminent, tandis que la verdure entre dans nos salons et habille nos portes. Décorés, les quartiers commerçants s'animent et l'Armée du Salut chante avec entrain les noëls que nous connaissons depuis l'enfance. Les marchés de Noël, installés pour un mois sur les places des villes, exhalent une merveilleuse odeur d'épices et de vin chaud. Quant aux cuisines, leurs parfums sont engageants et les petits gâteaux sont accrochés dans le sapin, au grand plaisir des enfants. Indépendamment de la célébration de la naissance de l'Enfant Jésus, toujours très respectée par les chrétiens, Noël et les jours qui suivent jusqu'à l'Épiphanie le 6 janvier (les « douze jours » disait-on) marquent l'époque du solstice d'hiver et la reprise d'une nouvelle année que l'on veut prometteuse.

Des rites porte-bonheur

Comme de nombreuses pâtisseries de l'époque dont le nom est dérivé de *cuneolus*, « petite pointe » en latin, tels les *quigneux* (Franche-Comté) ou les *cugnots* (Picardie), les biscuits de Noël, petits gâteaux épicés, sont porte-bonheur. Leur forme contient souvent un ou plusieurs bouts pointus (losanges, étoiles, croissants de lune, cœurs, sabots...), car la pointe était réputée annuler les sorcelleries. C'est d'ailleurs ce qui a fait la fortune du

houx. Les pointes de ce végétal, si beau l'hiver avec ses baies rouges, étaient censées éloigner les mauvais esprits. Les gâteaux ont également la forme de bonshommes, comme les *mannele* ou *mannala* alsaciens de la Saint-Nicolas (6 décembre) et, selon certains, ce « cannibalisme » traduirait les angoisses profondes liées aux nuits interminables.

Les enfants des tournées passaient chanter leurs vœux de porte en porte à partir de la Saint-Thomas, le 21 décembre autrefois. « Au gui l'an neuf ! » promettaient les petits quêteurs encore au début du XX^e siècle. On pratique toujours ces tournées dans certains pays, comme en Angleterre avec les *Christmas Carols*. Pour remercier, on donnait aux enfants des friandises – des biscuits, des pommes, des noix, des bonbons – ou de la monnaie. C'était en réalité plus qu'un merci. Il était important de leur donner quelque chose pour se mettre en échange leurs vœux de son côté. Si l'on ne donnait rien ou si l'on n'ouvrait pas la porte, les enfants proféraient des malédictions, ce qui prouve la valeur magique de ces tournées. Répandues en Europe depuis un temps immémorial, ces quêtes ont lieu en époque de passage, d'Halloween, veille de la Toussaint, jusqu'au 1^{er} mai.

Ce geste de générosité aux portes des maisons explique l'un des sens du cadeau de Noël : on est inconsciemment heureux de donner aux autres, et pas seulement aux

enfants. On ouvre son cœur, comme on ouvre son porte-monnaie, et Noël est vraiment une fête de la générosité, comme l'avaient déjà souligné au milieu du XIX^e siècle Charles Dickens, avec son *Conte de Noël* (1843) dans l'Angleterre industrialisée, ou le conteur danois Hans Christian Andersen avec *La Petite Fille aux allumettes* (1845). Ainsi, les opérations charitables à l'égard des pauvres ou des malades se multiplient à cette époque, tels le Téléthon, les repas offerts aux SDF ou les ventes de charité, de la même façon que les cartes de vœux se vendent au profit d'organisations humanitaires comme l'UNICEF.

Des mets à profusion pour de grandes tablées

À Noël, on mange beaucoup, ce qui est une façon de se rassurer, car ces repas sont porte-bonheur : l'abondance promet l'abondance. Qu'ils aient lieu à Noël ou à une date voisine, ces festins, gros soupers ou réveillons de l'époque concernent les familles, alors que la Saint-Sylvestre se fête plutôt entre amis. Ils rassemblent souvent les éloignés et la chaleur de l'affection réchauffe au plus profond de l'hiver. Encore dans la première moitié du XX^e siècle, l'évocation des chers disparus était la règle lorsqu'on mettait à brûler une énorme bûche en bois dans la cheminée le soir du 24 décembre – en Bretagne, on s'agenouillait un instant devant –, ou encore lorsqu'on plaçait cérémonieusement des chandelles sur la table à leur intention. Dans la nuit, on laissait quelques mets sur la table pour les ancêtres. L'Au-delà était très présent à Noël, et cette fête peut être douloureuse encore aujourd'hui pour ceux qui ont perdu des proches

dans l'année, pour les personnes isolées ou malades. La coutume des grands repas de l'époque concerne toute l'Europe, plongée dans le dénuement de l'hiver, ce qui prouve qu'elle est ancienne. Déjà au IV^e siècle, les Romains connaissaient à la veille des Calendes de janvier la *tabula fortunata*, c'est-à-dire « la table qui portait chance », où l'on servait à profusion mets et boissons à la veille de la nouvelle année. En Alsace, encore au courant du XX^e siècle, il fallait à la table de Noël un élément de l'eau, un élément de l'air, un élément de la terre. Notre menu type, qui s'est imposé en France dans la seconde moitié du XX^e siècle, respecte ces données avec les huîtres, le saumon fumé, le foie gras et les volailles (qui ont des ailes). Auparavant, les menus variaient selon les régions, et le porc, tué pour l'occasion, était fréquent. Différents des biscuits cités, les desserts de Noël, fourrés de fruits secs, d'épices, de pâte d'amande, comme le *pudding* anglais ou le *Stollen* allemand, traduisaient à eux seuls la profusion. Inspirée de la vraie qui brûlait dans la cheminée, la bûche-dessert ne date que de la fin du XIX^e siècle, mais plus représentatifs sont les fruits secs (raisins, pruneaux, abricots, figues...) – les « mendiants », car leur couleur rappelle celle de la bure des moines des ordres mendiants (franciscains, dominicains) –, des fruits frais, des nougats blancs et noirs, des fruits confits parfois, et une fougasse, pompe à l'huile ou *gibassié*. Le nombre précis de ces desserts n'est pas très ancien et ne date que des années 1920. Mais c'est devenu la tradition et elle est immuable !

Nadine Cretin

Références

- Armengaud C., *Le diable sucré. Gâteaux, cannibalisme, mort et fécondité*, Éditions de La Martinière, 2000.
- Bertrand R., Boyer J.-P., Dorival G., *La Nativité et le temps de Noël. Antiquité et Moyen-Âge*, vol. 1, et *XVII^e-XX^e siècle*, vol. 2, Colloque international, 7-9 déc. 2000, Maison Méditerranéenne des Sciences de l'Homme d'Aix-en-Provence, PUP, 2003.
- Bertrand R., Fournier L.-S. (dir.), *Les Fêtes en Provence autrefois et aujourd'hui*, Presses Universitaires de Provence, 2014.
- Brégeon-Poli B., Va pour treize ! : la « tradition » des desserts de Noël en Provence, *Terrain*, 1995, 24, p. 145.
- Cabantous A., Walter F., *Noël, une si longue histoire...*, Payot, 2016.
- Charabot A., *La pâtisserie à travers les âges. Résumé historique de la communauté des pâtisseries*, Auguste Réty, Meulan, 1904.
- Cretin N., *Noëls des provinces de France*, Le Pérégrinateur, Toulouse, 2013.
- Flandrin J.-L., Montanari M., *Histoire de l'Alimentation*, Fayard, 1996.
- Lalouette J., *Jours de fête. Jours fériés et fêtes légales dans la France contemporaine*, Éditions Tallandier, 2010.
- Leser G., *Noël-Wihnachte en Alsace : rites, coutumes, croyances*, Éditions du Rhin, Mulhouse, 1989.
- Perrot M., *Ethnologie de Noël. Une Fête paradoxale*, Grasset et Fasquelle, 2000.
- Provost G., *La fête et le sacré. Pardons et pèlerinages en Bretagne aux XVII^e et XVIII^e siècles*, Le Cerf, Paris, 1998.
- Van Gennep A., *Le folklore français*, tome 1, vol. 7, Robert Laffont, coll. « Bouquins », (1958) 1998-1999.
- Van Gennep A., Guichard B., *Le folklore français*, tome 1, vol. 8, Robert Laffont, coll. « Bouquins », (1988) 1998-1999.
- <https://nadine-cretin.com>



ÉDITORIAL	1
• Magie de Noël : l'abondance promet l'abondance !, par N. Cretin	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	4
• À propos de l'adrénaline, par P. Avenas	4
CHRONIQUE	6
• La chimie, cible des cyberattaques ?, par J.-C. Bernier	6
À PROPOS DE	9
• Prix Nobel de chimie 2018 : des chimistes qui dirigent l'évolution au profit de l'humain, par W. Ghattas et J.-P. Mahy	9
• CO ₂ mon amour ?, par P. Colomban	11
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	13
<i>Médaillés 2017 du CNRS</i>	
• Nouvelles catalyses pour accéder à la complexité moléculaire, par L. Fensterbank	13
• Matériaux mécano-fluorochromes : de l'ingénierie moléculaire au développement de capteurs de force ?, par M. Louis, A. Brosseau, R. Métivier et C. Allain	20
• La conversion de l'énergie mise sur la nanostructuration et les nanocomposites, par S. Cavaliere	26
• Espionner les cellules avec des hybrides chémogénétiques, par A. Gautier	31
• Nanostructured carbon materials for energy storage applications, par C. Matei Ghimbeu	36
Matthieu Raynal et Sébastien Ulrich, tous les deux également Médaillés de bronze 2017 du CNRS, ont écrit un article pour le numéro « La chimie supramoléculaire » (430-431) paru cet été (respectivement « Polymères supramoléculaires et catalyse asymétrique », coécrit avec L. Bouteiller, p. 37, et « Reconnaissance dynamique d'acides nucléiques par des systèmes multivalents auto-assemblés », p. 61). C'est pourquoi ils ne figurent pas au sommaire de ce numéro, auquel ils sont cependant associés.	
HISTOIRE DE LA CHIMIE	43
• Émile Kopp, chimiste et homme politique alsacien méconnu, par J.-M. Chézeau	43
EN BREF	49
LIVRES ET MÉDIAS	55
AGENDA	58
ACTUALITÉS DE LA SCF	60
FICHE CATALYSE	63
• Fiche n° 52 : Caractérisation des catalyseurs hétérogènes par spectroscopie infrarouge, par A. Traveret, P. Bazin et F. Maugé	63
INDEX 2018	site*
* L'index est disponible uniquement en format pdf, téléchargeable librement sur le site de la revue (lien dans le sommaire en ligne du numéro de décembre).	



Couverture :

Conception graphique : Mag Design (www.magdesign.fr)
(dont un visuel extrait de © Can Stock Photo/haveseen).

À propos de l'adrénaline

L'étymologie décompose les mots constitués de plusieurs éléments. Ainsi pour le mot *adrénaline*, on repère tout de suite le suffixe *-ine* et on lit *adrénal.ine*, mais l'élément *adrénal-* n'évoque rien de particulier... sauf si on le décompose en *ad.rénal-* : on voit cette fois l'adjectif *rénal* qui fait penser au rein. En effet, l'adrénaline est sécrétée par les glandes *surrénales*, ainsi nommées car situées juste au-dessus de chaque rein : *rénal* vient du latin *renalis*, « relatif au rein », de *renes*, « les reins ». En anglais, les surrénales se nomment *suprarenal glands* (latin *supra*, « sur ») ou *adrenal glands* (latin *ad*, « vers », ici, « adhérent ») car elles sont situées sur le dessus des reins, et en outre collées à ces organes.

D'abord un nom grec, puis un nom latin

Le premier nom donné à l'hormone des glandes surrénales, dans une publication anglaise de 1899, est d'inspiration grecque : *epinephrine*, du grec *epi*, « sur », et *nephros*, « rein », avec le suffixe *-ine*. Peu après, en 1901, dans une publication américaine, le nom *adrenaline* a été proposé, à partir de *adrenal*, « surrénal », donc, indirectement, du latin cette fois : *ad* + *renal(is)* + *ine*.

En anglais, *epinephrine* se rencontre en pharmacologie et comme nom commercial, mais le mot *adrenaline* est plus usuel, comme en français, *adrénaline*, en italien et en espagnol, *adrenalina*, en allemand, *Adrenalin*.

Des noms du rein très variés en Europe

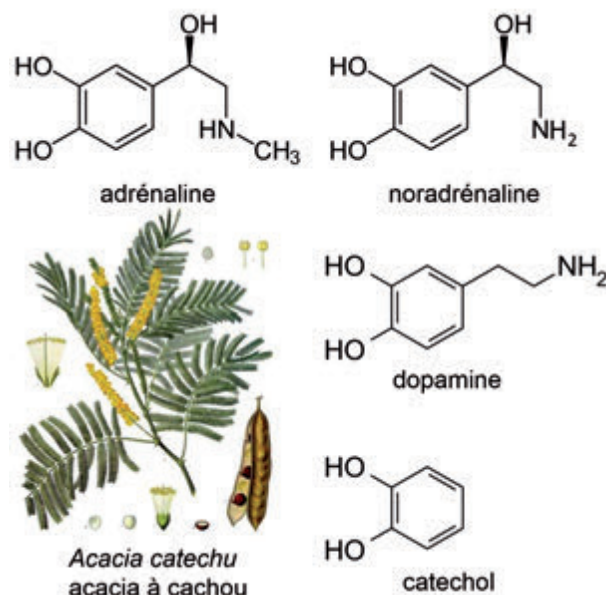
Le nom grec du rein devient en français l'élément *néphr(o)-*, qui se voit dans des termes médicaux tels que *néphrologie*, *néphrite*, *néphrétique*, « relatif au rein malade »... que l'on retrouve, un peu adaptés, dans les autres langues.

Sans rapport avec le grec, le latin *renes* apparaît en français dans le nom *rein* lui-même, dans *rénal*, « relatif au rein », *surrénal*, *adrénaline*... et dans le verbe *éreinter*. D'autre part, *renes* aboutit aussi, par le latin populaire **renio, onis*, au terme culinaire *rognon*, de mouton par exemple. L'histoire est la même en italien, où l'on distingue *rene*, « rein », et *rognone*, « rognon ». Mais en espagnol, c'est du latin populaire que vient *riñón*, désignant à la fois « rein » et « rognon », comme aussi l'anglais *kidney*, d'origine obscure, et l'allemand *Niere*, issu par le latin *nefrones* du grec *nephros*.

On voit que les noms de l'adrénaline sont à peu près les mêmes dans les diverses langues, même si les noms du rein y sont très différents. On constatait la même chose avec les noms de l'héparine et du foie (cf. À propos de l'héparine, *L'Act. Chim.*, 2013, n° 378-379).

L'adrénaline, à la fois hormone et neurotransmetteur

L'adrénaline est aussi un neurotransmetteur qui fait partie, avec la noradrénaline et la dopamine, des catécholamines, de *catéchol* + *amine*. Le catéchol est dérivé de la catéchine, tirée du bois de l'*Acacia catechu*, d'origine asiatique.



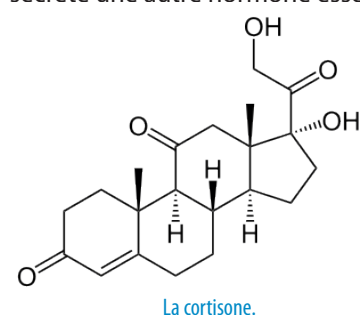
Dans *noradrénaline*, le préfixe *nor-*, abréviation de *normal*, marque l'absence du radical méthyle. L'adrénaline est, si l'on veut, la méthyl-noradrénaline. Enfin, *dopamine* vient de *DOPA* (3,4-dihydroxyphénylalanine) + *amine*.

Épilogue

Plus précisément, l'adrénaline provient de la *médullosurrénale* (du latin *medulla*, « moelle »), qui est la zone centrale de la surrénale, dont la zone périphérique, la *corticossurrénale* (du latin *cortex*, « écorce ») est aussi très importante car elle sécrète une autre hormone essentielle, la *cortisone*.

Ces hormones et les molécules apparentées sont impliquées dans les sensations telles que le stress, la douleur, le plaisir, et plus largement dans toutes les situations où l'on ressent la fameuse *poussée d'adrénaline*.

On comprend pourquoi dans les traditions ancestrales, tant en Occident qu'en Orient, le rein était considéré comme le siège du bon équilibre entre les émotions et l'intellect.



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

*pier.avenas@orange.fr

Vous êtes nombreux à suivre fidèlement dans L'Actualité Chimique les « Clins d'œil étymologiques » de Pierre Avenas, qui nous conte chaque mois depuis près de six ans les origines des mots de la chimie et leurs histoires, comme en témoignent les nombreux messages reçus. Bonne nouvelle en cette fin d'année : La prodigieuse histoire du nom des éléments arrive très bientôt en librairie !

Parution officielle le 24 janvier 2019

Commandez-le dès à présent
au prix exceptionnel de 15 €
(au lieu de 19 €) sur
laboutique.edpsciences.fr
Code promo* : **HistElements**

*Code valable du 23/11/18 au 23/01/19

*Un livre de Pierre Avenas
avec la collaboration de Minh-Thu Dinh-Audouin*

ISBN 978-2-7598-2302-4
Environ 248 pages couleur
19 € TTC prix public



Cet ouvrage reprend l'ensemble des articles déjà publiés, largement complétés et actualisés par l'auteur, qui va encore plus loin, avec l'aide de notre collègue Minh-Thu Dinh-Audouin. Richement illustré, il raconte les histoires des noms d'éléments dans tous les sens du terme : qu'ils soient des éléments de la nature (la terre, l'eau, plantes et animaux...), des éléments constitutifs du vivant (l'ADN, les protéines, les oligoéléments...) et des matériaux (métaux, polymères...), ou encore des éléments du tableau périodique de Mendeleïev, entièrement parcouru au fil des chapitres.

Quel est le rapport entre l'ADN, la noix et Jupiter, entre l'hémoglobine, Mars et Iron Man, le nickel et les 7 nains, ou encore les chats, la menthe, la térébenthine, Éric Emmanuel Schmidt, le polystyrène et Raymond Queneau ?

Le lecteur découvre que les noms des éléments sont souvent révélateurs des inspirations et des rêves d'hommes et de femmes. L'histoire prodigieuse de ces noms l'emmène vers des mondes insoupçonnés : la nature, l'astronomie, l'histoire, la littérature, les voyages, et même les légendes et la mythologie.



Société Chimique de France

edpsciences

laboutique.edpsciences.fr

La chimie, cible des cyberattaques ?



© Can Stock Photo/welcomia.

Nous avons tous été piratés par un virus ou un « cheval de Troie » qui a infecté notre ordinateur malgré nos antivirus et pare-feux de Microsoft ou Kaspersky... Cela nous a mis en fureur et demandé un plus ou moins grand nombre de nettoyages et de mises en quarantaine, mais sans trop de dégâts à notre niveau de particulier. D'une toute autre dimension sont les cyberattaques qui visent de grands serveurs, des plateformes informatiques, des banques, des administrations et des industries.

Ces attaques peuvent pirater des données, saturer un réseau, arrêter ou détourner un procédé ou une production, ce qui est particulièrement dangereux s'il s'agit d'une plateforme chimique. Les logiciels malveillants ou « malware » sont de plusieurs types :

- vol de données ou secrets de fabrications, qui s'assimile à l'espionnage industriel ;
- blocage de toutes les données par cryptage inaccessible à l'entreprise concernée, sauf si elle verse une rançon pour les débloquer – souvent en bitcoins, monnaie difficile à tracer – : ce sont les « rançongiciels » ;
- intrusion dans les logiciels des protocoles utilisés par l'industrie pour le contrôle des procédés de fabrication en vue de les perturber, qui s'assimile au sabotage.

Quelques exemples : en 2016, le cheval de Troie « BlackEnergy » s'est infiltré dans le réseau d'une centrale d'énergie ukrainienne et s'est propagé de poste en poste jusqu'à la salle de commande pour bloquer la production électrique alors que le conflit avec la Russie battait son plein. Il a rappelé

l'attaque par déni de service (DoS, pour « denial of service ») de même type fin 2015, qui avait rendu indisponibles toutes les ressources et services qu'une entreprise ou un site doit exploiter sans interruption et qui avait bloqué la distribution électrique dans une grande partie de l'Ukraine.

Le virus WannaCry et ses dérivés NotPetya ou Petwrap ont sévi en Europe en 2017. Ils se sont engouffrés dans une faille du système d'exploitation Windows de Microsoft ; c'était à nouveau un « rançongiciel » qui bloquait toutes les données. Environ 29 000 serveurs ont été touchés en Europe, et plus de deux millions dans le monde.

En juin 2017, l'entreprise Saint-Gobain a été victime du virus NotPetya via sa filiale ukrainienne infectée par un logiciel de l'administration fiscale auquel les entreprises du pays doivent se connecter. Tous les systèmes de commande, de fabrication et de facturation ont été bloqués ainsi que les réseaux de distribution, y compris pour ses filiales en Europe. Il a fallu quatre jours pour gérer la crise et dix pour que l'activité reprenne totalement.

Encore plus récemment, le cabinet américain FireEye spécialisé dans la cyberprotection a publié un rapport suite à l'attaque en décembre 2017 d'un nouveau virus, « Triton », visant une raffinerie, probablement en Arabie saoudite. Ce virus a pu accéder à un poste de commande qui gérait toute une série de capteurs assurant le déroulement de plusieurs procédés pétrochimiques. Le virus a tenté de les reprogrammer en faisant croire que tout fonctionnait normalement et en même temps d'initier un incident critique qui aurait provoqué d'importants dégâts sur le site industriel. Heureusement, semble-t-il, une faille dans l'algorithme de la cyberattaque a déclenché la procédure d'arrêt. Toujours d'après FireEye, cette attaque très sophistiquée a nécessité des moyens importants et l'agence soupçonne un groupe de pirates russes, TEMP.Veles, qui a utilisé une adresse IP enregistrée auprès de l'Institut Central de Recherche Scientifique de Chimie et Mécanique (ICRSM) de Moscou. Est-ce une initiative de quelques personnes agissant sans l'aval de l'Institut ? De fortes présomptions situent le groupe en Russie, avec sans doute l'accord de l'État russe. Le cabinet publie d'ailleurs un *Guide pratique sur les groupes de cyberattaques* où l'on trouve un joli nombre d'« APT » (« advanced persistent threat »), pirates agissant généralement pour le compte d'un État qui finance ses activités, d'origines diverses : huit en Chine, deux en Russie, deux en Iran et d'autres en Corée du Nord et Vietnam, qui suivent assez bien l'actualité des tensions économicopolitiques [1].

D'après l'entreprise de sécurité informatique française Sentyro, l'industrie chimique constitue une cible de choix dans un climat géopolitique qui peut devenir tendu avec des produits chimiques très sensibles et parce qu'elle constitue un maillon indispensable pour d'autres industries. Cette situation préoccupante l'a fait placer en tête des seize secteurs critiques de la « Presidential Policy Directive on Critical Infrastructure

Security and Resilience » aux États-Unis, comme nécessitant un renforcement de leur protection face aux cybermenaces. Le problème a reçu un coup de projecteur médiatique à l'occasion du « Forum de la paix » le 11 novembre, avec un appel de Paris visant à éviter une cyberguerre mondiale. En effet, malgré les avertissements de plusieurs ONG, des fondateurs d'Internet et de nombreuses sociétés de sécurité informatique, les blocs opposant les États-Unis et leurs alliés à la Russie et à la Chine ont bloqué en 2017 les discussions du groupe spécialisé de l'ONU sur les normes internationales du cyberspace. La course aux armements numériques est loin d'être enrayée. En octobre dernier, la ministre néerlandaise de la Défense estimait que les Pays-Bas se trouvaient en guerre informatique avec la Russie et assurait avoir expulsé quatre agents russes qui préparaient une cyberattaque contre l'Organisation pour l'interdiction des armes chimiques (OIAC) à La Haye. Ce qui fait dire aux experts de la Défense que « *la problématique de la prolifération des cyber-armes est du même niveau que celle des armes nucléaires, chimiques et bactériologiques* », d'où l'appel de Paris, en espérant qu'il ait plus de succès que le précédent !

Comment se prémunir ?

Le déclenchement d'une cyberattaque a souvent un acte humain à son origine : insertion d'un périphérique, ouverture d'une pièce jointe, clé USB infectée... Aussi la sécurité informatique demande à l'industriel de mettre en place une stratégie de cybersécurité :

- Se soumettre à un audit par un service externe spécialisé qui identifie les risques et la hiérarchie des droits d'accès des salariés et des sous-traitants.
- Protéger à chaque niveau, et Dieu sait qu'ils se multiplient dans une industrie 4.0 où tous les réseaux de production, logistique, commerciaux, transports, sont interconnectés, avec des pare-feux, des codes d'accès et des mots de passe.
- Passer un contrat avec un centre opérationnel de sécurité qui va utiliser de plus en plus les moyens de l'intelligence artificielle pour surveiller automatiquement tout comportement anormal sur le réseau, l'identifier et lancer une parade protectrice.

De nombreuses sociétés ou jeunes et moins jeunes entreprises se sont lancées dans ce nouveau job de cybersécurité que

les assurances des sites vont bientôt exiger. Citons FireEye aux États-Unis, Sentyro bien implanté en Europe, ITrust à Toulouse et surtout Orange Cyberdefense en France, qui traitent des milliards d'événements par jour pour les centaines d'entreprises clientes. L'État français, à travers l'Agence nationale de sécurité des systèmes d'information (ANSSI), a détecté une augmentation des attaques depuis 2015 et à travers le groupe de travail sécurité Intelligence artificielle, les acteurs de la sécurité numérique se mobilisent pour ce secteur prioritaire.

En recherche, l'Institut des sciences de l'information et de leurs interactions (INS2I) au CNRS et l'Institut national de recherche en informatique et en automatique (Inria) sont en pointe sur la recherche d'algorithmes et ont réalisé la cartographie académique en cybersécurité. Si on peut, comme pour les grandes entreprises internationales, avoir une protection de qualité, il n'en est pas de même pour les petites entreprises et aussi pour chaque université. Pour l'instant à la Société Chimique de France et à *L'Actualité Chimique*, nos archives et nos sites n'ont pas encore fait l'objet d'une attaque ciblée, et pourtant, que de beaux secrets (bien) gardés !

Jean-Claude Bernier

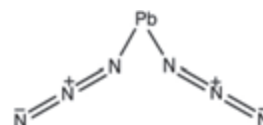
Novembre 2018

[1] www.fireeye.fr/current-threats/apt-groups.html

Erratum

Deux erreurs se sont glissées dans la dernière chronique, « La chimie et les chimistes de la Grande Guerre », dans l'encadré de la page 8 sur les « molécules belliqueuses » :

- le TNT est un dérivé du toluène (et non du phénol) ;
- la formule du trinitrorésorcinate de plomb a remplacé celle de l'azoture de plomb ; la bonne est :



Merci aux lecteurs fidèles et attentifs !

45
Sc
21

Culture
iencesChimie



ENS



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



Site de ressources en Chimie pour les enseignants

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

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

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





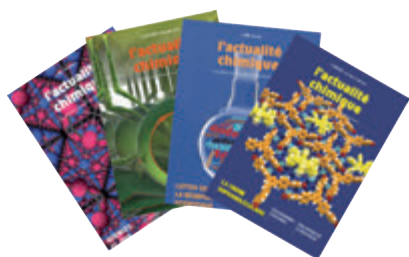
Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

Une association fondée en 1857 par des chimistes pour les chimistes !

INFORMER



METTRE EN RESEAU



Revue mensuelle et réseaux de publication



l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Les actualités de la chimie sur le site et les réseaux sociaux



Une communauté de chimistes ouverte sur le monde

EuChemS
European Chemical Society



SOUTENIR



Réseau Jeunes
Aide à l'emploi
Manifestations scientifiques



VALORISER



Prix et distinctions régionaux, nationaux et binationaux



Prix Nobel de chimie 2018 : des chimistes qui dirigent l'évolution au profit de l'humain

Le prix Nobel de chimie 2018 a été attribué à Frances H. Arnold (50 %), pour la mise en œuvre de l'évolution dirigée, et à George P. Smith (25 %) et Sir Gregory P. Winter (25 %), pour l'invention de la technique de phage display. L'évolution dirigée développée par Arnold permet d'obtenir des enzymes qui résolvent des problèmes de synthèse chimique, alors que le phage display mis en place par Smith et Winter permet de cribler un nombre important de protéines pour une activité ou une affinité pour une molécule ciblée et donc de détecter plus facilement de nouveaux médicaments.



Illustration Niklas Elmehed. © Nobel Media AB 2018.

Frances Hamilton Arnold, professeure au California Institute of Technology depuis 1996, est née aux États-Unis en 1956. Elle a obtenu une licence en génie mécanique et aérospatial de l'Université de Princeton en 1979, puis un doctorat en génie chimique de l'Université de Californie à Berkeley en 1985. Elle a ensuite effectué un stage postdoctoral en chimie biophysique dans cette même université avant de rejoindre le California Institute of Technology en 1986 où elle est nommée professeure par la suite. Frances Arnold est cofondatrice de deux entreprises : Gevo, qui utilise des ressources renouvelables pour fabriquer des fiouls et des produits chimiques, et Provivi, qui développe des alternatives aux pesticides.

La mutagenèse dirigée : domestiquer l'évolution dans un tube à essai

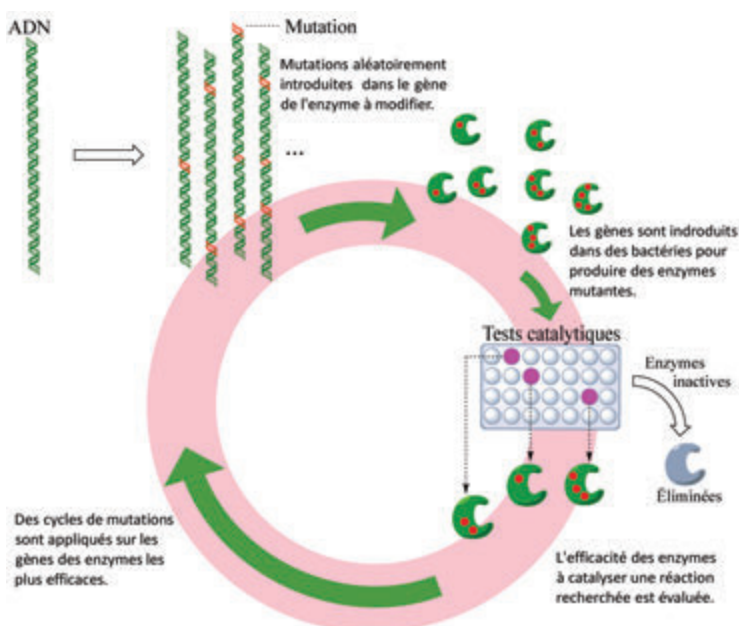
L'ADN dicte à la cellule la synthèse de ses protéines, incluant notamment les enzymes, et doit être recopié de façon très fidèle lors de la multiplication des cellules. Les erreurs de copie, surnommées mutations, conduisent souvent à des spécimens moins efficaces, inadaptés à leur environnement, mais qui pourraient être plus performants dans un environnement différent, ou même posséder une nouvelle fonction. Les spécimens les plus prééminents sont sélectionnés par leur

environnement et continuent à évoluer en s'y adaptant. Arnold a eu l'intuition, au début des années 1990, qu'il serait possible de passer par les mêmes voies d'évolution, mais en accéléré. Ainsi, en soumettant un ADN à des cycles itératifs de mutagenèse, elle a été capable de créer de vastes collections de mutants puis de passer au crible les enzymes produites par des bactéries transformées par ces ADN, pour, au final, ne retenir que les plus performantes. De plus, en repartant des candidats les mieux adaptés, elle a montré qu'il était possible, grâce à l'induction de nouvelles mutations, de sélectionner des enzymes de plus en plus efficaces au fil des générations. Cette sélection a ainsi permis de faire émerger de nouvelles fonctions de façon accélérée.

L'évolution dirigée est maintenant utilisée en routine à la fois en ingénierie des protéines, comme alternative à la conception rationnelle des protéines modifiées, et dans un environnement contrôlé, au laboratoire, pour l'étude des principes évolutifs fondamentaux.

Faire évoluer les enzymes pour s'en servir

En les faisant évoluer, il est possible de créer des enzymes présentant des activités inédites « utilisées dans la fabrication de toutes choses, des biocarburants aux médicaments », précise le comité Nobel. L'Américaine s'est maintenue à la pointe de ce domaine depuis vingt-cinq ans, créant des enzymes permettant de produire des substances chimiques de façon plus écologique.



L'évolution dirigée mise en œuvre par Frances H. Arnold.

Le phage display : des virus qui produisent et placardent des protéines

Une grande partie des travaux de George Smith sur le développement du « phage display » a été menée durant une année sabbatique passée à l'Université de Duke en 1984. Smith a ainsi développé une technique consistant à insérer dans un bactériophage un ADN exogène, codant pour une protéine d'intérêt, en le juxtaposant au gène codant pour une protéine de la capsidie recouvrant le phage. En faisant cela, la protéine d'intérêt est exprimée comme une protéine de fusion avec la protéine de la capsidie du phage et se trouve exposée à la surface du virus qui peut ensuite être amplifié par infection de bactéries. Il est ainsi possible de générer une quasi-infinité de couples phage-protéine, puis de sélectionner facilement ceux qui présentent à leur surface la protéine qui possède une affinité pour une autre protéine – par exemple un anticorps – ou pour une molécule cible. Smith n'a jamais cherché à breveter ce précieux crible à molécules. Par contre, Sir Gregory Winter, qui a depuis créé plusieurs sociétés, a mis à profit la technique de phage display de Smith pour développer une technique basée sur la production de banques de phages au code génétique modifié aléatoirement, suivie de leur criblage par affinité pour des cibles d'intérêt thérapeutique.

Découvrir des médicaments à partir de bactériophages

« La technique de présentation par phages a produit des anticorps qui peuvent neutraliser des toxines, contrer des maladies auto-immunes et les métastases cancéreuses », indique le comité Nobel. Par exemple, l'adalimumab, un best-seller de l'industrie pharmaceutique, a été approuvé en 2002 et utilisé contre la polyarthrite rhumatoïde, le psoriasis et certaines maladies inflammatoires digestives. De la même manière, un médicament contre la dégénérescence maculaire liée à l'âge, le ranibizumab, a pu être découvert.

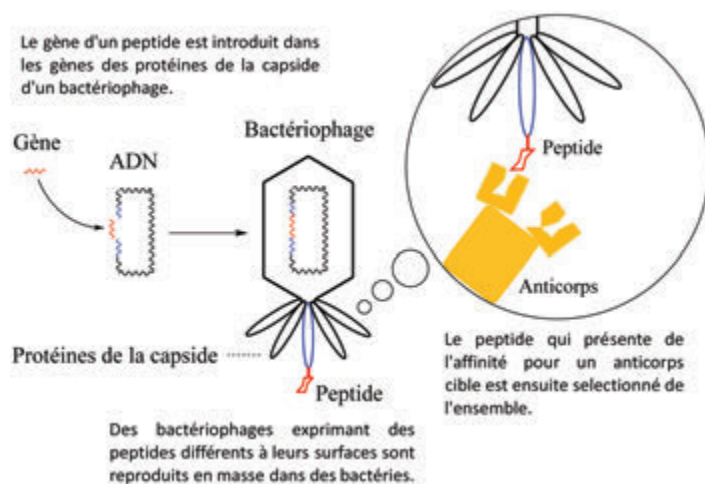
Les lauréats ont « pris le contrôle de l'évolution et ont utilisé les mêmes principes [les mutations génétiques et la sélection] pour développer des protéines permettant de résoudre des problèmes chimiques », a précisé l'organisation. « Ils ont répliqué les principes de Darwin dans des éprouvettes [et] ont mis à profit la compréhension de la molécule que nous tirons des processus de l'évolution pour les recréer en laboratoire », a précisé le président du comité Nobel du prix, Claes Gustafsson, au cours d'une conférence de presse.

Illustrations Niklas Elmehed, © Nobel Media AB 2018.



George Pearson Smith, professeur à l'Université de Missouri depuis 1975, est né aux États-Unis en 1941. Il a obtenu une licence en biologie du Haverford College en 1963. Après un parcours atypique, il a obtenu un doctorat en bactériologie et immunologie de l'Université d'Harvard en 1970 et a ensuite effectué un stage postdoctoral à l'Université du Wisconsin où il a croisé la route du futur prix Nobel 2007 de physiologie et médecine, Oliver Smithies.

Sir Gregory Paul Winter, président de l'Université de Cambridge depuis 2012, est né au Royaume-Uni en 1951. Il a obtenu une maîtrise en sciences naturelles de l'Université de Cambridge en 1973 et un doctorat en génétique en 1977. Après un postdoctorat à l'Imperial College de Londres, il est retourné à l'Université de Cambridge où il est devenu professeur en 1981. Il est co-fondateur de trois entreprises pharmaceutiques : Cambridge Antibody Technology, Domantis et Bicycle Therapeutics Limited.



La technique de phage display.

Wadih GHATTAS

chargé de recherche CNRS à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO).

Jean-Pierre MAHY*

professeur à l'Université Paris Sud/Paris Saclay.

*Laboratoire de Chimie Bioorganique et Bioinorganique, ICMMO, UMR 8182 CNRS, Université de Paris Sud, Université de Paris-Saclay, F-91405 Orsay Cedex.
Courriel : jean-pierre.mahy@u-psud.fr

CO₂ mon amour ?

CO₂ *mon amour* est le nom d'une émission radio bien connue de France Inter sur la nature et en particulier les plantes, qui vivent du CO₂ et accessoirement nous redonnent son oxygène.

Mais à croire les médias, le CO₂ est notre plus grand ennemi, et seules les énergies renouvelables (ou intermittentes) vont nous sauver. La chasse au CO₂ est ouverte : augmentation des taxes « écologiques » sur l'essence et le diesel ; augmentation de la

CSPE (contribution au service public de l'électricité finançant le surcoût des énergies renouvelables qui dépasse déjà les 20 %) comme chacun peut le voir sur sa facture d'électricité où sont aussi indiquées les contributions de chaque type d'énergie, les énergies renouvelables contribuant pour moins de 5 %, l'essentiel de celles-ci étant donné par l'hydraulique (> 4 %).

Aussi la découverte du livre de François Gervais, *L'innocence du carbone – L'effet de serre remis en question* (paru en 2013 chez Albin Michel), a retenu mon attention, ayant connu l'auteur, autrefois responsable d'un laboratoire spécialisé en absorption et émission infrarouge, et qui fut l'un des critiques sélectionnés pour l'analyse du rapport préliminaire AR5 du GIEC. Le livre commence par « *Il y a bien eu réchauffement de l'air de 0,6 °C entre 1975 et 1998. Sur ce point, nul ne saurait me taxer de « climatoscepticisme ». Mais notons tout d'abord que cet épisode duplique les observations de la période 1915-1940. Tous deux semblent résulter d'une conjonction entre la phase montante du cycle de soixante ans [j'ajoute en relation avec le Soleil] et la lente évolution initiée en 1695. Alors tout s'expliquerait sans le CO₂ ? Non. L'effet de serre contribue à échauffer la planète.* »

Tout spectroscopiste a expérimenté que l'absorption infrarouge de l'eau est bien plus forte et sur toute une gamme spectrale sans commune mesure avec celle du CO₂. François Gervais précise que la proportion de gaz carbonique dans l'air est d'environ 0,04 % alors que celle de l'eau est 25 à 40 fois plus importante, ceci pour les humidités relatives usuelles (60 à 100 % d'humidité relative). Mathématiquement et spectroscopiquement, la conclusion est claire. Je cite l'auteur : « *Au niveau de la mer, il suffit d'une dizaine de mètres de hauteur d'air humide pour occulter le rayonnement terrestre. Les molécules de CO₂ situées au-dessus ne voient pas le rayonnement émis.* »

Aussi l'importance donnée par les grands médias au CO₂ questionne. « Réchauffistes » contre « climatosceptiques »,

le non-débat ressemble à une guerre de religion comme au temps de la bataille entre les tenants de l'oxygène et du phlogistique pour rester dans le domaine de la science et non celui des religions ! En outre, je me rappelle que dans les années 1970, les journaux de vulgarisation comme *Pour la Science* nous disaient au contraire que la Terre se refroidissait, que nous allions vers une nouvelle glaciation, la Terre s'étant refroidie sans contexte de 1940 à 1970 ! L'absence aussi de « barres » d'erreur dans beaucoup de prévisions trouble tout scientifique. L'auteur ayant eu les mêmes lectures note que ceux-là mêmes (Rasool et Schneider) qui prédisaient un refroidissement catastrophique de la Terre en 1971 (dans *Science*), prédisaient huit ans plus tard le contraire et une montée des eaux de quatre à sept mètres pour l'an 2000. On y découvre que le « consensus » rapporté dans la presse grand public n'existe pas dans la littérature scientifique.

Le piégeage de la lumière reçue par la Terre du Soleil et réémise dans l'infrarouge vers l'atmosphère – « l'effet de serre » – est le phénomène qui détermine la température et permet la vie sur Terre. En sept chapitres, François Gervais présente les phénomènes physiques mis en jeu et leurs liens avec la chimie, comme par exemple l'ionocité des liaisons, et comment la considération des rapports isotopiques permet d'appréhender les origines naturelles ou anthropiques du gaz carbonique. Il rappelle aussi que les eaux chaudes sont moins acides que les eaux froides car elles retiennent moins le CO₂. Il discute les phénomènes considérés par le GIEC (le forçage radiatif, certaines rétroactions) et ceux mis de côté (la contribution des nuages à l'albédo, les transports de chaleur autres que le rayonnement du corps noir : conduction, convection, la température moyenne de l'Antarctique, les cycles du Soleil, le refroidissement des années 1940 à 1970, la déforestation, etc.), ou ceux pour lesquels les avis divergent fortement (la proportion de CO₂ anthropique, l'acidification des océans, l'augmentation de CO₂ induisant un réchauffement comme prônée par les médias ou celle de la température entraînant celle du CO₂ comme établie par l'analyse des glaces, etc.), ainsi que les défis et problèmes des énergies renouvelables. De nombreuses figures supportent les propos. La « normalisation » des données (abandon de la dendrochronologie établissant le refroidissement maximal au milieu du XVII^e siècle après la période médiévale chaude) et ses effets pervers sont discutés. L'augmentation du CO₂ a comme escompté aussi des effets bénéfiques pour les plantes et le rendement des récoltes, à condition d'éviter la déforestation ! Des estimations concluent que les décès dus aux périodes froides sont plus importants que ceux des étés chauds.

L'ouvrage satisfera les physico-chimistes qui veulent comprendre les mécanismes mis en jeu dans le bilan thermique Terre-Soleil, les contradictions entre les assertions de chaque partie. Les explications sont claires mais seront d'autant mieux comprises si le lecteur possède une culture en physique

et en spectroscopie. Une seule faiblesse : peu d'information sur les cycles du Soleil. De façon plus large, il pose le problème de la modélisation vis-à-vis de l'expérience, plus précisément quand les expériences sont difficiles, nécessitant des durées longues, sans commune mesure avec celles requises pour une modélisation. Les effets pervers des financements de la recherche scientifique par appels d'offres sont discutés. La comparaison des nombres de publications et citations d'acteurs du GIEC et de contradicteurs est instructive, comme la présentation de la carrière de personnages tels que les Conseillers scientifiques de Barack Obama, Paul R. Ehrlich, promoteur avec John P. Holdren du malthusianisme.

François Gervais conclut avec une citation de François Kourilsky (directeur du CNRS de 1988 à 1994) prononcée relativement à des questions de santé : « *Je considère l'expertise collective comme une erreur psychologique et sociologique. Une expertise ne commence à être bonne que lorsque plusieurs experts ne disent pas la même chose. Quand un organisme public assène « sa vérité » à coup de consensus, cela casse le débat.* »

En bref, un ouvrage qui amène à réfléchir sur le problème du réchauffement et du CO₂, la physique et la chimie, mais aussi sur les liens entre médias, politique, société et science. L'évolution de notre société, où les émotions et les désirs l'emportent sur l'analyse des faits, où le débat scientifique est repoussé car demandant un certain niveau de compréhension, rend difficiles des choix ô combien stratégiques.

Philippe COLOMBAN,

directeur de recherche émérite CNRS, Laboratoire MONARIS (De la Molécule au Nano-objets, Réactivité, Interactions et Spectroscopies, UMR 8233), Sorbonne Université, Paris.

* philippe.colomban@sorbonne-universite.fr

Vous pouvez dire la science en français !

Vocabulaire de la chimie et des matériaux

Biosourcé, frittage par laser pour *selective laser sintering (SLS)*, **hapticité, intrication quantique** pour *quantum entanglement*, **isomérisation cis-trans, mécanosynthèse** pour *mechanical alloying*, **tennesse** pour *tennessine*, **vitrimère, xéniobiotique...** les innovations scientifiques et techniques génèrent la création de notions nouvelles souvent désignées en anglais.

Participez à l'enrichissement de la langue française

en consultant la base de données *FranceTerme* et en utilisant les termes publiés au *Journal officiel*. *FranceTerme* vous permet

- de rechercher l'équivalent français d'un terme étranger
- de consulter la définition d'un terme
- d'obtenir la liste des termes publiés dans un domaine
- de vous abonner pour être informé des termes publiés au *Journal officiel* dans les domaines de votre choix
- de déposer dans la boîte à idées vos demandes et suggestions de termes qui n'ont pas encore d'équivalent français

Version en ligne

Le *Vocabulaire de la chimie et des matériaux* est consultable en ligne et téléchargeable au format pdf sur www.franceterme.culture.fr à la rubrique Librairie

Version papier

Pour demander des exemplaires papier de ce vocabulaire, écrire à l'adresse suivante : terminologie.dglflf@culture.gouv.fr

Vocabulaire de la chimie et des matériaux

Délégation générale à la langue française et aux langues de France

2018

Termes, expressions et définitions publiés au Journal officiel

FranceTerme
Commission d'enrichissement de la langue française

Un dispositif interministériel ouvert sur le monde de la recherche

Trouver des désignations en français, définir de façon claire les nouvelles notions, et les mettre à la disposition de tous, telle est la mission du dispositif d'enrichissement de la langue française, mis en place depuis plus de 40 ans par l'État. Le *Vocabulaire de la chimie et des matériaux* – qui paraît à l'occasion de l'Année de la chimie, de l'école à l'université – regroupe près de 600 termes et définitions issus des travaux des groupes d'experts chargés de la chimie et des matériaux, mais aussi de la biologie, de l'ingénierie nucléaire, de la santé et de la médecine, ainsi que de la spatologie.

Animés par 10 hauts fonctionnaires chargés de la terminologie et de la langue française, 19 collèges de terminologie réunissent un vaste réseau de plus de 300 experts couvrant 14 ministères. Ils sont chargés de proposer des termes et définitions à la Commission d'enrichissement.

Un site et une base de données : *FranceTerme*

Découvrez près de 8 000 termes pour désigner en français des innovations et des notions nouvelles

FranceTerme
.culture.fr

en ligne et sur application mobile

Au sein du ministère de la Culture, c'est la Délégation générale à la langue française et aux langues de France (DGLFLF) qui anime et coordonne le dispositif interministériel d'enrichissement : elle assure le secrétariat permanent de la Commission d'enrichissement de la langue française (CELFF).

Nouvelles catalyses pour accéder à la complexité moléculaire

Résumé La chimie radicalaire organique implique l'intervention d'intermédiaires hautement réactifs mais dont on peut contrôler l'évolution pour construire des substrats élaborés. Ainsi, enchaîner différentes étapes radicalaires permet d'accéder en une seule opération à la complexité moléculaire à partir de précurseurs très faciles d'accès. Toutefois, la génération efficace et propre d'entités radicalaires dans des conditions douces est longtemps restée un défi. Les dix dernières années ont vu l'avènement d'une gamme de méthodologies radicalaires plus respectueuses de l'environnement qui reposent sur des processus catalytiques, notamment la catalyse photoredox, et qui ont pu créer de nouvelles opportunités synthétiques. À partir de précurseurs de radicaux carbonés tels que les dérivés hypercoordinés du silicium, des réactions de catalyse duale – catalyse photoredox oxydante-couplage croisé organométallique au nickel – ont par exemple été mises au point. Parallèlement, la catalyse électrophile à l'or ou au platine impliquant la π -activation d'alcyne ou d'allène a permis l'accès à des composés polycycliques, dont des produits naturels. Elle peut également être couplée avec de la catalyse photoredox réductrice.

Mots-clés Chimie radicalaire, catalyse photoredox, acide de Lewis π , or, catalyse duale.

Abstract Novel catalyses to reach molecular complexity

Organic radical chemistry involves highly reactive intermediates which evolution can be funnelled towards elaborated scaffolds. Thus, by carrying on several radical steps in a single reaction, one can reach molecular complexity from readily available precursors. Nevertheless, the efficient and sustainable generation of radical species has remained a challenge. Recently, new mild methodologies relying on catalytic transformations have been developed and opened new synthetic perspectives. For instance, from hypercoordinated silicon species as precursors of C-centered radicals, some new photoredox-nickel cross coupling dual catalysis reactions have been devised. In the same vein, electrophilic catalysis based on noble metals such as platinum and gold has proved to be a very performing strategy for the assembly of complex polycyclic derivatives, including natural products. It implies the π -activation of alkynes and allenes and can be coupled to a reductive photoredox catalysis.

Keywords Radical chemistry, photoredox catalysis, π Lewis acid, dual catalysis.

De la chimie radicalaire à la catalyse photoredox

L'addition d'un radical sur une insaturation conduit à une nouvelle entité radicalaire encore réactive. Celle-ci peut s'engager dans une seconde addition et ainsi de suite. Enchaîner les étapes d'addition radicalaire inter- et intramoléculaires dans des processus en cascade permet l'économie d'étapes et un accès rapide à la complexité moléculaire [1]. La *figure 1* montre deux exemples de ce type d'approche. Dans le premier cas, dix étapes radicalaires élémentaires permettent de construire très efficacement (plus de 90 % de rendement par étape) et sélectivement (un diastéréomère très majoritaire) un squelette de triquinane linéaire, précurseur potentiel de produits naturels tels que le pleurotellol. Sans entrer dans le détail des mécanismes mis en jeu, la connaissance des cinétiques de chaque réaction est essentielle, notamment pour une insertion efficace dans cette séquence de l'étape d'addition intermoléculaire sur l'acrylonitrile. Par ailleurs, la bêta-élimination d'un radical sulfonyle qui est une réaction rapide [2] permet d'achever la cascade proprement sans suraddition de l'acrylonitrile. La seconde cascade implique moins d'étapes élémentaires, mais repose sur une migration étonnante d'un radical trifluorométhyle suite à une substitution homolytique aromatique.

Dans toutes ces réactions, il faut utiliser l'hydrure d'étain comme médiateur radicalaire qui, outre sa toxicité, pose des problèmes pour la purification des produits et le « scale-up » des réactions. Pour pallier ce problème, nous avons suivi deux approches [3]. La première a consisté à développer des composés de types hydrures qui, après arrachement homolytique

de l'atome d'hydrogène, génèrent un radical capable de réagir avec des halogénures ou des thiocarbonates pour engendrer des intermédiaires radicalaires C-centrés. Deux familles de réactifs ont été développées en ce sens. Les premiers, les NHC boranes, ont été mis au point dans le cadre d'une collaboration avec Dennis Curran (Université de Pittsburgh). Le principe de cette approche est qu'en complexant le borane BH_3 par une base de Lewis telle qu'un carbène N-hétérocyclique (NHC), on baisse l'énergie de la liaison B-H de 105 à environ 85 kcal mol^{-1} et que ce complexe devient alors un bon donneur homolytique d'hydrogène (*figure 2*). Nous avons exploité cette propriété dans le contexte de réactions de désoxygénation radicalaire de Barton-McCombie. Des études RPE ont montré que ces réactions transitent *via* un radical boryle stabilisé par le NHC [4].

Parallèlement, un autre système de déhalogénéation totalement inorganique à base de $FeCl_2-NaBH_4$ dans l'acétonitrile a été développé. Il permet de réduire aussi bien les iodures que les bromures d'alkyle. Le caractère homolytique de ces réductions a été mis en évidence grâce à des réactions de cyclisations diagnostiques. En collaboration avec Anny Jutand (ENS) et Guillaume Lefèvre (CEA Saclay) pour des études électrochimiques et de modélisation et sur la base de spectroscopie Mössbauer (Geneviève Blondin, CEA Grenoble), une espèce très réductrice et catalytique de fer(II) $[(\eta^1-H_3BH)FeCl(NCCH_3)_4]^-$ ($E_{ox} = -2,3 \text{ V}$) a été proposée [5] (*figure 2*).

La réaction de réduction par catalyse au fer(II) implique un transfert électronique et nous conduit naturellement à une autre façon d'opérer des réactions radicalaires par des processus redox [6]. Nous nous sommes intéressés à l'oxydation de

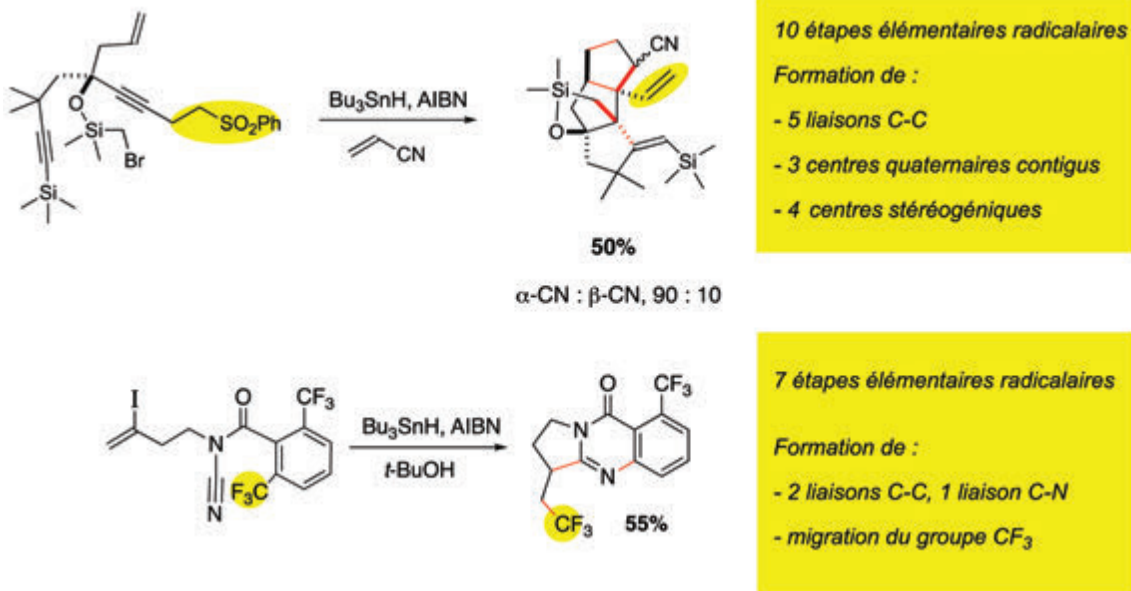


Figure 1 - Économie d'étapes et accès à la complexité moléculaire au travers de cascades radicalaires.

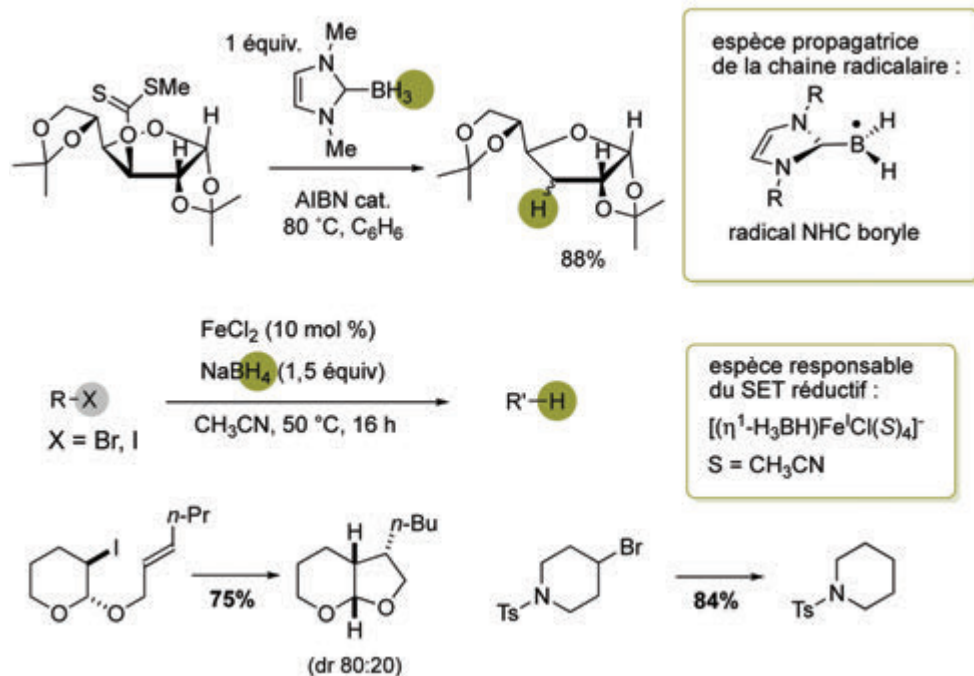


Figure 2 - Donneurs homolytiques d'hydrogène, substitués des dérivés de l'étain.

carbanions stabilisés « soft carbanions » comme sources de radicaux C-centrés. Par exemple, l'oxydation d'anions bis-sulfinyle par les sels de ferrocénium engendre efficacement des radicaux qui formellement correspondent à un radical acyle chiral (figure 3) [7]. Une autre approche a consisté à s'intéresser à l'oxydation d'espèces « ates » et hypercoordinées. En 1982, Kumada avait montré que les composés pentafluorosilicates réagissaient avec des sels de cuivre(II) pour donner des espèces radicalaires. De façon analogue, les dérivés alkyltrifluoroborates, composés plus accessibles et faciles à manipuler, sont oxydés dans des conditions douces, soit par des complexes de cuivre(II) [8], soit par des sels de tritylium ou d'aminium, ou enfin par des dérivés de l'iode hypervalent [9]. Le caractère homolytique de ce processus a été établi par des réactions de « spin trapping » et aussi l'utilisation d'horloges radicalaires bien établies. Cette nouvelle voie originale de génération de radicaux s'avère particulièrement intéressante

pour les additions intermoléculaires sur des partenaires insaturés (réaction de Giese), qui restent assez délicates dans les conditions classiques à l'hydru de tributylétain (figure 3). Dorénavant, l'utilisation des alkyltrifluoroborates comme pré-curseurs de radicaux est bien établie et de plus en plus utilisée. Comment évoluer vers des processus catalytiques ? À la même époque – fin des années 2000 –, la catalyse photoredox organique entamait une vive renaissance, notamment au travers des contributions des groupes de MacMillan, Yoon, Stephenson et Akita [6] qui remettaient en scène les travaux pionniers des années 1980, dont notamment ceux d'Alain Deronzier [10]. Le principe de la catalyse photoredox est particulièrement attractif pour le chimiste de synthèse puisque dans des conditions douces consistant généralement en une irradiation sous lumière visible (d'une façon pratique des LED bleues ou vertes), et en présence d'une faible charge catalytique de photocatalyseurs, des entités radicalaires

sont engendrées et engagées dans diverses réactions inter- ou intramoléculaires. Les photocatalyseurs de références sont des complexes métalliques polypyridiles à base de ruthénium(II) ou d'iridium(III) tels que Ru(bpy)₃Cl₂, Ir(ppy)₃ ou Ir(dtbbpy)(ppy)₂PF₆ (figure 4). Sous irradiation, un état excité triplet, à longue durée de vie (> 1 μs), est engendré et peut s'engager dans des processus de transfert électronique oxydatifs ou réductifs directement avec le substrat ou avec un réactif sacrificiel. Nous avons validé cette stratégie en étudiant la formation de radicaux C-centrés par réduction homolytique de liaisons C-O (époxydes, thiocarbamates), C-N (aziridines), C-S (sulfoniums) ou C-I (iodoniums). Dans ce dernier cas, les complexes de cuivre(I) phénanthroline s'avèrent d'excellents photocatalyseurs avec un état excité particulièrement réducteur (< -1 V vs. ECS) comme l'avait montré initialement Jean-Pierre Sauvage [11].

Parallèlement, nous avons développé la photooxydation catalytique de carbanions par exemple des énolates de dérivés

carbonylés-1,3. Mais c'est avec les dérivés alkyle bis-catécholato silicates que nous avons obtenu les meilleurs résultats. Grâce à leur facilité d'accès à partir d'un composé triéthoxy ou trichlorosilane, leur stabilité et leur faible pouvoir d'oxydation (de 0,34 à 0,90 V vs. ECS), ces derniers se sont révélés d'excellents précurseurs d'entités radicalaires qui peuvent être engagées dans différents processus d'addition intermoléculaire (vinylation, allylation...). Des études physico-chimiques (quenching – ou inhibition – de fluorescence, courbes de Stern-Volmer) associées à des calculs DFT par Étienne Derat ont mis en évidence que les silicates servent de quench réducteurs à l'iridium(III) photoactivé. Ces calculs montrent aussi que l'énergie de liaison C-Si après oxydation est de l'ordre de 20 kcal/mol et conduit donc à une rapide fragmentation. Plus remarquable, les réactions de photooxydation catalytique peuvent être associées à des réactions de couplage croisé catalysées par des complexes de nickel entre une série d'alkylsilicates primaires ou secondaires et des halogénures

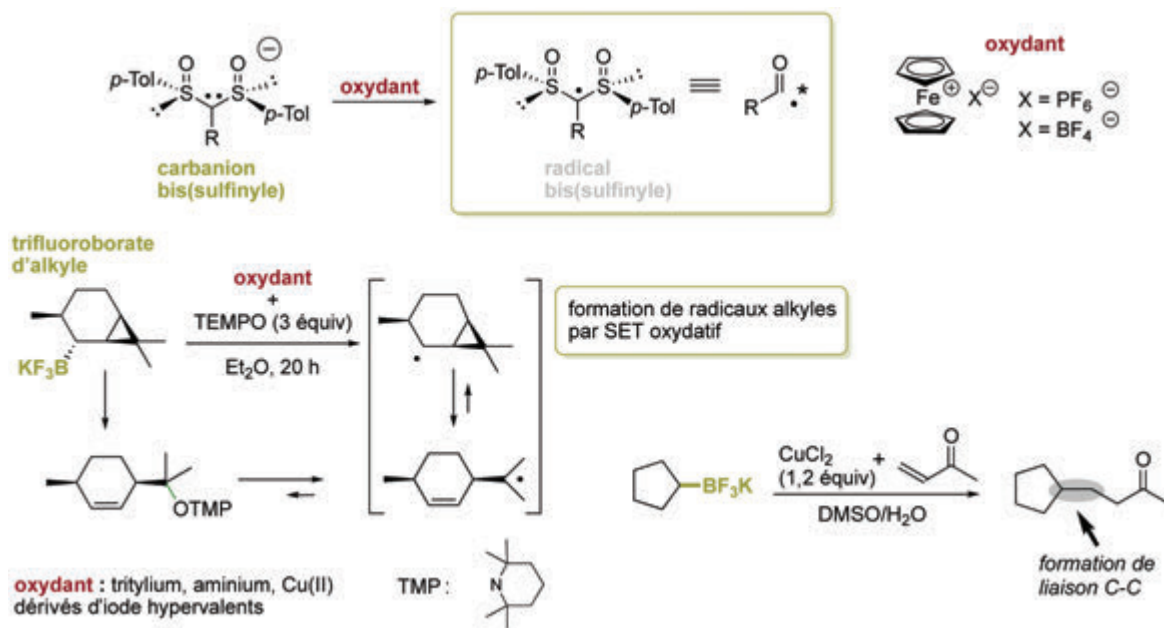


Figure 3 - Oxydations stoechiométriques de carbanions stabilisés.

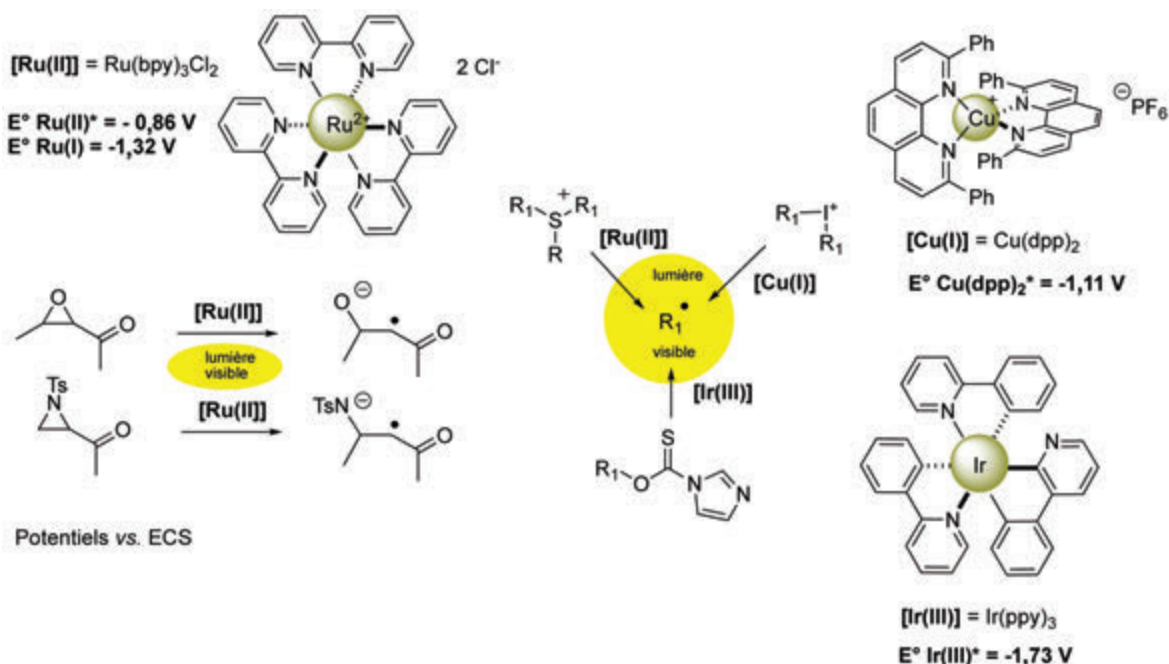


Figure 4 - Catalyse photoredox pour la réduction homolytique.

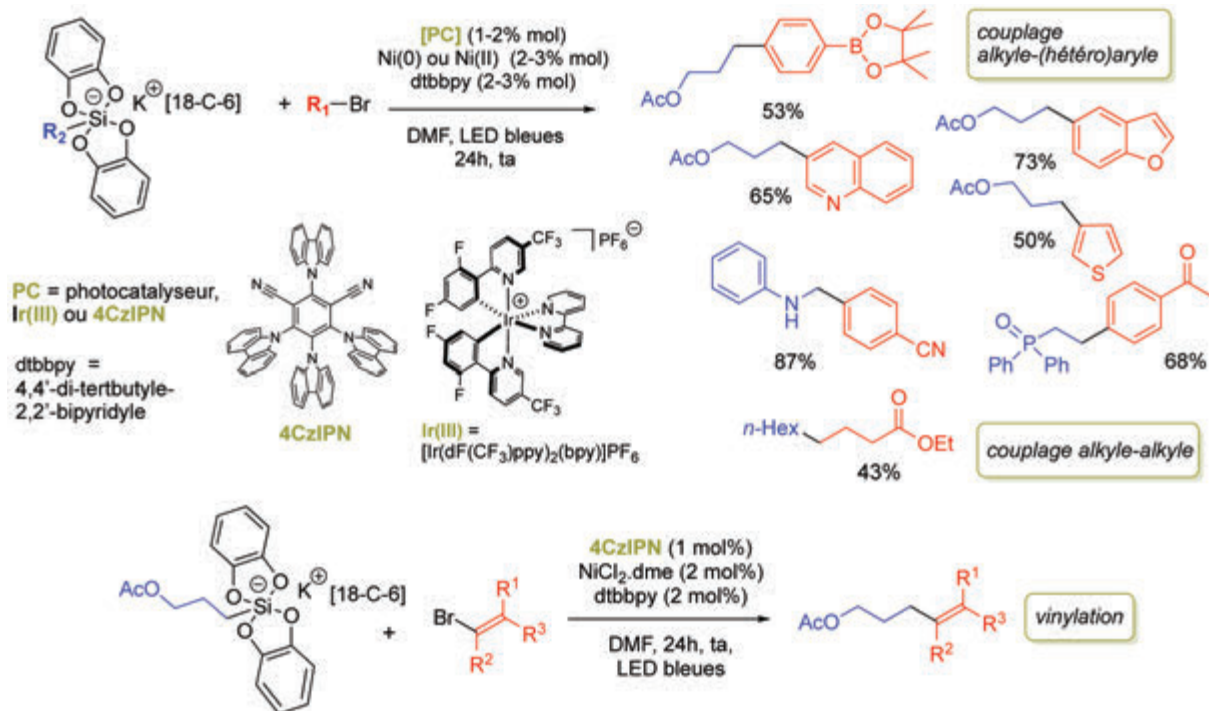


Figure 5 - Photooxydation de bis-catécholato silicates pour engendrer des radicaux alkyle et catalyse duale de couplage croisé.

d'aryle et de vinyle. L'extension de la catalyse duale photoredox/couplage au nickel aux systèmes hétérocycliques est particulièrement efficace (figure 5). En revanche, le couplage alkyle-alkyle plafonne en rendement à cause de la formation consécutive de produits d'homocouplage. Une compréhension plus fine des cycles catalytiques mis en jeu s'avère donc indispensable pour l'optimisation des rendements.

D'autres groupes académiques ou industriels ont récemment montré diverses utilisations des alkylsilicates.

Un point important est que le photocatalyseur à base d'iridium(III) peut être avantageusement remplacé par un composé totalement organique, le tétracarbazole dicyanobenzène 4CzIPN, mis au point par Adachi comme substrat du type fluorescence retardée à activation thermique (TADF : « thermally activated delayed fluorescence »). Celui-ci possède un état excité à longue durée de vie (4,2 μ s) et un potentiel $E^*_{1/2} \text{red} = +1,59 \text{ V vs. ECS}$ tout à fait approprié pour les divers silicates ($E_{ox} < 1 \text{ V vs. ECS}$). En utilisant ce photocatalyseur, nous avons étendu la catalyse duale à la vinylation des alkylsilicates.

De l'activation de liaisons π par les métaux nobles à la catalyse duale

L'utilisation de dérivés polyinsaturés variés pour les cascades radicalaires a été une source d'inspiration pour exposer ce même type de substrats à d'autres types de réactivité, et notamment la catalyse par des métaux nobles qui agissent en tant que π -acides de Lewis [1]. Des fonctions électroniquement riches sont activées de façon catalytique pour donner des complexes électrophiles π -coordinés qui vont réagir inter- ou intramoléculairement avec une fonction nucléophile. C'est ainsi que la fin des années 1990 a vu l'émergence de l'utilisation de complexes de métaux nobles tels que le dichlorure de platine pour la cycloisomérisation d'énynes, et il est apparu opportun de confronter des systèmes diène-yne avec une position propargylique fonctionnalisée à ce type de catalyseur. Ces réactions se sont avérées extrêmement efficaces et sélectives selon la nature de groupement oxygéné présent

en position propargylique. Dans le cas d'un éther, une transformation formelle de l'alcyne central en intermédiaire bis-carbénique conduit à une double cyclopropanation totalement diastéréosélective. La présence d'un groupement *O*-acyle conduit quant à elle à une réactivité totalement différente puisqu'une insaturation demeure intouchée et que la formation d'un cyclopropane est accompagnée de la migration 1,2 d'un groupement acyle. Cette transformation peut s'expliquer par une bifurcation de la réaction précédente. Dans ce cas, le meilleur nucléophile est en effet le groupement *O*-acyle qui réagit avec le complexe électrophile de l'alcyne complexé au PtCl_2 pour donner un oxonium intermédiaire (figure 6). Après transposition 1,2, une nouvelle entité carbène est engendrée et peut être interceptée par un alcène. Ce mécanisme reste

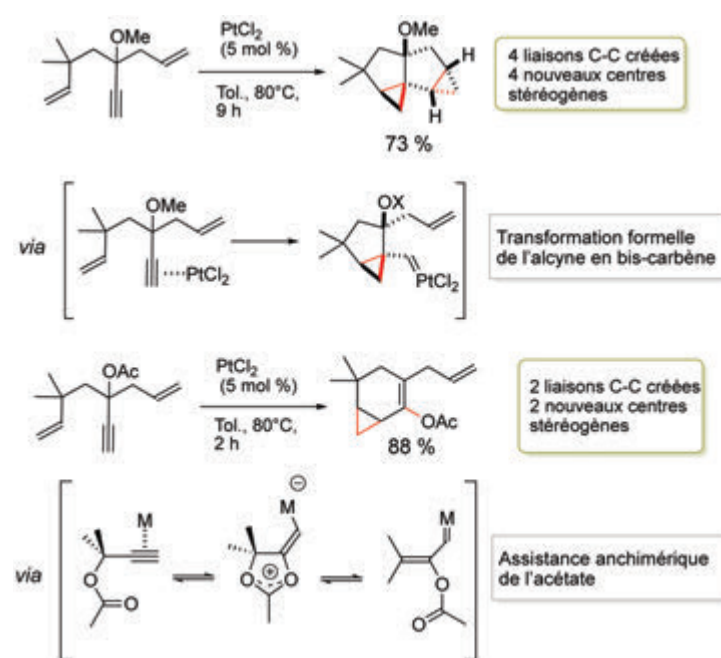


Figure 6 - Dichotomie éther-ester dans la cycloisomérisation de systèmes diénynes catalysée par PtCl_2 .

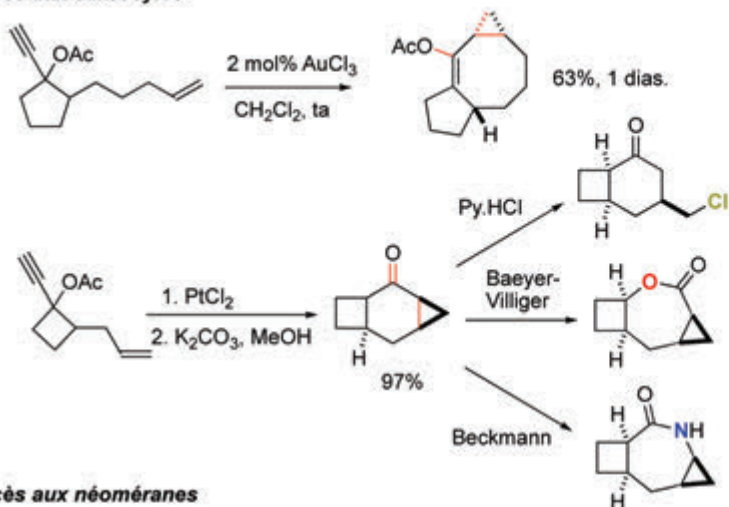
très formel et ne reflète pas la complexité de la réaction puisque dans certains cas, un transfert de chiralité est observé à partir d'acétates propargyliques optiquement enrichis. Cette transformation rappelle des observations antérieures de cycloisomérisations de systèmes énynyl esters par deux chimistes de Firmenich, G. Ohloff et V. Rautenstrauch. Inédite alors avec le PtCl_2 , elle est aussi très efficace par catalyse à l'or et s'est prêtée à de nombreuses applications (figure 7). En partant de précurseurs très facilement accessibles, on peut notamment accéder à des plateformes polycycliques variées, pouvant inclure des carbocycles de taille moyenne et qui se prêtent à de nombreuses post-fonctionnalisations régiosélectives telles que des réactions d'ouverture de cyclopropane, de réarrangement de Baeyer-Villiger ou de réarrangement de Beckmann. Par l'introduction de substituants appropriés, des squelettes de produits naturels deviennent accessibles. Nous avons ainsi récemment mis au point une approche générale

de synthèse des néoméranes tels que le néoméranol (isolé à partir d'une algue marine) et de l'épi-valénéomérine (extraite d'une valériane chinoise), sur la base d'une migration 1,2-O-acyl et piégeage diastéréosélectif du carbène par un groupement prényle (figure 7).

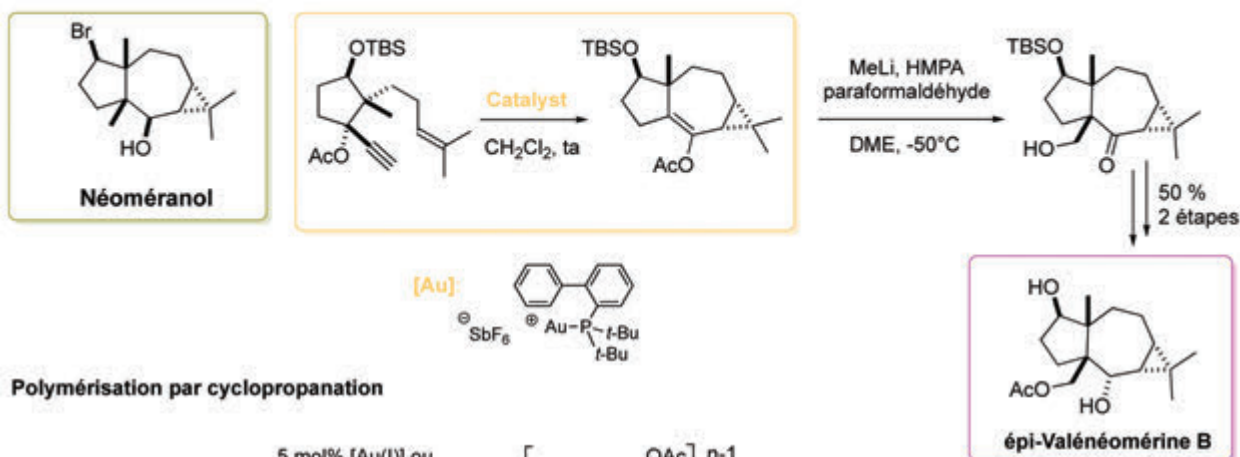
La migration 1,2-O-acyl-cyclopropanation peut aussi être utile pour l'obtention de nouveaux matériaux polymères, représentant l'un des très rares exemples de polymérisation par polycyclopropanation (figure 7).

Enfin, on peut aussi intercepter le carbène intermédiaire par du monoxyde de carbone. Dans le cadre d'une collaboration avec le groupe d'Ilhyoung Ryu (Osaka Prefecture University), nous avons montré que le meilleur système catalytique est à base de rhodium(I), ce qui a ouvert une nouvelle voie de synthèse de composés résorcinols. Le cétène intermédiaire qui est formé électrocyclise pour conduire au composé aromatique 1,3-dioxygéné (figure 7).

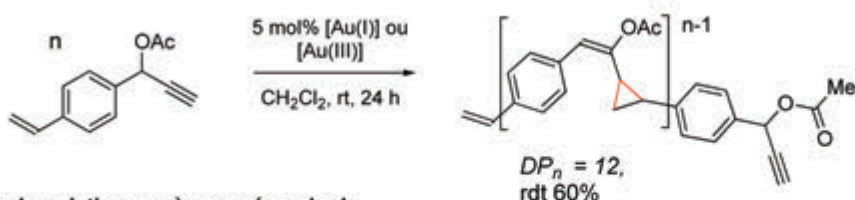
Accès aux carbocycles



Accès aux néoméranes



Polymérisation par cyclopropanation



Carbonylation, accès aux résorcinols

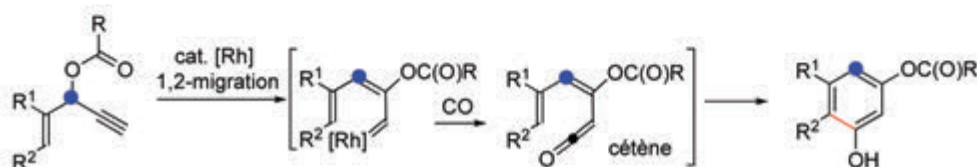


Figure 7 - Applications de la migration 1,2 d'acétate-formation de carbène.

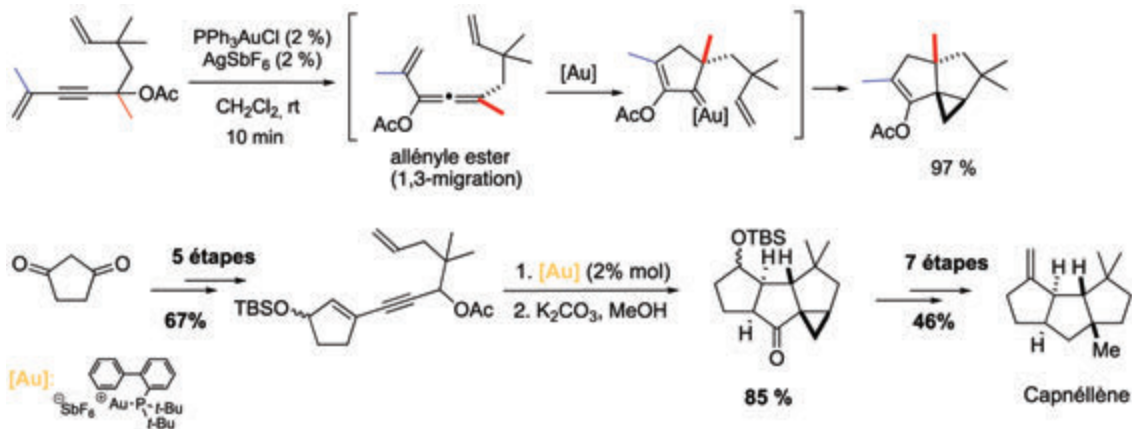


Figure 8 - Réarrangement de vinylallènes catalysé par les complexes d'or(I).

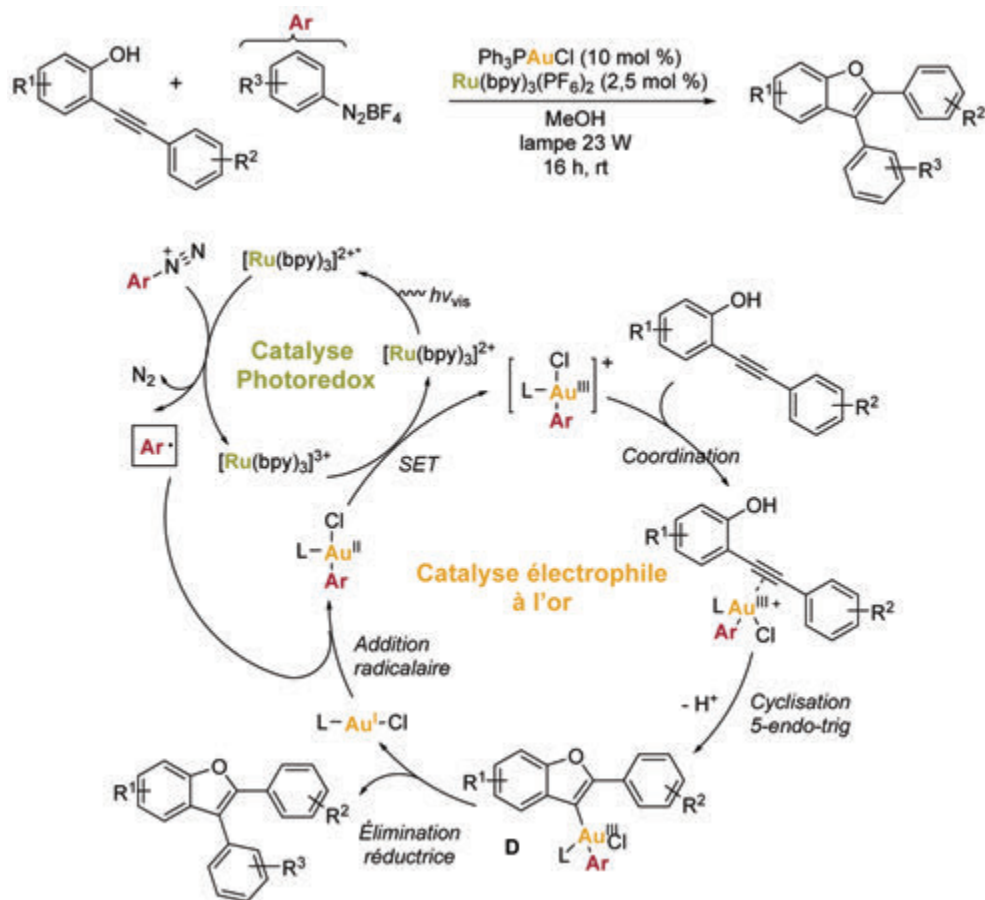


Figure 9 - Catalyse duale photoredox et électrophile à l'or(I) pour la synthèse de benzofuranes.

Lorsque l'alcyne est disubstitué, l'acétate propargylique évolue selon une migration 1,3-O-acyle qui engendre un allényl-ester hautement réactif vis-à-vis de l'activation électrophile par l'or. En présence d'un groupement vinyle directement connecté à cet allène, une cycloisomérisation de type métalla-Nazarov a lieu. Celle-ci engendre un intermédiaire carbénique qui peut évoluer selon une migration 1,2 d'hydruure et donner un système cyclopentadiénique. Mais le carbène d'or peut aussi être piégé intramoléculairement par une insaturation pour créer de façon totalement diastéréosélective des composés polycycliques incorporant un cyclopropane. Cette réaction s'est avérée très générale et a été appliquée à la synthèse totale du Δ^9 -capnellène, un sesquiterpène marin isolé du corail *Capnella imbricata* [12] (figure 8).

Un des verrous à lever dans la catalyse homogène à l'or est d'impliquer ce métal dans des cycles catalytiques incluant

une navette électronique Au(I)/Au(III) qui permet d'accomplir des réactions de couplage. L'étape limitante reste l'addition oxydante qui est particulièrement défavorable pour les complexes d'or(I). Une première approche a consisté à partir d'une espèce organo-or(I) et, en présence stœchiométrique d'un oxydant, d'obtenir un complexe d'or(III) prompt à la transmétallation qui introduit le second C-partenaire. Après élimination réductrice, le produit de couplage croisé est obtenu. Récemment, de nouveaux ligands et systèmes catalytiques ont permis de s'affranchir de l'utilisation stœchiométrique d'un oxydant [12], mais leur étendue en catalyse reste à démontrer. Une autre approche reposant sur la catalyse redox permet dans ce cas la navette électronique Au(I)/Au(III) et l'introduction d'un des C-partenaires sous forme radicalaire. Nous avons ainsi développé un accès à des composés benzofurane sur ce principe (figure 9). Dans un premier cycle

photocatalytique où Ru(II) est photoexcité ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$), l'aryldiazonium est réduit homolytiquement pour engendrer un radical aryle. Ce dernier est intercepté par le précatalyseur d'or(I) pour donner une espèce d'or(II) qui est oxydée par $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, ce qui régénère $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et engendre un sel d'or(III) π -électrophile qui déclenche l'étape d'O-cyclisation 5-endo-dig. L'intermédiaire vinyl-or(III) résultant subit une élimination réductrice qui permet de libérer le benzofurane final et redonner un complexe d'or(I) pour un nouveau cycle catalytique dual. Le mécanisme de ce second cycle catalytique est beaucoup plus spéculatif à l'heure actuelle et d'autres voies sont envisageables, mais l'isolement d'intermédiaires et des modélisations vont dans ce sens [13].

Vers la synthèse idéale

Pour conclure, la chimie organique de synthèse offre de multiples opportunités de développements qui peuvent être déclinés selon ses propres intérêts scientifiques, mais aussi de nos jours, et probablement trop d'ailleurs, selon le succès aux appels d'offre. L'invention de nouvelles réactions ou de nouveaux réactifs plus sélectifs reste ainsi une préoccupation de premier plan. Il est par exemple intéressant de constater que certaines réactions très simples sur le papier telles que la réduction d'un acide carboxylique en aldéhyde n'ont toujours pas trouvé de bonnes réponses au laboratoire. On peut également s'intéresser à la chimie préparative sous un angle de chimie verte en respectant un cahier des charges précis en termes de nombres d'étapes, d'accessibilité des réactifs, de gestion des déchets, de demandes énergétiques... Enfin, la synthèse ciblée peut tirer avantage des deux axes précédents et doit continuer à nous ravitailler en molécules à applications. Comme illustré dans cet article, nos activités s'inscrivent dans ces trois axes, tout en gardant en ligne de mire l'objectif de synthèse idéale.

L'auteur exprime sa vive reconnaissance à tous ses collaborateurs (stagiaires, doctorants, postdoctorants) et collègues avec qui il a collaboré dont ceux du groupe MACO, passés et présents (Muriel Amatore, Corinne Aubert, Marion Barbazanges, Christine Courillon, Étienne Derat, Anne-Lise Dhimane, Marine Desage-El Murr, Vincent Gandon, Jean-Philippe Goddard, Emmanuel Lacôte, Gilles Lemièrre, Max Malacria, Virginie Mouriès-Mansuy, Cyril Ollivier, Marc Petit et Serge Thorimbert), avec lesquels tous ces projets ont été développés depuis bientôt vingt-cinq ans et avec qui il a passé tant de bons moments autour de spectres RMN. Il remercie également toutes les institutions qui les ont soutenus, Sorbonne Université, le CNRS, l'Institut Universitaire de France, l'Europe et l'ANR, ainsi que les groupes industriels Rhodia, Servier, Sanofi et Goodyear.

[1] Fensterbank L., Malacria M., Molecular complexity from polyunsaturated substrates: the gold catalysis approach, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, p. 953 et réf. citées.

[2] Timokhin V.I., Gastaldi S., Bertrand M., Chatgililoglu C., Rate constants for the β -elimination of tosyl radical from a variety of substituted carbon-centered radicals, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, p. 3532.

[3] Nous avons débuté récemment une autre voie de génération d'espèces radicalaires avec l'équipe de M. Tatoulian et S. Ognier à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes par utilisation de plasmas en microfluidique. Voir : Ognier S., Zhang M., Ollivier C., Fensterbank L., Tatoulian M., Le plasma : une source d'activation innovante pour la chimie en flux continu en réacteurs miniaturisés, *L'Act. Chim.*, **2017**, *418-419*, p. 36.

[4] Walton J.C., Makhlof Brahm M., Fensterbank L., Lacôte E., Malacria M., Chu Q., Ueng S.-H., Solov'yev A., Curran D.P., EPR studies of the generation, structure and reactivity of *N*-heterocyclic carbene borane radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, p. 2350.

[5] Kyne S.H., Clémancey M., Blondin G., Derat E., Fensterbank L., Jutand A., Lefèvre G., Ollivier C., Elucidating dramatic ligand effects on SET processes: iron hydride versus iron borohydride-catalyzed reductive radical cyclisation of unsaturated organic halides, *Organometallics*, **2018**, *37*, p. 761 et réf. citées.

[6] Goddard J.-P., Ollivier O., Fensterbank L., Photoredox catalysis for the generation of carbon centered radicals, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 1924 et réf. citées.

[7] Vincent G., Cheli S., Martinez Mallorquin R., Abramovitch A., Beauvière S., Gomez C., Brebion F., Marek I., Malacria M., Goddard J.-P., Fensterbank L., Oxidation of bis-sulfinyl carbanions as the pivot of ionic/radical tandem reactions, *C.R. Chimie*, **2016**, *19*, p. 402 et réf. citées.

[8] Cazorla C., Métay E., Lemaire M., Oxidative nucleophilic substitution: transformation of alkylboronic derivatives, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, p. 8615.

[9] Sorin G., Martinez Mallorquin R., Contie Y., Baralle A., Malacria M., Goddard J.-P., Fensterbank L., Oxidation of trifluoroborates: an opportunity for tin-free radical chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, p. 8721.

[10] Cano-Yelo H., Deronzier A., Photo-oxidation of some carbinols by the Ru(II) polypyridyl complex-aryl diazonium salt system, *Tetrahedron Lett.*, **1984**, *25*, p. 5517.

[11] Kern J.-M., Sauvage J.-P., Photoassisted C-C coupling via electron transfer to benzylic halides by a bis(di-imine) copper(I) complex, *Chem. Commun.*, **1987**, p. 546.

[12] Zeineddine A., Estevez L., Mallet-Ladeira S., Miqueu K., Amgoune A., Bourissou D., Rational development of catalytic Au(I)/Au(III) arylation involving mild oxidative addition of aryl halides, *Nat. Comm.*, **2017**, <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00672-8>

[13] Xia Z., Khaked O., Mouriès-Mansuy V., Ollivier C., Fensterbank L., Dual photoredox/gold catalysis arylation cyclization of o-alkynylphenols with aryldiazonium salts: a flexible synthesis of benzofurans, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, p. 7182.

Louis FENSTERBANK,

professeur à Sorbonne Université, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM)*, responsable de l'équipe « Méthodes et applications en chimie organique » et directeur de l'IPCM.

Il a reçu la Médaille d'argent du CNRS en 2017.



*Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), UMR 8232, 4 place Jussieu, 75005 Paris.
Courriel : louis.fensterbank@upmc.fr



Matériaux mécanofluorochromes

De l'ingénierie moléculaire au développement de capteurs de force ?

Résumé Un matériau mécanofluorochrome est un matériau qui voit sa fluorescence modifiée par application d'une contrainte mécanique. Cet article décrit quelques exemples représentatifs de matériaux moléculaires mécanofluorochromes connus dans la littérature avant de présenter les résultats obtenus au laboratoire sur une série de complexes de difluorure de bore à ligand dicétone. Ces résultats ont permis de comprendre l'origine du changement de fluorescence observé sous contraintes mécaniques dans ces matériaux moléculaires.

Mots-clés **Fluorescence, matériaux moléculaires organiques, mécanofluorochromisme, matériaux stimulables, capteurs de force.**

Abstract **Mechanofluorochromic materials: from molecular engineering to the development of force sensors?** Mechanofluorochromic materials show fluorescence emission properties sensitive to mechanical stress. In this article, a few examples of mechanofluorochromic materials from the literature are described and the results obtained on a series of boron difluoride diketone complexes are presented, results allowing to understand the origin of the fluorescence changes observed under mechanical stress in these materials.

Keywords **Fluorescence, organic molecular materials, mechanofluorochromism, stimuli-responsive materials, force sensors.**

Qu'est-ce qu'un matériau mécanofluorochrome ?

La fluorescence, terme introduit pour la première fois par Stokes en 1852, correspond à l'émission d'un photon par un composé, initialement porté à l'état excité par absorption lumineuse, avec rétention de la multiplicité de spin. Ce phénomène est à l'heure actuelle largement exploité pour l'imagerie biologique et le développement de capteurs et, à l'instar des sondes fluorescentes moléculaires, les matériaux et nanomatériaux fluorescents connaissent un développement rapide. En effet, le passage de la solution diluée à la phase condensée (cristal moléculaire ou film polymère fortement dopé en fluorophore) provoque l'agrégation des molécules fluorescentes, ce qui se traduit par de nouvelles propriétés d'émission (extinction ou exaltation de la fluorescence suivant les cas, déplacement du maximum d'émission), mais aussi par une sensibilité différente aux stimuli chimiques ou physiques.

Le mécanofluorochromisme se définit comme la modulation de la fluorescence à l'état solide, en couleur et en intensité, de matériaux par contraintes mécaniques (pression, cisaillement, étirement, etc.). Les contraintes mécaniques vont modifier les interactions intramoléculaires et/ou la structure interne des molécules au sein du matériau d'intérêt, ce qui va provoquer le changement de fluorescence (voir encadré).

Quelques grandes familles de matériaux mécanofluorochromes

À notre connaissance, le premier exemple de luminescence mécanosensible a été décrit en 1993 : il a été montré que la fluorescence à l'état solide jaune/verte du 4-*tert*-butyl-1-(4'-diméthylaminobenzylidèneamino)pyridinium perchlorate (composé **1**, *figure 1*) [2] pouvait être éteinte par simple écrasement de la poudre. Un premier exemple de polymère mécanofluorochrome, constitué de polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) dopé de façon non covalente par un dérivé de cyano-phénylène-vinylène (composé **2**, *figure 1*), est décrit

en 2002 [3]. Il faudra attendre 2005 pour voir apparaître la première publication rapportant le comportement mécanofluorochrome de composés organométalliques (composé **3**, *figure 1*) [4] et 2007 pour un nouvel exemple de dérivé organique mécanofluorochrome (composé **4**, *figure 1*) [5].

Le phénomène a ensuite suscité un intérêt croissant, et de nombreux composés mécanofluorochromes, molécules organiques et complexes de métaux de transition, ont été décrits. Parmi les complexes organométalliques, on peut citer, à titre d'exemple représentatif, les complexes d'or à ligand isonitrile [6] (tels que le composé **5**, *figure 1*) : ces complexes peuvent cristalliser sous deux formes polymorphes, la première pour

Le mécanofluorochromisme : quelques définitions

Dans la littérature, on rencontre les termes de luminescence mécano-chrome, luminescence piézo-chrome ou encore piézo-fluorochromisme pour décrire la variation de fluorescence induite par contraintes mécaniques. Tous ces termes sont considérés comme équivalents. Néanmoins, le terme « piézo » venant du grec ancien « πιέζω », qui signifie presser, les termes de luminescence piézo-chrome et piézo-fluorochromisme peuvent sembler plus appropriés pour décrire des changements de fluorescence induits par une force de pression. De même, le terme luminescence englobant fluorescence et phosphorescence, le mécanofluorochromisme et le piézo-fluorochromisme sont respectivement inclus dans les termes luminescence mécano-chrome et luminescence piézo-chrome. Le terme de luminescence mécanosensible (de l'anglais « mechano-responsive luminescence ») a été introduit plus récemment pour décrire des systèmes présentant une extinction ou une apparition de fluorescence suite à l'application de contraintes mécaniques, alors que la luminescence mécano-chrome implique une variation du maximum d'émission de fluorescence [1]. Ces phénomènes ne doivent pas être confondus avec le phénomène de triboluminescence pour lequel la force mécanique apporte l'énergie d'excitation au matériau, et où par conséquent aucune excitation lumineuse n'est nécessaire pour observer l'émission de lumière.

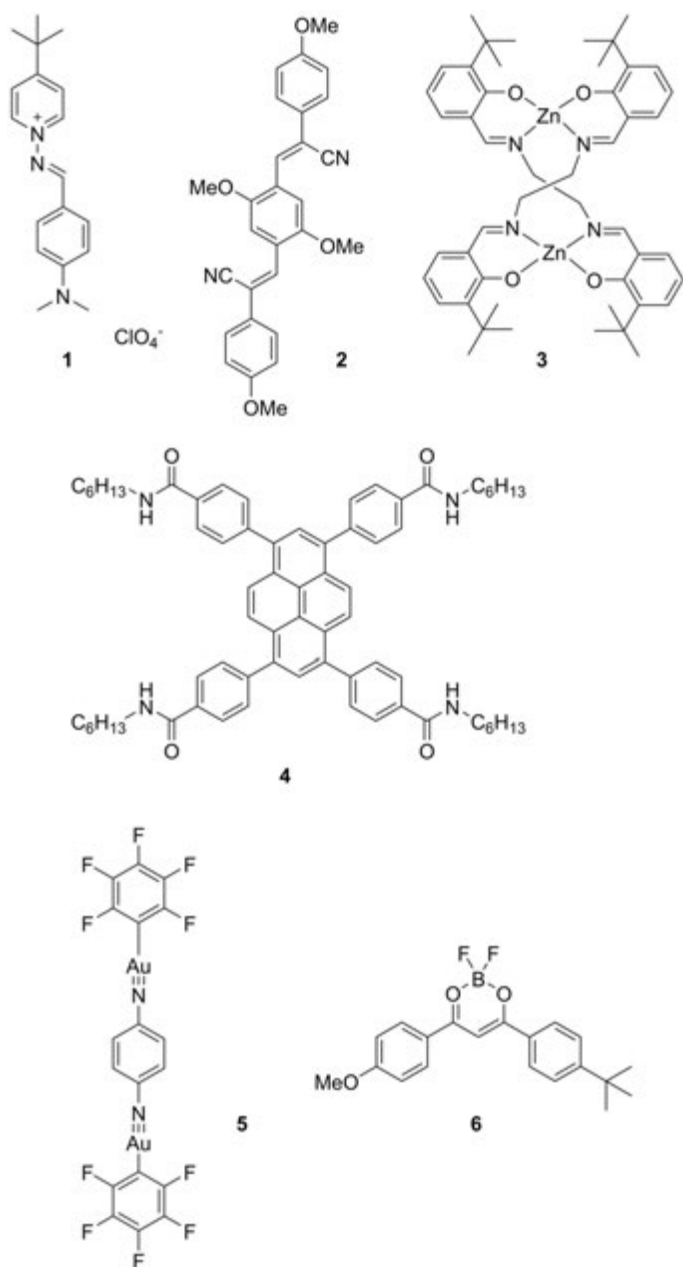


Figure 1 - Exemples de composés mécanofluorochromes.

laquelle il n'existe pas d'interactions métal-métal, à l'inverse de la seconde. La présence d'interactions métal-métal induit un fort déplacement bathochrome (c'est-à-dire vers les grandes longueurs d'onde) de la luminescence, typiquement du bleu vers le jaune. L'application d'une force mécanique sur ce type de complexes induit une transition de phase d'un polymorphe à l'autre, ce qui se traduit par un changement de luminescence. On peut aussi citer les clusters cuivre-iode [7], pour lesquels l'origine de la luminescence mécanochrome est attribuée à des variations des distances Cu-Cu au sein d'un cluster moléculaire lors de l'application d'une contrainte mécanique. De nombreux composés organiques mécanofluorochromes, structurellement très divers, sont dorénavant bien identifiés. De manière générale, le mécanofluorochromisme apparaît lorsqu'il y a compétition entre différentes interactions intermoléculaires conduisant à différentes organisations des molécules à l'état solide. Ainsi, dans le dérivé de tétraphénylpyrène **4** décrit par Sagara *et coll.* [5], le mécanofluorochromisme est attribué à l'existence de deux organisations supramoléculaires : l'une est stable, architecturée grâce à un réseau de liaisons hydrogène, tandis que l'autre

est métastable, organisée grâce à des interactions de type π -stacking. Cette deuxième structure peut être obtenue par broyage mécanique de la forme stable. Dans la majorité des cas, comme par exemple les dérivés de cyano-phénylène-vinylène, largement étudiés [3, 8], le mécanofluorochromisme est dû à la transition d'une phase cristalline vers une phase amorphe.

Même si de nombreux composés mécanofluorochromes ont été découverts ces dernières années, cette propriété reste difficile à prévoir, notamment parce que la nature des espèces émissives au sein d'un matériau fluorescent est souvent mal connue. De plus, le phénomène est souvent étudié de façon qualitative : si l'on constate que le broyage d'une poudre entraîne un changement de fluorescence, on ne sait pas si le matériau est sensible (préférentiellement ou exclusivement) à la compression ou au cisaillement, ni quelle est l'intensité de la force à appliquer.

Dans le cadre d'un projet qui a démarré au laboratoire en 2014, nous développons un ensemble d'outils et de méthodes visant à mieux comprendre et quantifier le mécanofluorochromisme. Pour cela, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la famille des complexes de bore dicétone, que nous présenterons plus en détail par la suite, car ces composés présentent des propriétés de fluorescence attrayantes (bons rendements quantiques de fluorescence en solution et à l'état solide, émission de fluorescence dans le visible, excitation dans le visible lorsqu'ils sont substitués par des groupements donneur et accepteur conjugués), leur synthèse est relativement simple (une condensation de Claisen suivie éventuellement d'aménagements fonctionnels puis d'une chélation par un dérivé boré) et ils peuvent être fonctionnalisés par une grande variété de substituants.

Comprendre et quantifier le mécanofluorochromisme : l'exemple des complexes de bore à ligand dicétone

Le caractère mécanofluorochrome de ces complexes a été mis en évidence pour la première fois en 2010 par le groupe de Fraser [9]. Les auteurs ont porté leur attention sur le complexe de l'avobenzone (composé **6**, figure 1), une molécule utilisée dans certaines crèmes solaires. À l'état solide, ce composé polymorphe possède trois structures cristallines différentes avec une émission caractéristique de chaque structure : verte (gros cristaux), cyan (structure en aiguille) et bleue foncée (structure dendritique). Les structures cyan et bleue foncée sont celles possédant les propriétés mécanofluorochromes les plus marquées avec un déplacement de l'émission de 82 nm ($3\ 300\text{ cm}^{-1}$), allant de 460 à 542 nm, accompagné d'une transition vers l'état amorphe des cristaux étudiés. Ce phénomène est réversible, avec un retour spontané à température ambiante, qui peut être accéléré par chauffage. Les propriétés mécanofluorochromes sont conservées après plusieurs cycles broyage-chauffage. Ce déplacement bathochrome de l'émission est attribué à la formation d'excimères à l'état amorphe, formation favorisée par une souplesse accrue du micro-environnement des molécules dans cet état du matériau. Par la suite, de nombreux autres complexes de bore dicétone ont été étudiés, afin essentiellement d'évaluer l'influence de différents substituants sur les cycles phényle et de différents groupements aromatiques. La grande majorité des dérivés étudiés s'est révélée mécanofluorochrome : le broyage d'un cristal entraîne le passage vers une phase amorphe, ce qui se traduit

par un déplacement bathochrome de l'émission de fluorescence.

Nous nous sommes intéressés en particulier à trois composés : un composé modèle sans caractère à transfert de charge intramoléculaire ni présence de liaison hydrogène (**DFB-H**, *figure 2*) et deux composés avec introduction d'un groupement donneur de type méthoxy et un groupement accepteur de type carbonyle (**DFB-Ester**, **DFB-Bu-Amide**), le composé DFB-Bu-Amide présentant en plus la possibilité de former des réseaux de liaisons hydrogène.

Propriétés de fluorescence en solution et à l'état solide

En solution, ces trois composés émettent une fluorescence violette ou bleue ($\lambda_{\text{max}} = 419, 454$ et 442 nm pour DFB-H, DFB-Ester et DFB-Bu-Amide respectivement) peu ou pas sensible à la polarité du solvant : aucune influence pour DFB-H, et un déplacement de seulement $+37$ nm du maximum d'émission de fluorescence de DFB-Ester lorsqu'on passe du 1,4-dioxane peu polaire à l'acétonitrile très polaire, ce qui est en accord avec le transfert de charge modéré mis en évidence par modélisation moléculaire. Ces composés possèdent des rendements quantiques de fluorescence et des coefficients d'absorption molaires élevés avec des valeurs respectives

comprises dans les intervalles $[0,8-0,9]$ et $[40\ 000-46\ 000\ \text{L mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}]$ dans le THF. Ces trois molécules forment des cristaux fluorescents présentant un déplacement bathochrome de l'émission par rapport à la solution. Toutefois, une analyse plus détaillée montre l'existence de plusieurs polymorphes cristallins pour ces composés. Ainsi pour DFB-Ester, nous avons pu isoler et résoudre la structure de monocristaux à fluorescence verte ($\lambda_{\text{max}} = 504$ nm) et de monocristaux à fluorescence jaune ($\lambda_{\text{max}} = 530$ nm). L'analyse des structures montre que la molécule de DFB-Ester adopte la même conformation dans les deux polymorphes, mais que l'empilement des molécules est différent (*figure 3*) : ici, ce sont les interactions intermoléculaires que l'on doit considérer pour expliquer l'origine de la fluorescence observée dans les différentes phases du matériau.

De manière générale, le mécanofluorochromisme d'un composé peut être mis en évidence de façon simple, en broyant quelques cristaux dans un mortier par exemple. Dans le cas de nos composés, ce broyage entraîne un déplacement bathochrome de l'émission de fluorescence, qui devient jaune-orangée (*figure 4*). Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre confirme que le broyage provoque la transition d'une phase cristalline vers une phase amorphe.



Figure 2 - Complexes de bore à ligand dicétonone étudiés au laboratoire.

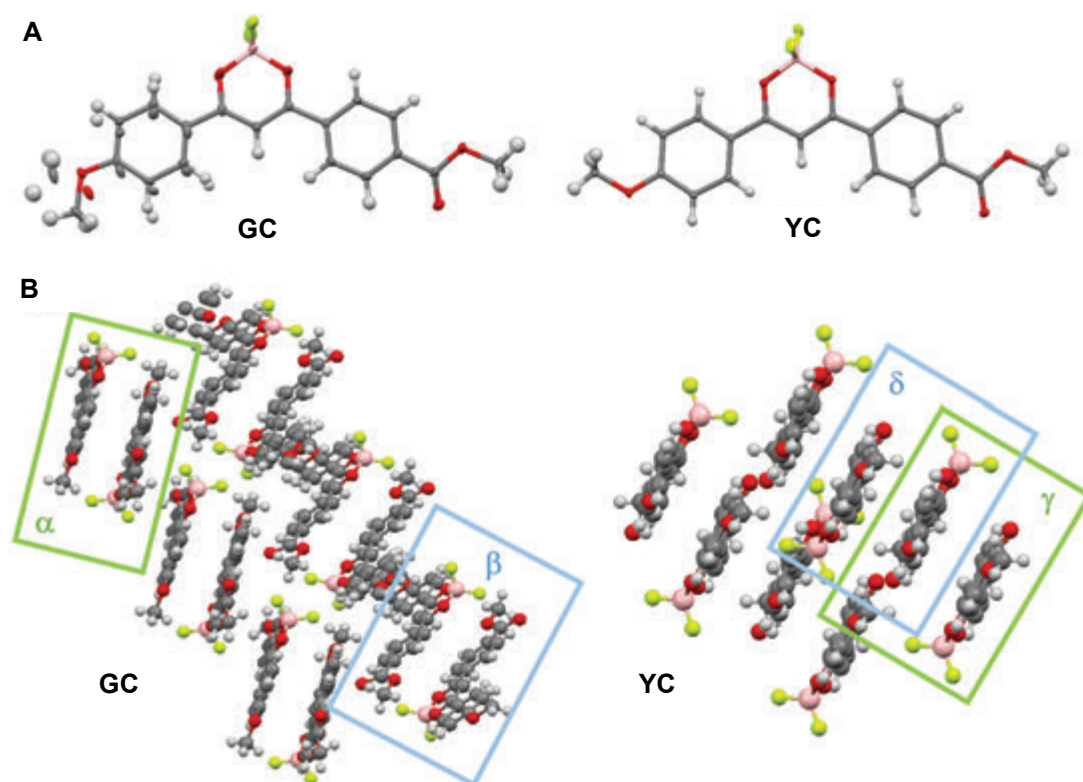


Figure 3 - (A) Géométries adoptées par le composé DFB-ester dans les deux polymorphes cristallins et (B) empilements observés dans les polymorphes à fluorescence verte (GC pour « green crystal ») et jaune (YC pour « yellow crystal »). Les encadrés α , β , δ et γ isolent les différents types de dimères observés dans les structures. Figure adaptée de [10].

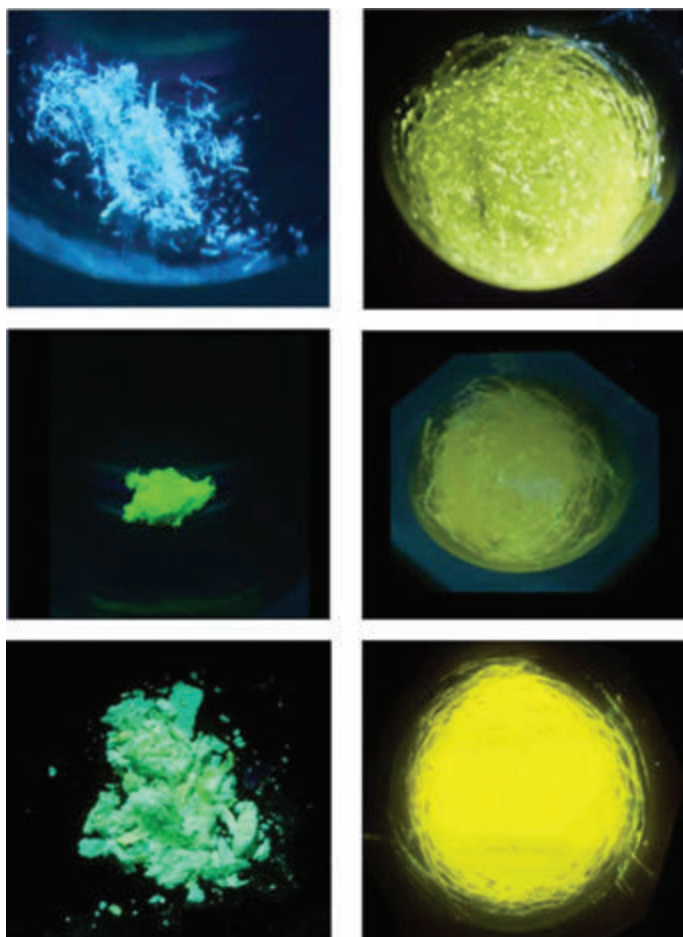


Figure 4 - Photographies des composés DFB-H (en haut), DFB-Ester (milieu) et DFB-Bu-Amide (en bas) sous excitation UV (365 nm) avant (à gauche) et après (à droite) broyage manuel dans un mortier.

De plus, l'analyse du composé par RMN du proton après redissolution de la phase broyée confirme que l'on n'a pas modifié la structure moléculaire du composé : il s'agit bien ici d'un phénomène supramoléculaire et non pas d'une réaction provoquée par mécano-chimie. Pour mieux comprendre l'origine du changement de fluorescence observé lors du passage d'une phase cristalline à une phase amorphe, différentes techniques spectroscopiques peuvent être utilisées, notamment la fluorescence résolue en temps et les mesures d'anisotropie de fluorescence. Pour ces mesures, il est souvent plus simple de travailler avec des films minces qu'avec des poudres.

Dans le cas des complexes de bore à ligand dicétone que nous avons étudiés, nous avons choisi de préparer ces films minces par évaporation sous vide, technique qui permet d'obtenir des échantillons d'épaisseur contrôlée et homogène. Lorsque ces films minces sont recuits thermiquement, un déplacement hypsochrome (vers les faibles longueurs d'onde) de l'émission de fluorescence est observé, à l'inverse de ce qui apparaît lorsque les poudres microcristallines sont broyées. Ce déplacement est très faible pour DFB-H et nettement plus marqué pour les deux autres composés. Les images AFM confirment que les films minces de DFB-H après dépôt sont majoritairement cristallins et le restent après recuit, alors que pour les deux autres composés, le recuit thermique s'accompagne d'une cristallisation. L'émission de fluorescence de ces films minces est donc bien directement liée à leur morphologie. De plus, cette expérience montre que s'il est possible de passer de la phase cristalline à la phase amorphe par application

d'une force mécanique, il est aussi possible d'effectuer la transition retour (de l'amorphe vers le cristallin) par chauffage. Ceci semble être une propriété commune à la majorité des matériaux moléculaires mécano-fluorochromes. On peut noter que dans la littérature, l'exposition de tels films minces à des vapeurs de solvants est une technique aussi utilisée pour induire leur recristallisation.

L'étude par spectroscopie de fluorescence résolue en temps de tels films minces est complexe du fait de la coexistence de plusieurs phases (plusieurs polymorphes cristallins coexistant avec la phase amorphe), les phases cristallines pouvant éventuellement contenir des défauts. Toutefois, l'enregistrement de plusieurs déclin de fluorescence à différentes longueurs d'onde d'émission suivi d'une analyse globale de ces déclin constitue une méthode d'analyse robuste de ces échantillons [11]. Ainsi, pour tous les échantillons après dépôt, nous pouvons observer un temps de déclin plutôt long (10 à 25 ns suivant les cas), qui a une contribution plus importante pour les grandes longueurs d'onde. Aux grandes longueurs d'onde, nous observons aussi un temps de montée, ce qui signifie que l'espèce émissive n'est pas excitée directement par le laser mais fait suite à un processus à l'état excité, qui peut être soit la formation d'un excimère, soit un transfert d'énergie. La contribution de cette espèce émissive (caractérisée par un long temps de déclin associé à un temps de montée) à la fluorescence totale de l'échantillon diminue fortement, voire disparaît après recuit thermique : il s'agit donc d'une espèce caractéristique de la phase amorphe. Des mesures d'anisotropie de fluorescence ainsi que l'étude des spectres d'excitation permettent ensuite de conclure en faveur de la formation d'excimères.

L'équipe de Ilaria Ciofini à Chimie ParisTech a en parallèle développé une nouvelle approche théorique permettant de calculer les spectres d'émission des différentes phases, et a pu reproduire avec une bonne précision les spectres expérimentaux en considérant des excimères comme espèces émissives [11]. En particulier, la fluorescence de la phase amorphe peut être reproduite en considérant des dimères qui peuvent être assimilés à des défauts cristallins : à partir du dimère observé dans la structure cristalline, on fait glisser une des molécules par rapport à l'autre. Pour chaque « défaut » obtenu, on calcule un spectre de fluorescence, ce qui permet ainsi de reconstruire le spectre global de la phase amorphe. Ceci suggère, d'une part, une sensibilité de ces matériaux aux forces de cisaillement et, d'autre part, que l'existence de plans de glissement au sein de la structure cristalline est favorable au mécano-fluorochromisme. Ainsi, nous avons pu montrer qu'en combinant étude des structures cristallographiques, spectroscopie de fluorescence et chimie théorique, il était possible d'identifier les espèces émissives dans les différentes phases de nos matériaux et de comprendre l'origine du changement de fluorescence observé sous contraintes mécaniques.

Relations structures/propriétés mécano-fluorochromes

La réversibilité spontanée (sans chauffage ni exposition à des vapeurs de solvant) du changement de fluorescence après application d'une contrainte mécanique est une propriété importante à étudier si l'on envisage de développer des capteurs de force à partir de matériaux mécano-fluorochromes : un système réversible avec une cinétique rapide pourrait être utilisé lors d'essais mécaniques avec mesure *in operando* de l'émission de fluorescence, alors qu'un système bistable serait plus adapté pour le contrôle périodique (étude de

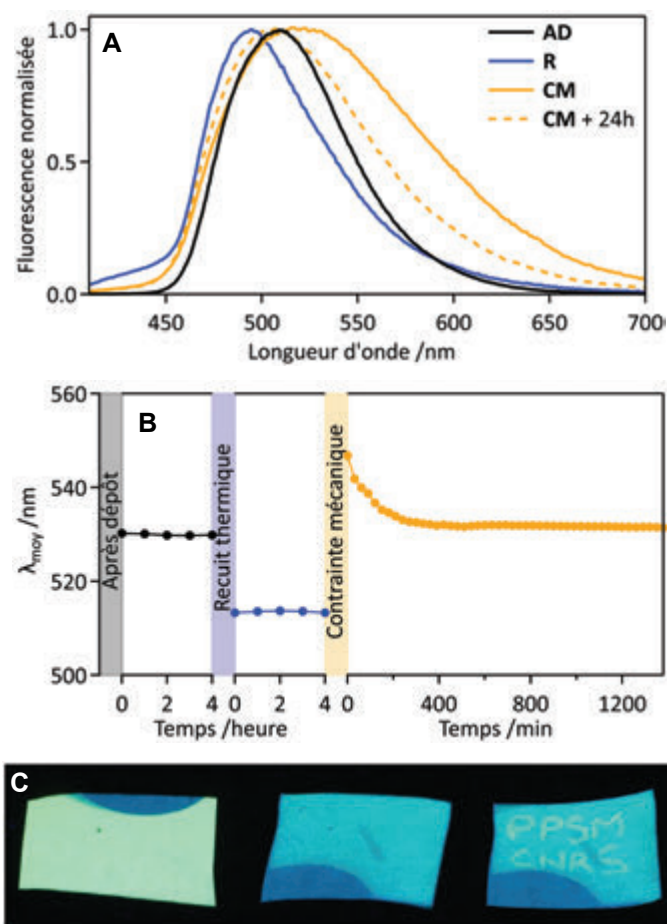


Figure 5 - A) Spectres d'émission de films minces de DFB-Ester déposés sur papier après dépôt par évaporation sous vide (AD, pour « après dépôt »), après recuit thermique (R) et après grattage mécanique (CM, pour « contraintes mécaniques »); B) évolution de la longueur d'onde moyenne d'émission de ces films minces en fonction du temps; C) photographies sous illumination UV (365 nm) de ces échantillons papier après dépôt à gauche, après recuit au centre et après écriture à l'aide d'une spatule des sigles PPSM et CNRS à droite. Figure adaptée de [10].

phénomène de fatigue sur un échantillon soumis à des sollicitations périodiques ou revêtement permettant de contrôler qu'un objet n'a pas subi de choc.

Pour étudier cette réversibilité, des films minces des trois composés ont été préparés sur un substrat de papier (sans azurant optique), puis recuits pour favoriser leur cristallisation, et enfin grattés à l'aide d'une spatule (application d'une force mécanique). Nous avons vérifié la stabilité cinétique de chaque état (après dépôt, après recuit et après stimulation mécanique) en mesurant des spectres de fluorescence à intervalles de temps réguliers, et en suivant l'évolution de la longueur d'onde moyenne de fluorescence $\lambda_{\text{moy}}^{(1)}$. Cela nous permet de prendre en compte à la fois l'évolution du maximum d'émission, mais également les changements d'allure du spectre qui impactent significativement la fluorescence perçue par l'œil ou la caméra.

Les résultats obtenus pour DFB-Ester sont résumés sur la figure 5 : la phase obtenue par contrainte mécanique n'est pas stable, et après une période de six à sept heures à température ambiante, un retour vers une émission de fluorescence proche de celle mesurée après le dépôt par évaporation sous vide est observé. Concernant DFB-Bu-Amide, la phase obtenue par contrainte mécanique est en revanche parfaitement stable sur une durée de 24 heures. Nous pouvons donc supposer que l'introduction de la fonction amide, qui autorise la création de réseaux de liaisons hydrogène au sein du matériau, permet

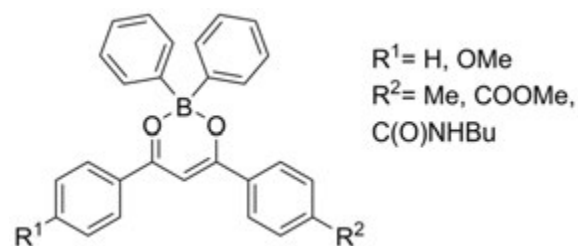


Figure 6 - Complexes de bore diphenyle à ligand dicétone.

d'augmenter très significativement la stabilité cinétique de la phase amorphe obtenue suite à l'application d'une contrainte mécanique.

Nous avons ainsi montré qu'en modulant les substituants présents sur les cycles phényle d'un ligand dicétone, il était possible de moduler les conditions de réversibilité du mécano-fluorochromisme du complexe de difluorure de bore correspondant. Il serait aussi particulièrement intéressant de parvenir à moduler la sensibilité à différents types de forces (compression ou cisaillement). Or dans la littérature, Wang *et coll.* ont décrit un complexe de bore diphenyle à ligand dicétone qui présente des réponses en fluorescence différentes suivant qu'on lui applique une pression hydrostatique, un broyage ou que l'on casse les cristaux [12]. Afin d'essayer de développer cet exemple, nous avons repris les ligands dicétones utilisés précédemment et nous les avons chélatés, non plus avec du trifluorure de bore diéthylétherate, mais avec du triphénylborane afin d'obtenir des complexes de bore diphenyle à ligand dicétone (figure 6). Contrairement à ce qui est décrit dans la littérature pour d'autres ligands dicétone, les complexes obtenus se révèlent être faiblement fluorescents en solution comme à l'état solide (rendement quantique $< 0,01$), et aucun mécano-fluorochromisme n'a pu être mis en évidence en broyant la poudre ou en grattant un film mince [13]. Il serait intéressant d'étudier l'influence des effets électroniques sur la fluorescence : par exemple, remplacer le triphénylborane par le tris-(pentafluorophényl) borane, plus électro-attracteur, permettrait-il d'obtenir une intensité de fluorescence proche de celle observée avec les complexes de difluorure de bore ? Toutefois, on peut supposer que l'encombrement stérique apporté par les cycles phényles portés par l'atome de bore est défavorable au glissement des molécules les unes par rapport aux autres, nécessaire pour provoquer le changement de fluorescence dans le cas des complexes de difluorure de bore. Cette expérience montre que, pour une ingénierie moléculaire efficace de composés mécano-fluorochromes, il faut prendre en compte à la fois la répartition de la densité électronique et la géométrie des molécules. Au-delà des propriétés de ces trois complexes, cet exemple permet de souligner que les mesures de fluorescence sous pression hydrostatique, réalisées à l'aide d'une enclume diamant, amènent à utiliser de très fortes pressions (de l'ordre du GPa), difficilement comparables aux forces mises en jeu lors du broyage manuel d'un composé.

Perspectives : un avenir dans les capteurs de force ?

Le développement de composés mécano-fluorochromes est un domaine en plein essor. Sur trois exemples de complexes de difluorure de bore à ligand dicétone, nous avons montré qu'en combinant une étude détaillée par spectroscopie de fluorescence et des calculs de chimie théorique, il était possible d'identifier les espèces responsables des différentes

couleurs de la fluorescence du matériau, avant et après application d'une contrainte mécanique. Nous avons aussi montré que les propriétés de réversibilité du mécanofluorochromisme sont modulables en modifiant légèrement la structure moléculaire du composé étudié.

Il reste toutefois un long chemin avant de pouvoir utiliser ces composés pour la mesure locale de forces. Un capteur de forces à l'échelle macroscopique nécessitera tout d'abord l'incorporation du composé mécanofluorochrome dans une matrice hôte, un matériau polymère par exemple. Des essais mécaniques (traction, compression) pourront ensuite être réalisés sur une éprouvette de ce polymère, ou bien il pourra être utilisé comme

revêtement, dans le but par exemple de révéler si un objet a subi un choc. On pourrait ainsi imaginer détecter périodiquement les contraintes mécaniques subies en vol par certaines pièces d'un avion, qui doivent être repérées avant l'endommagement des pièces suite au phénomène de fatigue. Une autre application envisageable serait l'emballage d'objets précieux : on pourrait repérer par simple illumination si un colis a subi des dommages, tels que des chocs ou des tentatives d'ouverture par effraction.

Un petit nombre de polymères mécanofluorochromes, le plus souvent préparés par dopage non covalent, a déjà été préparé dans la littérature [14]. Toutefois, le plus souvent, seul le changement de fluorescence obtenu pour une déformation irréversible du polymère est décrit, et les relations quantitatives entre la force appliquée et la fluorescence observée restent à établir. La préparation de nanoobjets à partir de molécules mécanofluorochromes constitue aussi une piste intéressante pour mesurer des forces à l'échelle nanométrique, avec des applications potentielles en mécanobiologie à l'échelle des objets cellulaires. L'émergence de comportements spécifiques liés au passage à l'échelle nanométrique est particulièrement prometteuse.

Les auteurs remercient l'ERC pour le financement Starting Grant (C. Allain, projet MECHANO-FLUO 715757, 2017-2021).

(1) λ_{moy} est définie en fonction du temps par l'équation suivante :

$$\lambda_{\text{moy}} = \frac{\int_0^{\infty} \lambda \times I_F(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_F(\lambda) d\lambda}$$

[1] Sagara Y., Yamane S., Mitani M., Weder C., Kato T., Mechanoresponsive luminescent molecular assemblies: an emerging class of materials, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, p. 1073.

[2] Gawinecki R., Viscardi G., Barni E., Hanna M.A., 4-Tert-butyl-1-(4'-dimethylaminobenzylideneamino)pyridinium perchlorate (BDPP): a novel fluorescent dye, *Dyes and Pigments*, **1993**, 23, p. 73.

[3] Löwe C., Weder C., Oligo(p-phenylene-vinylene) excimers as molecular probes: deformation-induced color changes in photoluminescent polymer blends, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, p. 1625.

[4] Mizukami S. et al., Fluorescence color modulation by intramolecular and intermolecular π - π interactions in a helical zinc(II) complex, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, p. 50.

[5] Sagara Y., Mutai T., Yoshikawa I., Araki K., Material design for piezochromic luminescence: hydrogen-bond-directed assemblies of a pyrene derivative, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, p. 1520.



[6] Ito H. et al., Reversible mechanochromic luminescence of $[(C_6F_5Au)_2(\mu-1,4\text{-diisocyanobenzene})]$, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 10044.

[7] Perruchas S. et al., Mechanochromic and thermochromic luminescence of a copper iodide cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 10967.

[8] Kwon M.S., Gierschner J., Yoon S.J., Park S.Y., Unique piezochromic fluorescence behavior of dicyanodistyrylbenzene based donor-acceptor-donor triad: mechanically controlled photo-induced electron transfer (eT) in molecular assemblies, *Adv. Mater.*, **2012**, 24, p. 5487.

[9] Zhang G., Lu J., Sabat M., Fraser C.L., Polymorphism and reversible mechanochromic luminescence for solid-state difluoroboron avobenzene, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, p. 2160.

[10] Louis M., Brosseau A., Guillot R., Ito F., Allain C., Métivier R., Polymorphism, mechanofluorochromism, and photophysical characterization of a carbonyl substituted difluoroboron- β -diketone derivative, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, p. 15897.

[11] Wilbraham L., Louis M., Alberga D., Brosseau A., Guillot R., Ito F., Labat F., Metivier R., Allain C., Ciofini I., Revealing the origins of mechanically induced fluorescence changes in organic molecular crystals, *Adv. Mater.*, **2018**, e1800817.

[12] Wang L., Wang K., Zou B., Ye K., Zhang H., Wang Y., Luminescent chromism of boron diketonate crystals: distinct responses to different stresses, *Adv. Mater.*, **2015**, 27, p. 2918.

[13] Louis M., Guillot R., Métivier R., Allain C., Beta-diketone derivatives: influence of the chelating group on the photophysical and mechanofluorochromic properties, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2018**, 17, p. 822.

[14] Calvino C., Neumann L., Weder C., Schrettl S., Approaches to polymeric mechanochromic materials, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2017**, 55, p. 640.

Marine LOUIS,

postdoctorante à l'Integrated Center for Applied Physics and Photonic Materials de l'Université de Dresde (Allemagne). Elle a soutenu sa thèse à l'ENS Paris-Saclay.

Arnaud BROUSSEAU,

assistant-ingénieur, laboratoire PPSM.

Rémi MÉTIVIER,

directeur de recherche au CNRS, laboratoire PPSM.

Clémence ALLAIN*,

chargée de recherche au CNRS, laboratoire PPSM.

Clémence Allain a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2017.

*PPSM, ENS Paris-Saclay, CNRS, Université Paris-Saclay, F-94235 Cachan Cedex.

Courriel : clemence.allain@ens-paris-saclay.fr



© Alfonso Rodriguez/ENS Paris-Saclay

C. Allain

La conversion de l'énergie mise sur la nanostructuration et les nanocomposites

Résumé Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons sont des dispositifs de conversion de l'énergie appelés à jouer un rôle de plus en plus important dans le contexte de la transition énergétique. Pour rendre plus compétitive cette technologie, il est essentiel d'améliorer les performances et la stabilité des matériaux au cœur de ces dispositifs. Cet article présente un aperçu des avancées et défis à relever concernant les membranes ionomères et les électrocatalyseurs, en insistant sur le rôle du contrôle des interfaces dans la nanostructuration et les propriétés des matériaux nanocomposites.

Mots-clés Piles à combustible, membrane échangeuse de protons, membranes ionomères, électrocatalyse, réduction de l'oxygène, films minces, nanoparticules, nanostructuration, nanofibres, électrofilage.

Abstract Nanostructuring and nanocomposite materials for efficient energy conversion

To make the energy conversion technology of proton exchange membrane fuel cells more competitive, it is essential to improve the performance and stability of the materials at the core of these devices. This article provides an overview of the advances and challenges to be addressed concerning ionomer membranes, electrocatalyst supports and synthesis and deposition of metal electrocatalysts. In particular, the role of nanostructuring and interface control in the developed nanocomposite materials and their properties are presented.

Keywords Proton exchange membrane fuel cells, ionomer membranes, electrocatalysis, oxygen reduction reaction, thin films, nanoparticles, nanostructuring, nanofibres, electrospinning.

Face à l'augmentation de la demande énergétique mondiale, à l'épuisement des ressources d'énergie fossile et à l'augmentation des émissions de CO₂, l'un des défis majeurs de ce siècle est le développement de moyens alternatifs de production d'énergie. L'une des voies prometteuses vers la transition énergétique est celle des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC : « proton exchange membrane fuel cells »), des dispositifs électrochimiques qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique *via* l'oxydation d'un combustible (hydrogène) à l'anode et la réduction correspondante de l'oxygène (air) à la cathode (figure 1a). Ces convertisseurs ont des rendements élevés, des températures de fonctionnement relativement basses (< 100 °C), et présentent des avantages sur le plan environnemental en n'émettant aucun polluant. Leur développement

est lié à celui de la filière hydrogène qui a un impact majeur sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre. L'utilisation des piles à combustible est très étendue, couvrant aussi bien les applications portables et stationnaires que le transport. Malgré les avancées importantes réalisées dans le développement des PEMFC, de nombreux verrous technologiques restent à lever pour les rendre commercialement compétitives par rapport aux moteurs à combustion interne, notamment en ce qui concerne les coûts de production élevés et la dégradation de ses composants dans le temps [1]. Pour augmenter les performances, réduire les coûts et augmenter la durabilité des piles à combustible à basse température, l'évaluation critique des composants au cœur du dispositif – l'assemblage membrane-électrode (AME, figure 1b) – est essentielle. Pour relever les défis, nos recherches se sont centrées sur les membranes

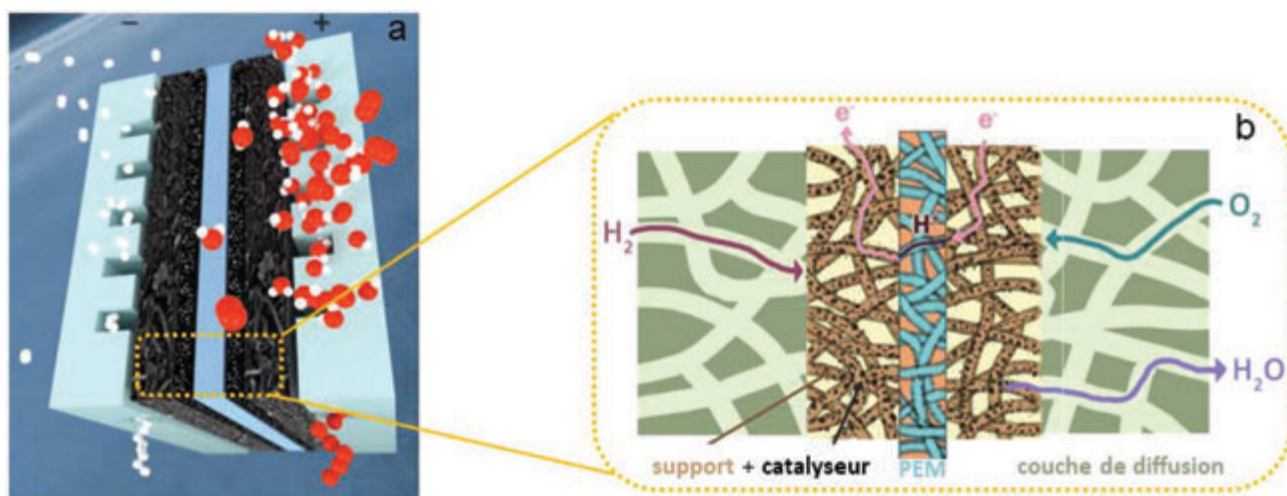


Figure 1 - Schématisation d'une pile à combustible à hydrogène/oxygène (atomes d'hydrogène en blanc et d'oxygène en rouge) (a) et d'un assemblage membrane-électrode (AME) à base de nanofibres (b). L'hydrogène est fourni à l'anode, où sont générés les protons, qui migrent vers la cathode *via* la membrane échangeuse de protons (PEM). Des électrons sont également produits, qui sont transférés *via* un circuit externe à la cathode. Ici, les protons et les électrons se combinent avec les molécules d'oxygène pour produire de l'eau, de l'énergie électrique et de la chaleur (images de G. Ercolano et S. Subianto, DR).



Figure 2 - Structures chimiques d'ionomères de type PFSA à chaîne latérale longue (A) et courte (B, C).

ionomères nanocomposites, les supports nanostructurés et les techniques de synthèse et dépôt d'électrocatalyseurs métalliques [2-3].

Les membranes pour PEMFC : apport des nanomatériaux

Les membranes à base d'acides perfluorosulfoniques (PFSA) de type Nafion® (figure 2) sont considérées comme des PEM de référence en raison de leur conductivité ionique et de leur stabilité chimique et mécanique dans des conditions hydratées et à des températures inférieures à 80 °C. Leur conductivité est liée à leur morphologie nanostructurée dans laquelle les nanodomains ioniques (principalement responsables de la conductivité protonique) sont interconnectés et séparés des nanodomains hydrophobes (principalement responsables de la résistance mécanique) [4]. Mais comment résoudre les deux problèmes majeurs qui affectent leur durabilité : l'instabilité mécanique et chimique [1] ?

Les membranes ionomères nanocomposites

Plusieurs stratégies sont employées, notamment le développement de nouveaux ionomères de type PFSA (figure 2), ou encore l'incorporation de nanomatériaux inorganiques avec des propriétés hygroscopiques ou antioxydantes [5].

L'état de l'art est représenté par une membrane hétérogène, comprenant des supports inertes poreux, telle une couche de polytétrafluoroéthylène expansé imprégnée de PFSA (par exemple la membrane Gore-Select®). Si la stabilité dimensionnelle de ces membranes est accrue, leur conductivité protonique est inférieure à celle attendue en tenant compte de la fraction volumique du polymère inerte. Ceci est dû à l'incompatibilité des deux polymères, qui a un effet négatif sur l'organisation spatiale des domaines ioniques et hydrophobes. C'est alors que l'utilisation de tapis de nanofibres issus de l'électrofilage* comme renfort présente plusieurs avantages

pour la préparation de membranes composites en raison de leur macroporosité favorisant une excellente interface et compatibilité avec la matrice incorporée, une meilleure interconnectivité des pores et une dispersion plus homogène dans la membrane composite [2-3, 6].

À la suite des premiers travaux de l'équipe du Prof. Pintauro [7], nous avons cherché à aller au-delà du simple rôle de renfort mécanique des nanofibres, en contrôlant l'hétérogénéité des membranes composites *via* les interactions entre les nanofibres et la matrice. Nous avons ainsi préparé des nouvelles architectures de membrane en intégrant un ionomère dans un tissu de nanofibres peu ou non conductrices, à partir soit de polymère (polysulfone [8], polybenzimidazole [9], poly-étheréthercétone sulfoné [10]), soit d'un matériau inorganique conducteur protonique (phosphate de zirconium [11]). Dans les deux cas, les fonctions de conduction protonique et de renfort mécanique sont dissociées et réparties entre le tissu de nanofibres et la matrice. Au-delà de l'utilisation de fibres de polysulfone, qui est un polymère inerte ne fournissant qu'un renfort mécanique « passif », nous avons préparé des fibres de poly[2,2'-(m-phénylène)-5,5'-dibenzimidazole] (PBI), un polymère aromatique avec une grande résistance mécanique et des fonctionnalités basiques. Dans ce cas, le renfort n'est plus inerte mais joue un rôle actif grâce à la réticulation ionique avec la matrice. Des membranes composites ont été préparées en imprégnant un tissu de fibres de PBI d'une épaisseur de 5-10 µm et une porosité de 80-90 % avec une dispersion d'Aquivion® (figure 3a). Les propriétés mécaniques, dimensionnelles et de conduction protonique ainsi que la stabilité et la durée de vie, en conditions de vieillissement accéléré (voltage mesuré après cycles d'hydratation/déshydratation ou à circuit ouvert), au cours du fonctionnement de la pile, se sont révélées excellentes, supérieures à celles d'une membrane de référence non renforcée du même ionomère (figure 3b) [9].

Si le rôle de l'interaction chimique entre fibres et matrice ionomère a été démontré, une étude spécifique de ces interfaces sera cruciale pour améliorer davantage la stabilité mécanique des membranes composite. De plus, la préparation par électrofilage des nanofibres hybrides contenant des antioxydants (molécules, particules...) ouvrira de nouvelles possibilités pour la stabilisation chimique des PEM.

Les électrodes pour PEMFC, nouveaux matériaux et architectures

Les électrodes des piles à combustible sont des systèmes composites constitués d'un support (conventionnellement du noir de carbone) chargé d'un électrocatalyseur

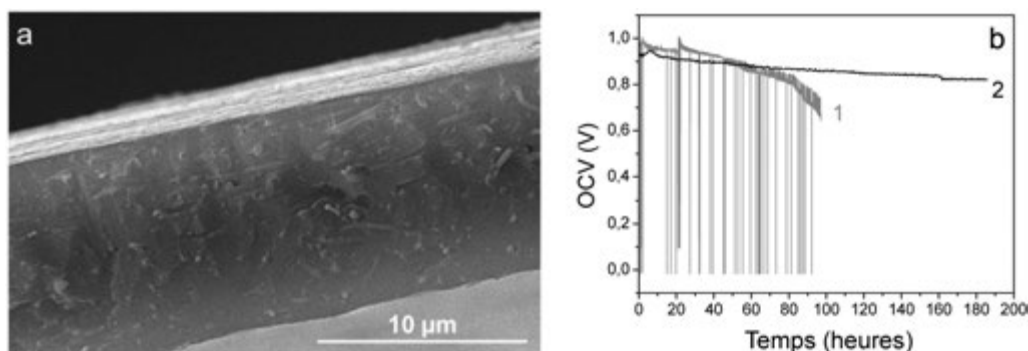


Figure 3 - Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une section transversale d'une membrane composite PBI/Aquivion® (a) et test de dégradation accéléré à circuit ouvert (OCV) d'un AME (b) comportant une membrane Aquivion® non renforcée (1) et une membrane PBI/Aquivion® (2) (images de M. Zatorí et S. Subianto, DR).

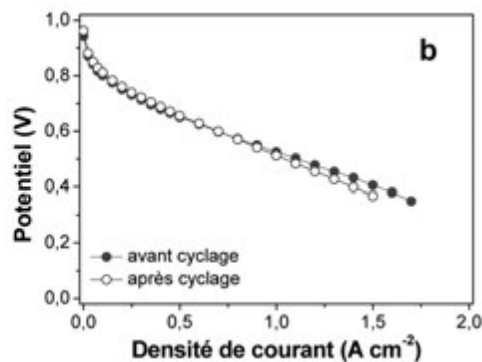
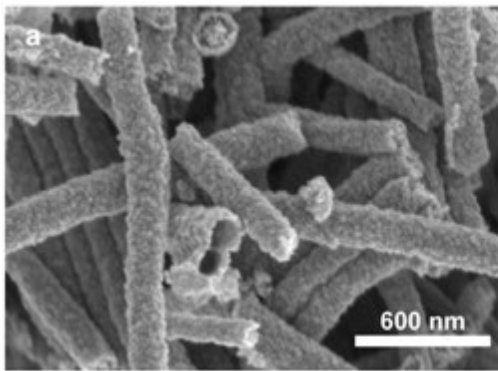


Figure 4 - Image obtenue par microscopie électronique à balayage de « fibres-dans-tubes » de SnO₂ dopés avec 10 %_{atomique} de Sb (a) et courbe de polarisation sous H₂/O₂ obtenue avec un AME comportant Pt/Sb-SnO₂ à la cathode (b) (images de I. Jiménez-Morales, DR).

(conventionnellement des nanoparticules de platine), indiqué Pt/C, et d'un ionomère déposé sur une couche de diffusion poreuse (figure 1b). Le premier défi est de réduire la quantité de métal précieux (Pt) qui est utilisé principalement à la cathode pour catalyser la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) [12]. L'une des stratégies consiste à synthétiser des catalyseurs de platine plus actifs, en se basant sur des effets géométriques et structuraux reliés à leur tour à la morphologie, à la taille et à la composition chimique (par exemple, alliages avec d'autres métaux de transition) [13]. La possibilité de remplacer le platine par des métaux non nobles, comme le fer et le cobalt, dans des composés avec carbone et azote est également une voie très prometteuse [3].

Le deuxième défi repose sur les matériaux de support qui jouent un rôle crucial dans les électrodes PEMFC.

Les supports d'électrocatalyseurs nanostructurés

Les supports d'électrocatalyseurs doivent posséder une haute conductivité électronique, une surface spécifique étendue, une stabilité électrochimique élevée, ainsi qu'une porosité adaptée pour un transport de gaz efficace. Le noir de carbone conventionnellement utilisé est très conducteur et de grande surface, mais se corrode dans les conditions de fonctionnement de la pile, conduisant à l'agrégation des nanoparticules de catalyseur et à leur détachement jusqu'à l'effondrement de la structure de l'électrode poreuse avec perte de la performance globale. Une approche possible pour éviter cette dégradation est le remplacement du carbone par d'autres matériaux plus stables. Parmi ces derniers, les oxydes métalliques sont non seulement plus résistants à la corrosion, mais ils favorisent aussi l'électrocatalyse grâce à des interactions synergétiques avec le catalyseur métallique [14-16].

L'oxyde d'étain SnO₂ dopé par des hétéroatomes (Nb, Sb) constitue un candidat possible pour le remplacement du carbone. Le dopage a permis d'une part d'augmenter la conductivité électrique du matériau, d'autre part d'engendrer une morphologie originale « fibre-dans-tubes », qui accroît davantage la surface spécifique ainsi que l'accessibilité et la dispersion du catalyseur métallique (figure 4a) [17]. Après un dépôt de nanoparticules de platine, ces matériaux (Pt/10 %_{atomique} Sb-SnO₂) ont présenté non seulement une activité électrocatalytique similaire à celle du platine sur carbone (Pt/C) conventionnel, mais aussi une stabilité accrue. Les tests comparatifs en assemblage membrane-électrode (AME) avec Pt/C et Pt/Sb-SnO₂ à la cathode ont confirmé ces résultats, montrant une stabilité supérieure (avec des performances similaires avant et après 10 000 cycles jusqu'à 1,4 V) (figure 4b), démontrant ainsi la validité de l'approche. Le défi est maintenant de

réaliser des électrodes autosupportées avec ces matériaux pour un dépôt direct de la couche catalytique à porosité contrôlée dans les assemblages.

Synthèse et dépôt d'électrocatalyseurs métalliques

L'une des alternatives les plus prometteuses aux systèmes conventionnels Pt/C est le dépôt de films minces de platine sur des supports à rapport d'aspect élevé⁽¹⁾, comme dans l'approche « films minces nanostructurés » (« nanostructured thin films », NSTF) développée par 3M [18]. Les NSTF sont dix fois plus actifs que Pt/C car leur morphologie conforme et continue minimise le platine non utilisé, augmentant ainsi l'activité spécifique vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène. De plus, la couche métallique a un effet protecteur sur le support, conduisant à une durabilité accrue des électrodes. Plusieurs techniques ont été utilisées pour préparer des films de platine, la difficulté étant d'éviter le mécanisme de croissance tridimensionnelle favorisé pour ce métal. Avec cet objectif, nous avons développé une méthode électrochimique [19] pour déposer des couches conformes sur des supports de grand rapport d'aspect telles que les nanofibres de carbone préparées par électrofilage⁽²⁾. Ces dernières forment un réseau autosupporté, qui peut être utilisé directement comme électrode dans un AME. De plus, nous avons également pu modifier la porosité et la densité de ces fibres en faisant croître des nanotubes de carbone sur leur surface (figure 5a) pour obtenir des électrodes à porosité hiérarchique et contrôlée dans toute l'épaisseur de l'électrode [20]. Après le dépôt électrochimique, les fibres de carbone sont recouvertes d'un film de platine de moins de 1 nm d'épaisseur. La réponse électrochimique de ce matériau vis-à-vis de la réduction de l'oxygène est présentée sur la figure 5b.

Ces électrodes autosupportées présentent une activité et une surface active de platine très élevée en raison de sa morphologie bidimensionnelle, ainsi qu'une stabilité aux cycles électrochimiques supérieure à celle des catalyseurs Pt/C conventionnels. Néanmoins, une optimisation de ces électrodes est nécessaire et concernera le dépôt de platine et de ses alliages sur des supports non carbonés, ainsi que le contrôle de la morphologie conforme et de l'épaisseur du film. L'objectif final sera l'adaptation des couches catalytiques autosupportées à architecture contrôlée dans des assemblages membrane-électrode de nouvelle génération.

Une clé : l'optimisation de la nanostructuration

Les stratégies adoptées pour lever les verrous technologiques qui freinent l'introduction à large échelle des piles

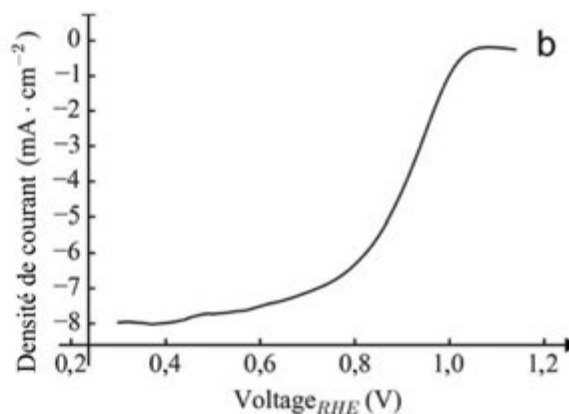
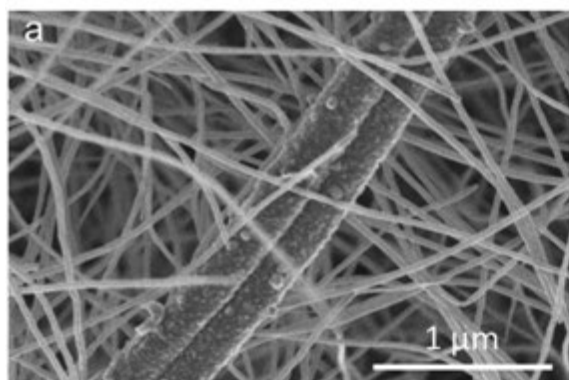


Figure 5 - Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une électrode autosupportée à base de fibres de carbone densifiées par des nanotubes de carbone à leur surface (a) et courbe de polarisation de réduction de l'oxygène sur une électrode autosupportée recouverte d'un film de Pt (b) (images de G. Ercolano et F. Farina, DR). Le voltage est indiqué par rapport à l'électrode réversible à hydrogène (RHE).

à combustible à membrane échangeuse de protons concernant en particulier le développement de matériaux de cœur de pile plus actifs et durables. Cet article décrit une approche intégrée de nanostructuration des composantes de l'assemblage membrane-électrode développée au sein de notre équipe, basée sur la conception et la préparation de matériaux à base de nanofibres pour les membranes et les électrodes. Cette approche permet le contrôle de la morphologie et de la composition des différentes « briques » pour construire des architectures hiérarchiques. La problématique principale qui a émergé dans ces systèmes est la gestion de l'interface spécifique et de l'hétérogénéité engendrées par la présence de nanofibres lors de l'assemblage des différents constituants. L'étude et le contrôle de toutes les interfaces ainsi générées auront des répercussions sur les transports de protons, d'électrons et de gaz, qui sont à la base des performances et de la stabilité recherchées. Cette compréhension fondamentale rendra possible l'optimisation de l'association de matériaux polymères et inorganiques dans un assemblage membrane-électrode de nouvelle génération (figure 1b). La possibilité de mise à l'échelle de la production des nanofibres de façon efficace et peu coûteuse pourra de plus faciliter le développement industriel de ces nouveaux matériaux composites et des études dans cette direction sont déjà en cours. Dans une plus large perspective, l'ouverture à d'autres méthodes de nanostructuration et leur combinaison avec les techniques de dépôt déjà utilisées donneront accès à de nouvelles classes de matériaux encore plus efficaces.

L'auteure remercie chaleureusement toutes les personnes impliquées dans ces travaux de recherche, collègues et étudiants du laboratoire AIME de l'ICGM. L'avancement de ces travaux a également été possible grâce au soutien financier obtenu aux niveaux national et européen, en particulier de l'ERC Starting Grant (FP/2007-2013) n. 306682 (projet SPINAM).

(1) Le rapport d'aspect, aussi dit facteur de forme, indique le rapport entre hauteur et largeur d'un objet.

(2) L'électrofilage, ou « electrospinning », est une technique qui permet de préparer des fibres de matériaux polymères (mais également inorganiques ou hybrides) dont le diamètre varie de quelques nanomètres à quelques microns. Le principe se base sur l'éjection d'une solution de polymère en présence d'un champ électrique, ce qui étire le jet et forme un filament solide continu sur un support. On forme ainsi un réseau de fibres.

[1] Borup R. *et al.*, Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, p. 3904.

[2] Cavaliere S., Subianto S., Savych I., Jones D.J., Rozière J., Electrospinning: designed architectures for energy conversion and storage devices, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, p. 4761.

[3] Subianto S. *et al.*, in *Electrospinning for Advanced Energy and Environmental Applications*, S. Cavaliere (ed.), CRC Press, **2015**, p. 29-59.

[4] Kreuer K.D., Portale G., A critical revision of the nano-morphology of proton conducting ionomers and polyelectrolytes for fuel cell applications, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, p. 5390.

[5] Zatoń M., Rozière J., Jones D., Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review, *Sustain. Energy Fuels*, **2017**, 1, p. 409.

[6] Sood R., Cavaliere S., Jones D.J., Rozière J., Electrospun nanofiber composite polymer electrolyte fuel cell and electrolysis membranes, *Nano Energy*, **2016**, 26, p. 729.

[7] Choi J., Lee K.M.K., Wycisk R., Pintauro P.N., Mather P.T., Nanofiber network ion-exchange membranes, *Macromolecules*, **2008**, 41, p. 4569.

[8] Sood R. *et al.*, 1,2,3-Triazole-functionalized polysulfone synthesis through microwave-assisted copper-catalyzed click chemistry: a highly proton conducting high temperature membrane, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, p. 16897.

[9] Jones D., Rozière J., Cavaliere S., Subianto S., Burton S., brevet WO2016020668A1, **2016**.

[10] Boaretti C. *et al.*, Mechanically stable nanofibrous sPEEK/Aquivion® composite membranes for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, **2018**, 545, p. 66.

[11] Subianto S. *et al.*, Reactive coaxial electrospinning of ZrP/ZrO₂ nanofibres, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, p. 13359.

[12] Gasteiger H.A., Panels J.E., Yan S.G., Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, *J. Power Sources*, **2004**, 127, p. 162.

[13] Ercolano G., Cavaliere S., Rozière J., Jones D.J., Recent developments in electrocatalyst design thriving noble metals in fuel cells, *Curr. Opin. Electrochem.*, **2018**, 9, p. 271.

[14] Shao Y., Liu J., Wang Y., Lin Y., Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, p. 46.

[15] Marichy C. *et al.*, ALD SnO₂ protective decoration enhances the durability of a Pt based electrocatalyst, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, p. 969.

[16] Jiménez-Morales I., Cavaliere S., Jones D., Rozière J., Strong metal-support interaction improves activity and stability of Pt electrocatalysts on doped metal oxides, *PhysChemChemPhys*, **2018**, 20, p. 8765.

[17] Cavaliere S. *et al.*, Highly stable PEMFC electrodes based on electrospun antimony-doped SnO₂, *ChemElectroChem*, **2015**, 2, p. 1966.

[18] Debe M.K., Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, **2012**, 486, p. 43.

[19] Ercolano G., Farina F., Cavaliere S., Jones D.J., Rozière J., Towards ultrathin Pt films on nanofibres by surface-limited electrodeposition for electrocatalytic applications, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, p. 3974.

[20] Ercolano G., Farina F., Cavaliere S., Jones D.J., Rozière J., Multilayer hierarchical nanofibrillar electrodes with tunable lacunarity with 2D like Pt deposits for PEMFC, *ECS Trans.*, **2017**, 80, p. 757.

Sara CAVALIERE,

maître de conférences à l'Université de Montpellier*, membre junior de l'Institut Universitaire de France 2017-2022.

Elle a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2017.



*Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR CNRS 5253, Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Énergie, Université de Montpellier, F-34095 Montpellier Cedex 5. Courriel : sara.cavaliere@umontpellier.fr

Recommandations aux auteurs

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

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

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

I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

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

- Le titre de votre article devra être clair, « accrocheur », et pas trop long. Il pourra faire l'objet d'une discussion avec la Rédaction, qui décidera du titre définitif.
- Les articles doivent être rédigés en français (exceptionnellement en anglais, après accord de la Rédaction) et être relativement brefs (10-15 pages en times 12 et en double interligne, soit 4 à 6 pages de la revue imprimée). Pour un article de longueur « standard » (4 à 6 pages), on peut compter environ 5 600 caractères (espaces compris) par page imprimée de la revue (incluant titres, résumés, légendes des figures, références...), auxquels il faut soustraire le nombre de caractères évalué pour chaque figure. Pour un court article (2-3 pages), compter environ 5 200 caractères par page imprimée.
- Le texte devra éviter toute rédaction ésotérique ; il est indispensable par exemple d'expliquer les sigles ou abréviations. Si nécessaire, prévoir un glossaire ou des encadrés explicatifs pour les termes ou expressions techniques. Certains compléments pourront être publiés sous forme d'annexes sur le site Internet de la revue.
- Dans le cas de collaborations, les citer une seule fois. Si contrat avec l'industrie, éviter les formules « à couverture confidentielle » (et donc ne rien citer).
- Pour faciliter la lecture de votre article, prévoir des paragraphes, introduits par des titres (voire des sous-titres). « Introduction », « Conclusion » sont à bannir ; les remplacer plutôt par des termes plus accrocheurs.

Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Pour chaque auteur : nom, prénom, fonction (professeur, directeur de recherche...), institution de rattachement, courriel. Préciser l'auteur correspondant.
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en

anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur Internet, doit faciliter la recherche (ce n'est pas l'introduction) ; il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégageant ses points essentiels. Éviter toute personnalisation (« je », « nos travaux », « notre laboratoire »...).

- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures...). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, elles doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format jpg, power point, gif... en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Éviter les termes anglais y figurant (les traduire si possible). Les illustrations devront être adaptées au mieux au format de la revue (une colonne : 9 cm ; deux colonnes : 18,5 cm).
- Des encadrés sont les bienvenus pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier.



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

Notes et références

Limiter la bibliographie à une vingtaine de références les plus représentatives.

Les références doivent **être numérotées par ordre d'apparition dans le manuscrit** [numéros entre crochets] et regroupées à la fin du manuscrit en **respectant le standard** suivant :

[1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom) *et al.* (si le nombre d'auteurs dépasse cinq), La chimie est belle (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (abréviation usuelle de la revue en italique), **2011** (année en gras), 3 (volume en ital), p. 5 (1^{re} page de l'article).

[2] Martin J., *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), R. Dupont, J. Durant (éditeurs), Springer (édition), **2011**, p. 56-71 (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie de l'ouvrage).

[3] Costa M., *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.

[4] www.lactualitechimique.org (éventuellement date de consultation).

[5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785 (numéro officiel du brevet), **1999**.

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



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

II – Envoi des manuscrits

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

III – Publication

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

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

Espionner les cellules avec des hybrides chémogénétiques

Résumé Les cellules et les organismes sont des machines complexes régulées par un ensemble d'événements dynamiques étroitement orchestrés dans l'espace et le temps. Notre compréhension de leur fonctionnement interne est intimement liée à notre capacité à observer comment leurs constituants s'organisent et interagissent. La microscopie optique permet d'observer le vivant à l'échelle submicrométrique. Le développement de marqueurs fluorescents performants rend possible de suivre de nos jours la dynamique des biomolécules avec une résolution spatio-temporelle sans précédent. Cet article présente comment la chimie et la biologie peuvent s'allier pour développer des marqueurs de nouvelle génération qui repoussent les limites de l'imagerie biologique.

Mots-clés Chémobiologie, fluorescence, bioimagerie, marqueurs fluorogéniques.

Abstract Spying on cells with chemical-genetic hybrids

Cells and organisms are complex machines regulated by a set of dynamic events orchestrated in space and time. Our understanding of their inner workings is intimately linked to our ability to observe how their constituents organize and interact. Optical microscopy allows to observe living systems at submicrometric scale. The development of high-performance fluorescent markers makes possible nowadays to monitor the dynamics of biomolecules with an unprecedented spatial and temporal resolution. This article presents how chemistry and biology can team up to develop next-generation markers that push the boundaries of biological imaging.

Keywords Chemical biology, fluorescence, bioimaging, fluorogenic markers.

Voir ne suffit pas, il faut observer et suivre

Nous analysons la plupart des informations du monde qui nous entoure grâce à nos yeux. Cette perception directe de phénomènes trouve un prolongement naturel dans le domaine des sciences expérimentales. Au cœur de la pratique scientifique et de la construction de la connaissance, l'observation permet de découvrir de nouveaux phénomènes, de valider ou d'invalidier une théorie. L'invention d'instruments d'observation comme le télescope ou le microscope a révolutionné notre façon de voir le monde, nous permettant d'accéder à des éléments invisibles à l'œil nu. La microscopie optique nous permet par exemple de voir une cellule en activité, d'observer sa croissance, ses mouvements. Voir l'infiniment petit est cependant insuffisant pour comprendre des processus biologiques spécifiques tels que l'expression des gènes, la signalisation cellulaire ou l'activation des neurones. Comprendre de tels processus nécessite de voir également les acteurs impliqués – les molécules, les ions – et d'observer comment ils s'organisent et interagissent ensemble au sein des cellules et des tissus. Cette tâche n'est cependant pas simple : une cellule contient plusieurs millions de composés, certains de compositions chimiques similaires (par exemple les protéines ou les acides nucléiques), ce qui complique l'observation d'une molécule donnée. Ce défi analytique est de plus accentué par le fait que la plupart des composés biologiques sont présents à des concentrations physiologiques faibles (nM, μ M).

Pour suivre une cible à distance, on emploie souvent un dispositif externe capable d'émettre un signal ; on peut citer comme exemples les traceurs GPS, qui utilisent des ondes radio pour suivre les animaux migrateurs, ou les balises Argos, qui utilisent des ondes acoustiques pour la surveillance environnementale. Les biologistes se servent d'une stratégie similaire pour suivre une molécule donnée au sein d'une cellule ou d'un organisme. Ils couplent leur molécule cible à un marqueur fluorescent, qui joue le rôle de « traceur » ou « sonde

moléculaire » ; le signal de fluorescence donne alors une information sur la distribution de la molécule, sa quantité et sa localisation. La fluorescence, c'est-à-dire l'émission de lumière par une substance ayant absorbé de la lumière, est l'un des phénomènes physiques les plus utilisés en imagerie biologique. Le succès de la fluorescence comme observable en biologie vient de la haute sensibilité de la microscopie de fluorescence et des techniques fluorimétriques. De plus, la fluorescence est un phénomène rare dans le vivant : très peu de molécules y sont fluorescentes, facilitant la détection sélective de marqueurs fluorescents. La microscopie de fluorescence est devenue incontournable en biologie, que cela soit pour étudier des questions majeures en immunologie ou en biologie du cancer, ou pour comprendre le développement d'un embryon ou le fonctionnement du cerveau.

Le succès de l'imagerie par fluorescence s'explique aussi par le développement de méthodes capables de rendre fluorescents les tissus, les cellules, les organites et les molécules de manière sélective [1]. La révolution dans ce domaine a été sans conteste la découverte et le développement de la protéine fluorescente verte GFP (de l'anglais « green fluorescent protein ») [2]. Issue de la méduse bioluminescente *Aequorea victoria*, cette protéine intrinsèquement fluorescente émet une lumière verte lorsqu'elle est excitée avec une lumière bleue. Les techniques de biologie moléculaire modernes permettent de recombiner le gène de la GFP avec un gène d'intérêt. Ce gène dit « de fusion » code pour une protéine artificielle portant maintenant un domaine GFP fluorescent (*figure 1*). L'encodage génétique assure une spécificité de marquage absolue : seule la protéine fusionnée à GFP fluoresce. Il existe de nos jours des protéines fluorescentes bleues, cyan, vertes, jaunes, orange et rouges, permettant de marquer plusieurs cibles dans un même échantillon et de les distinguer grâce à leurs propriétés spectrales distinctes [3]. Essentielles pour le développement de l'imagerie multi-couleur, ces protéines fluorescentes ont également permis le développement de biosenseurs capables de mesurer la concentration d'analytes

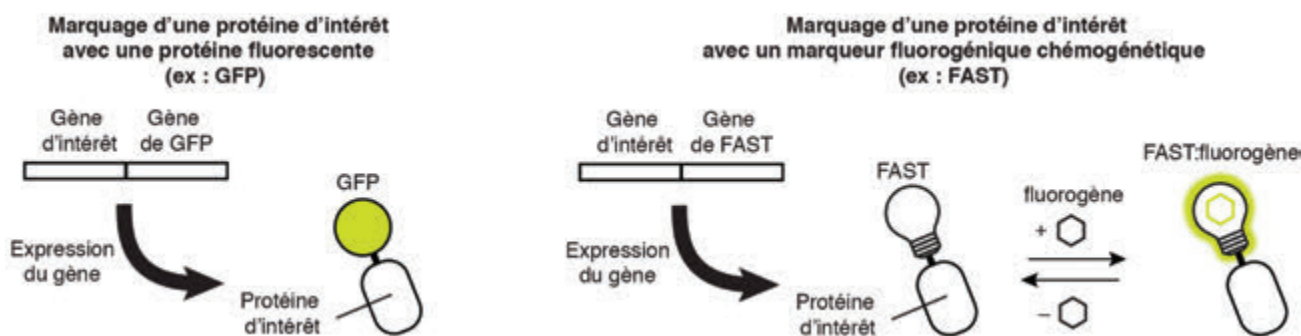


Figure 1 - Les protéines cellulaires sont classiquement visualisées par fusion à une protéine fluorescente. Une approche alternative récemment développée consiste à fusionner génétiquement la protéine d'intérêt à un protéique capable d'activer la fluorescence d'un fluorogène synthétique exogène.

intracellulaires ou l'activité d'enzymes impliquées dans la signalisation cellulaire [4]. L'importance des protéines fluorescentes pour les sciences de la vie a été reconnue par l'attribution du prix Nobel de chimie 2008 à Osamu Shimomura, Martin Chalfie et Roger Tsien pour la découverte et le développement de la protéine fluorescente verte GFP.

Le succès des protéines fluorescentes et leur très large utilisation ont cependant mis en évidence certaines de leurs limites. Ces protéines sont par exemple faiblement fluorescentes dans un environnement pauvre en dioxygène ; la maturation de leur chromophore, qui implique la cyclisation, la déshydratation et l'oxydation d'un triplet d'acides aminés (Ser-Tyr-Gly en position 65-67 dans la GFP), dépend strictement de la présence de dioxygène comme cofacteur pour l'étape d'oxydation. Cette dépendance stricte empêche l'utilisation des protéines fluorescentes dans des conditions anaérobiques. Une autre restriction est liée à la maturation lente de leur chromophore : les protéines fluorescentes acquièrent leur fluorescence plusieurs dizaines de minutes (voire plusieurs heures) après leur synthèse et repliement, ce qui empêche, par exemple, de suivre par fluorescence la synthèse d'une protéine en temps réel. Leur taille (25-30 kDa) et leur tendance naturelle à oligomériser conduisent également dans certains cas à des protéines de fusion dysfonctionnelles. Enfin, certaines protéines fluorescentes présentent des propriétés photophysiques/photochimiques complexes qui compliquent l'interprétation quantitative de certaines expériences.

Un tag chémogénétique comme espion alternatif

L'importance croissante de l'imagerie en biologie a motivé ces dernières années les chimistes et les biologistes à considérer l'utilisation de sondes moléculaires synthétiques pour l'imagerie cellulaire et *in vivo*. La diversité moléculaire offerte par la chimie moderne permet d'envisager de nouvelles façons d'interroger les systèmes biologiques de manière quantitative et contrôlée. Étant donné le nombre de protéines différentes dans une cellule, marquer sélectivement une protéine donnée avec un fluorophore synthétique reste cependant difficile et non trivial. Les méthodes de marquage sélectif reposent sur une approche hybride « chémogénétique » : un domaine peptidique ou protéique, appelé « tag », est fusionné génétiquement à une protéine d'intérêt et joue le rôle de point d'ancrage pour accrocher une sonde fluorescente synthétique [5-6]. Dans ce cas, la sélectivité résulte de l'encodage génétique du tag et de la spécificité unique avec laquelle une protéine reconnaît un ligand. Une paire « tag-chromophore » idéale comprend un tag fonctionnel dans divers compartiments cellulaires et un chromophore bioorthogonal. Un

moyen d'éviter tout signal de fluorescence aspécifique est d'utiliser des chromophores qui ne fluorescent que lorsqu'ils sont associés à leur tag complémentaire (figure 1) [7-9]. De tels chromophores fluorogéniques (appelés aussi fluorogènes) permettent d'obtenir un bon contraste, même lorsqu'ils sont présents en excès.

Ce principe générique nous a récemment permis de développer une méthode de marquage alternative à l'utilisation des protéines fluorescentes classiques. Cette méthode repose sur l'utilisation d'un petit tag protéique monomère de 14 kDa, appelé FAST (« Fluorescence-Activating and absorption-Shifting Tag »), qui s'associe sélectivement à des fluorogènes dérivés du 4-hydroxybenzylidène rhodanine (HBR) (figure 2A) [10]. La fluorogénicité des analogues de HBR provient de leur structure « push-pull » composée d'un phénol donneur d'électrons conjugué à un hétérocycle rhodanine électroattracteur. En solution, ces fluorogènes ne fluorescent pas ; ils dissipent l'énergie lumineuse de manière non radiative par rotation interne ou isomérisation *cis-trans*. L'immobilisation du fluorogène lors de l'association avec FAST augmente le rendement quantique de la fluorescence par ralentissement de ces processus non radiatifs (figure 2B). Lors de l'association, le fluorogène subit également un déplacement vers le rouge de sa bande d'absorption liée à la déprotonation du phénol (figure 2B). Comme le fluorogène libre n'absorbe pas (ou très peu) à la longueur d'onde d'excitation du complexe FAST:fluorogène, ce déplacement spectral exalte la réponse fluorogénique.

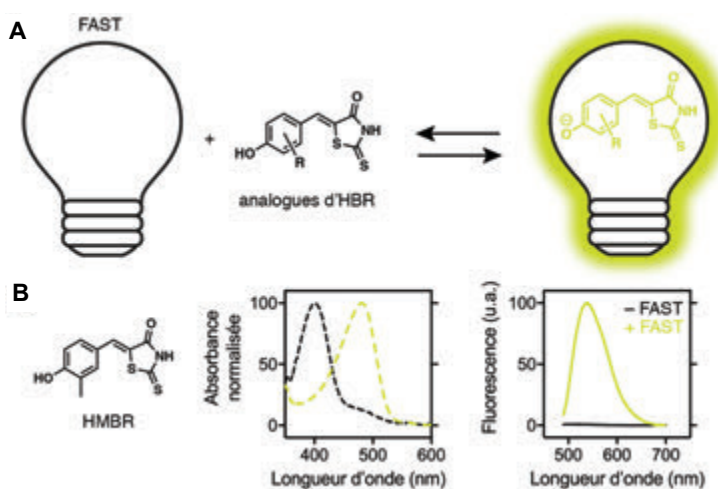


Figure 2 - FAST : un hybride chémogénétique pour l'imagerie biologique. (A) FAST s'associe sélectivement à des fluorogènes dérivés du 4-hydroxybenzylidène rhodanine (HBR) et active leur fluorescence. (B) Spectres d'absorption et d'émission du 4-hydroxy-3-méthylbenzylidène rhodanine (HMBR) en absence (noir) et en présence (vert) de FAST.

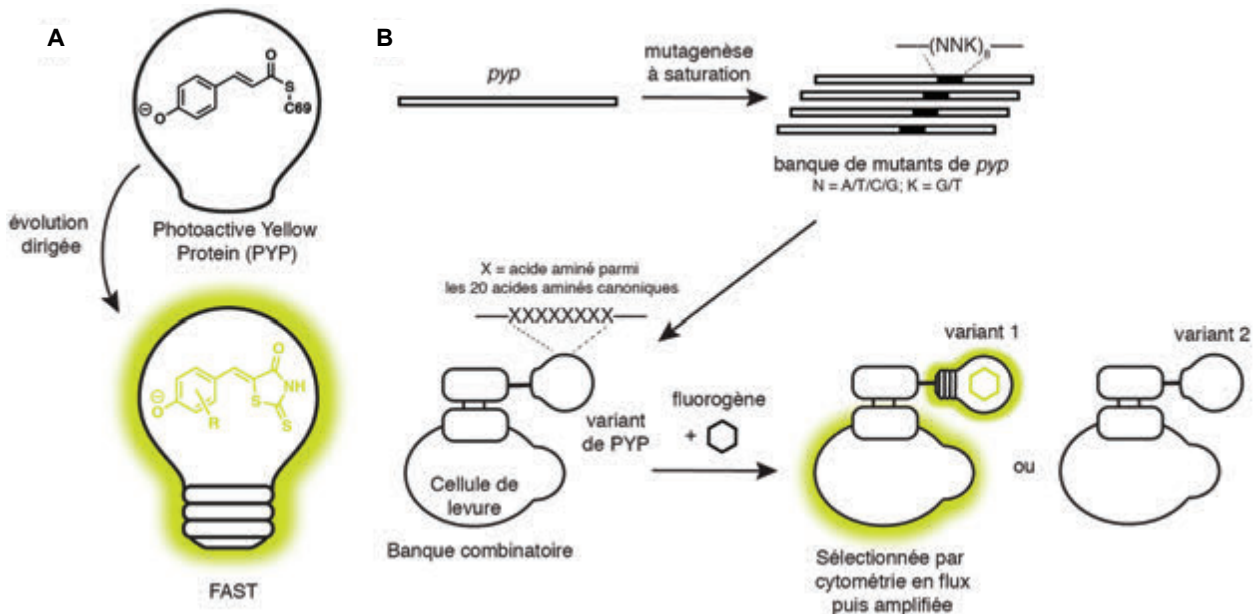


Figure 3 - (A) FAST est un variant de la protéine PYP (« photoactive yellow protein ») obtenu par évolution dirigée. (B) Des variants de PYP sont exprimés à la surface de cellules de levure. Chaque cellule de la banque exprime un variant unique (10 000 à 100 000 copies par cellule). La diversité de la banque est typiquement de l'ordre de dix à cent millions de clones différents. Les cellules fluorescentes en présence du fluorogène sont triées par cytométrie en flux, puis amplifiées. Des cycles itératifs de tri et d'amplification permettent d'enrichir la population en cellules exprimant des variants d'intérêt. Le séquençage de l'ADN de ces cellules permet ensuite d'obtenir la séquence des variants sélectionnés.

Pour développer FAST, nous avons recherché une protéine capable de s'associer de manière sélective avec des analogues de HBR. FAST est dérivé de la protéine photoactive jaune (PYP, « photoactive yellow protein »), un photorécepteur naturel présent chez *Halorhodospira halophila*, une bactérie anaérobie, halophile et phototrophe vivant dans des milieux hypersalins (figure 3A) [11]. Ce photorécepteur réagit à la lumière bleue grâce à la présence d'une molécule d'acide para-hydroxycinnamique attachée au résidu cystéine 69 via une liaison covalente thioester (figure 3A) [12-13]. L'acide para-hydroxycinnamique possède une structure moléculaire proche de celle de HBR et ses analogues. Afin que PYP interagisse spécifiquement avec les analogues de HBR, nous avons modifié sa séquence/structure par évolution dirigée (figure 3A). L'évolution dirigée est une technique d'ingénierie des protéines qui consiste à tester un grand nombre de variations pour identifier une protéine ayant une nouvelle fonction. De manière analogue à un processus d'évolution darwinien, cette méthode utilise des étapes de diversification, de sélection et d'amplification pour faire émerger une nouvelle fonction. Dans notre cas, la fonction souhaitée était la reconnaissance d'analogues de HBR et l'activation de leur fluorescence. FAST a été isolé dans une banque de plusieurs dizaines de millions de variants de l'apo-PYP^{C69G} générée par mutagenèse à saturation [10] : une banque de cellules, chacune synthétisant un variant différent, a été triée par cytométrie en flux pour identifier les cellules les plus fluorescentes en présence du fluorogène (figure 3B). La cytométrie en flux permet d'analyser la fluorescence de plus de 50 000 cellules individuelles par seconde, et ainsi de trier plusieurs centaines de millions de cellules par jour. Les cellules les plus fluorescentes ont été amplifiées sélectivement par des cycles itératifs de sélection et d'amplification. Le séquençage de leur ADN a permis *in fine* d'obtenir la séquence/identité des variants sélectionnés. Au final, FAST a été généré par introduction de neuf mutations.

Nous avons pu montrer que FAST et ses fusions étaient fonctionnels dans différents types de cellules (bactéries, levures,

cellules de mammifères) (figure 4A-C) et dans diverses localisations subcellulaires (figure 4D-G) [10]. En cellules, quelques secondes d'incubation avec le fluorogène suffisent pour obtenir un marquage total. La facilité avec laquelle les analogues

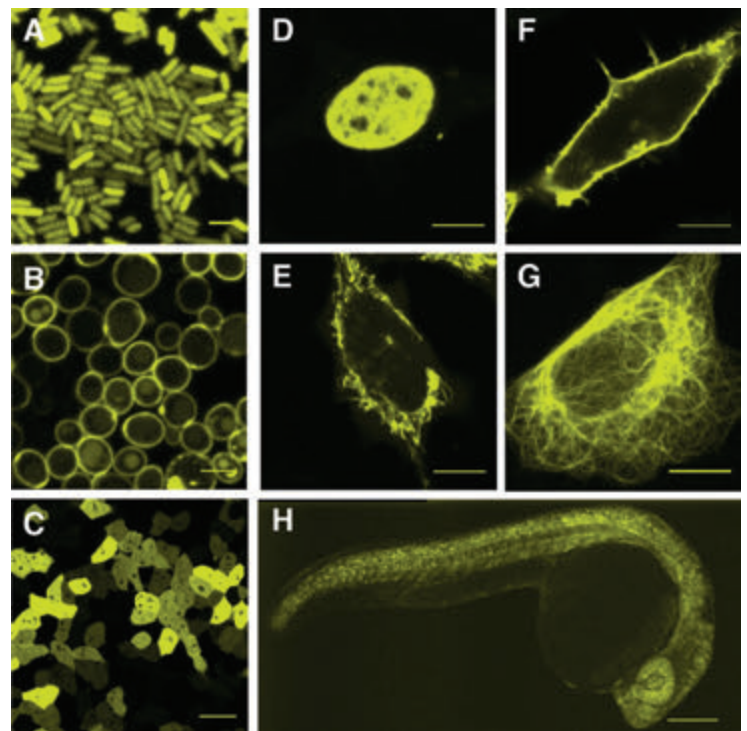


Figure 4 - FAST en action : (A) bactéries *E. coli* exprimant FAST dans le cytoplasme (barre d'échelle : 2 μ m) ; (B) levures *S. cerevisiae* exprimant FAST fusionné à la protéine de surface Aga2p (barre d'échelle : 5 μ m) ; (C) cellules HEK293T exprimant FAST dans le cytoplasme (barre d'échelle : 35 μ m) ; (D) cellule HeLa exprimant FAST fusionné à l'histone H2B, une protéine nucléaire (barre d'échelle : 10 μ m) ; (E) cellule HeLa exprimant FAST fusionné à une séquence d'adressage mitochondriale (barre d'échelle : 10 μ m) ; (F) cellule HeLa exprimant FAST fusionné à une séquence d'adressage membranaire (barre d'échelle : 10 μ m) ; (G) cellule HeLa exprimant FAST fusionné à l'ensconsine, une protéine interagissant avec les microtubules (barre d'échelle : 10 μ m) ; (H) embryon de poisson zèbre âgé d'un jour exprimant FAST (barre d'échelle : 200 μ m). Les images A, B, D, E, F, G et H sont adaptées de [10].

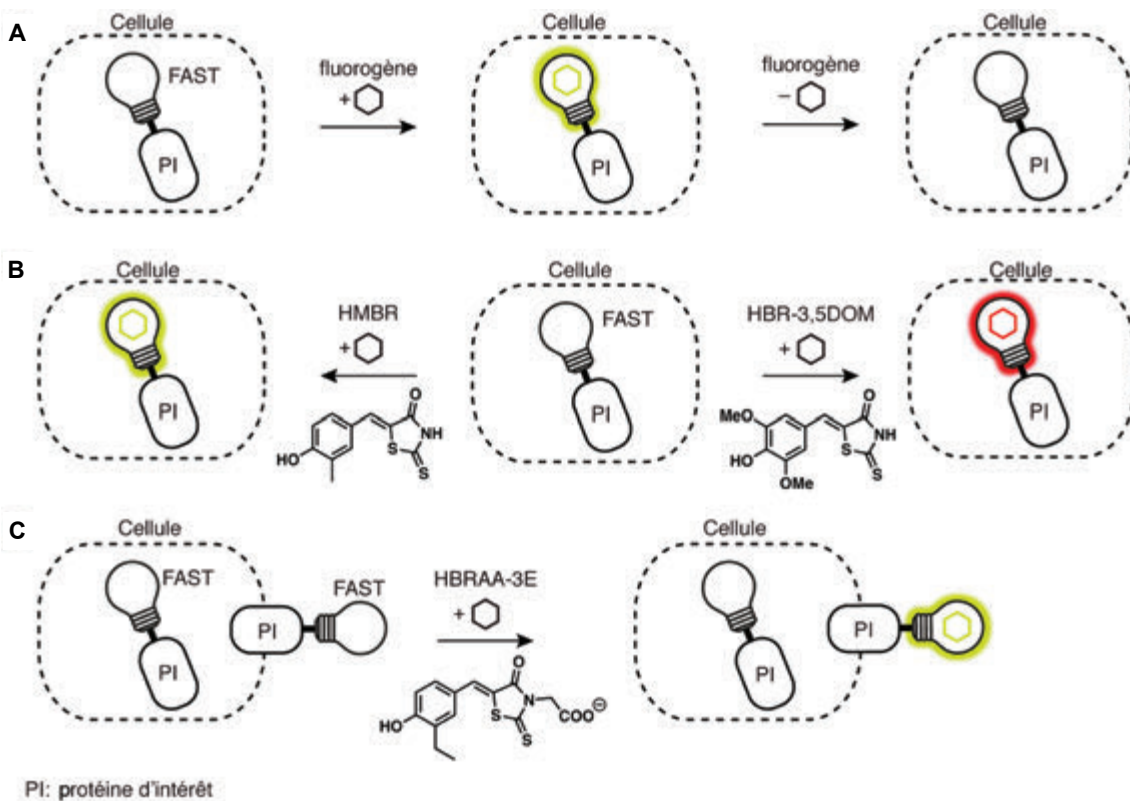


Figure 5 - FAST : une palette de possibilités pour le marquage à la demande. (A) FAST peut être activé à la demande. L'ajout du fluorogène allume la fluorescence instantanément. L'interaction FAST:fluorogène étant non covalente et réversible, un simple lavage des cellules élimine le fluorogène et permet d'éteindre la fluorescence. (B) La couleur de la fluorescence du complexe FAST:fluorogène est modulable du vert-jaune au orange-rouge en changeant la structure moléculaire du fluorogène, permettant de changer la couleur de FAST à la demande. (C) Des analogues de HBR portant sur la tête rhodanine un groupe carboxyméthyle chargé négativement à pH physiologique présentent une capacité réduite à traverser la membrane plasmique, permettant de marquer sélectivement des protéines de surface fusionnées à FAST sans marquer les protéines intracellulaires.

traversent les membranes cellulaires assure un marquage rapide et efficace dans des organismes multicellulaires complexes tels que l'embryon de poisson zèbre (figure 4H).

FAST présente plusieurs avantages par rapport aux protéines fluorescentes. C'est une protéine monomère de seulement 14 kDa, c'est-à-dire deux fois plus petite que les protéines fluorescentes classiques, permettant de réduire les risques de fusions dysfonctionnelles. Comme de plus l'association avec le fluorogène est très rapide, en présence du fluorogène, FAST fluoresce dès qu'il est replié, permettant de suivre en temps réel des processus rapides tels que la synthèse protéique. Enfin, comme il ne nécessite pas de dioxygène, FAST fonctionne quel que soit le niveau de dioxygène.

FAST possède de plus des propriétés uniques (figure 5). Comme le fluorogène se fixe de manière non covalente et totalement réversible, le marquage peut être inversé et la fluorescence éteinte en quelques secondes avec un simple lavage des cellules (figure 5A). FAST agit ainsi comme une ampoule qui peut être allumée ou éteinte à volonté par ajout ou retrait du fluorogène.

Le marquage fluorogénique n'a pas dit son dernier mot

La nature modulaire de FAST permet de plus d'utiliser la puissance de la chimie moderne pour modifier ses propriétés par ingénierie du fluorogène. Dans sa version originale, FAST émet une lumière vert-jaune. Récemment, nous avons étendu sa couleur d'émission à l'orange-rouge en modifiant la structure des analogues de HBR utilisés (figure 5B) [14]. La couleur de FAST peut ainsi être adaptée aux contraintes spectrales

de l'expérience par un simple changement de fluorogène (figure 5B). Cette propriété sans précédent offre une polyvalence expérimentale inexistante avec les protéines fluorescentes classiques.

La possibilité de moduler les propriétés de FAST par ingénierie moléculaire nous a également permis de concevoir des fluorogènes incapables de traverser la membrane plasmique, permettant le marquage sélectif des protéines résidentes à la membrane plasmique. Des analogues de HBR portant sur la tête rhodanine un groupe carboxyméthyle chargé négativement à pH physiologique présentent une capacité réduite à traverser la membrane plasmique, permettant de marquer sélectivement des protéines de surface fusionnées à FAST sans marquer les protéines intracellulaires (figure 5C) [15]. Cette propriété permet de localiser une protéine membranaire par une simple mesure de fluorescence, sans microscopie ni analyse d'image. Cette approche ouvre des perspectives uniques pour l'étude de la sécrétion, le transport et le recyclage des protéines membranaires, ainsi que pour le développement de nouvelles méthodes de criblage de molécules thérapeutiques capables de réparer un trafic défectueux.

La biologie moderne nécessite des sondes et des technologies de plus en plus avancées pour répondre à la complexité croissante des questions étudiées. Le marquage fluorogénique est un concept général et prometteur pour observer les molécules du vivant avec un contraste élevé. L'ajout d'une molécule exogène synthétique permet un contrôle spatio-temporel sans précédent, avec des perspectives prometteuses pour des applications à la demande. FAST présente des caractéristiques uniques – protéine monomère de petite taille ; fluorescence instantanée, indépendante de l'oxygène et

réversible ; propriétés spectrales accordables – qui en font une alternative intéressante aux protéines fluorescentes classiques pour explorer le vivant. De manière générale, les marqueurs fluorogéniques chémogénétiques n'ont pas encore dit leur dernier mot ; d'autres avancées passionnantes et imprévisibles dans les domaines des biosenseurs, de l'imagerie multiplaxée et de l'imagerie haute résolution sont à attendre.

- [1] Dean K.M., Palmer A.E., Advances in fluorescence labeling strategies for dynamic cellular imaging, *Nat. Chem. Biol.*, **2014**, *10*, p. 512.
- [2] Tsien R.Y., The green fluorescent protein, *Annu. Rev. Biochem.*, **1998**, *67*, p. 509.
- [3] Shaner N.C., Steinbach P.A., Tsien R.Y., A guide to choosing fluorescent proteins, *Nat. Meth.*, **2005**, *2*, p. 905.
- [4] Frommer W.B., Davidson M.W., Campbell R.E., Genetically encoded biosensors based on engineered fluorescent proteins, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, p. 2833.
- [5] O'Hare H., Johnsson K., Gautier A., Chemical probes shed light on protein function, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **2007**, *17*, p. 488.
- [6] Hinner M.J., Johnsson K., How to obtain labeled proteins and what to do with them, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2010**, *21*, p. 766.
- [7] Bruchez M.P., Dark dyes-bright complexes: fluorogenic protein labeling, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2015**, *27*, p. 18.
- [8] Jullien L., Gautier A., Fluorogen-based reporters for fluorescence imaging: a review, *Methods Appl. Fluoresc.*, **2015**, *3*, p. 042007.
- [9] Li C., Tebo A.G., Gautier A., Fluorogenic labeling strategies for biological imaging, *Int. J. Mol. Sci.*, **2017**, *18*, p. 1473.
- [10] Plamont M.-A., Billon-Denis E., Maurin S., Gauron C., Pimenta F.M. et al., Small fluorescence-activating and absorption-shifting tag for tunable protein imaging in vivo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, *113*, p. 497.

- [11] Meyer T.E., Kyndt J.A., Memmi S., Moser T., Colón-Acevedo B. et al., The growing family of photoactive yellow proteins and their presumed functional roles, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2012**, *11*, p. 1495.
- [12] Baca M., Borgstahl G.E.O., Boissinot M., Burke P.M., Williams D.R. et al., Complete chemical structure of photoactive yellow protein: novel thioester-linked 4-hydroxycinnamyl chromophore and photocycle chemistry, *Biochemistry*, **1994**, *33*, p. 14369.
- [13] Borgstahl G., Williams D., Getzoff E.D., 1.4 Å Structure of photoactive yellow protein, a cytosolic photoreceptor: unusual fold, active site, and chromophore, *Biochemistry*, **1995**, *34*, p. 6278.
- [14] Li C., Plamont M.-A., Sladitschek H.L., Rodrigues V., Aujard I. et al., Dynamic multicolor protein labeling in living cells, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, p. 5598.
- [15] Li C., Mourton A., Plamont M.-A., Rodrigues V., Aujard I. et al., Fluorogenic probing of membrane protein trafficking, *Bioconj. Chem.*, **2018**, *29*, p. 1823.

Arnaud GAUTIER,

maître de conférences, Laboratoire PASTEUR, Département de chimie, École Normale Supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, F-75005 Paris, membre junior de l'Institut de France 2018-2023.

Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2017.

* arnaud.gautier@ens.fr



Solvants CPG

Précision et Fiabilité à votre Service



■ **Gamme GC-MS**
+ Tests GC-MS spécifiques

■ **Gamme Headspace**
+ Testé en GC-Headspace pour la détermination de ces impuretés organiques volatiles (OVI) selon ICH, USP et la Pharmacopée Européenne
+ Transmission UV élevée

■ **ATRASOL®**, pour la détection de traces d'OVI et d'hydrocarbures
+ Impuretés critiques testées par GC-ECD et GC-FID

■ **PESTIPUR®**, pour l'analyse des résidus de pesticides
+ Impuretés critiques testées par GC-ECD et GC-NPD
+ Test selon la norme NF EN ISO 17993:2002 de la teneur en HAP du dichlorométhane



CARLO ERBA
REAGENTS

Votre partenaire de choix
pour vos **Solvants**

www.carloerbareagents.com



Nanostructured carbon materials for energy storage applications

Abstract Nanostructured carbon and carbon hybrid materials are of great interest in many applications such as energy storage, adsorption and catalysis. The development of eco-friendly, simple and cost-effective processes allowing to control the carbon characteristics are important challenges to achieve in order to design materials with optimal features and improved performances. This article describes green synthesis concepts developed to prepare carbon materials with tuned porosity, structure, functional groups and embedded metallic nanoparticles. By carefully chosen examples, the impact of such carbon characteristics, independently tuned one from each other, on the performances in energy storage devices (supercapacitors, batteries and hydrogen storage) is highlighted *via* novel established correlations.

Keywords Carbon, hybrid carbon, porous carbon, hard carbon, supercapacitor, battery, hydrogen storage.

Résumé **Matériaux carbonés nanostructurés pour des applications dans le stockage de l'énergie**
Les matériaux carbonés et carbonés hybrides nanostructurés font l'objet d'une attention particulière dans de nombreux domaines d'application tels que le stockage de l'énergie, l'adsorption ou la catalyse. Le développement de procédés de synthèse écoresponsables, simples et peu onéreux permettant le contrôle fin des caractéristiques du carbone représente un vrai défi dans l'objectif de concevoir des matériaux présentant des propriétés optimales pour des performances sans cesse améliorées. Cet article décrit des procédés verts développés pour préparer des matériaux carbonés intégrant des nanoparticules et offrant porosité, structure et chimie de surface contrôlées. À travers des exemples soigneusement choisis, l'impact de telles caractéristiques du matériau, ajustées finement et indépendamment les unes des autres, sur les performances dans des dispositifs de stockage de l'énergie (supercondensateurs, batteries et stockage de l'hydrogène) est mis en évidence *via* l'établissement de corrélations inédites.

Mots-clés Carbone, carbone hybride, carbone poreux, carbone dur, supercondensateur, batterie, stockage de l'hydrogène.

Carbon nanostructured materials are versatile and widespread in many fields of applications such as energy storage (batteries, supercapacitors, fuel cells), environmental applications (water and air purification/remediation) and catalysis. In all these applications, the performances are closely related to the material characteristics, hence, particular tuneable carbon features are required. Commercially available carbons lack of control over their properties is the reason why it is important to develop new synthetic pathways affording materials with controlled features. The implementation of sustainable concepts (green and renewable precursors/solvents) along to simpler and less time and energy consuming processes to obtain these materials is of great importance in view of developing more environmentally and cost-effective manufactory. This article will therefore present several achievements obtained in this regard.

Moreover, the article will present an overview on how the carbon material characteristics can be modulated *via* the utilization of these novel developed synthesis routes. The control of carbon porosity, structure and surface functionalities are of prime importance in many applications since they may impact the final performances. To improve the performances of carbon materials and to enlarge their application range, the association with metal-based nanoparticles (NPs) is a new required tendency. In such case, the control of NPs size, composition and location is researched and several ways to achieve this are presented along with some examples.

By carefully chosen examples, we will try to highlight how carbon and carbon hybrid material characteristics influence the performances when they are used as electrodes in supercapacitors, batteries or for hydrogen storage, although we have used these materials as well like absorbents for

liquid/gas molecules, in catalysis or medical applications. Several obtained properties-performances correlations will guideline for better material selection for a particular application. The results of this works may open new doors for the fabrications of sustainable carbon-based materials with optimal features for a broad range of applications.

How to design carbon materials with tuned porosity?

Carbon porosity (the specific surface area, the pore size/geometry and the pore volume) is one of the main important characteristic having a great impact in many applications. The specific surface area may influence the adsorption capacity of a liquid or gas molecule (pollutant molecules from water/air, electrolyte ions in a supercapacitor...) or the irreversible capacity of the first charge/discharge cycle in a battery. On the other hand, the pore size may limit the access of the molecules through the materials, therefore they must have an optimal size in order to allow efficient adsorption process. Usually, carbon materials with various surface area and pore size are commercially available and industrially used for several applications (water cleaning, as gas filters...). However, in such materials the pore size/geometry is random which make the utilisation limited for target applications and also for fundamental studies aiming to understand the correlations between the carbon characteristics and their performances in different applications.

To overcome this lack of porosity control, researchers developed specific synthesis pathways affording the preparation of carbon materials with ordered monodispersed pores, precise geometry and in addition with connectivity

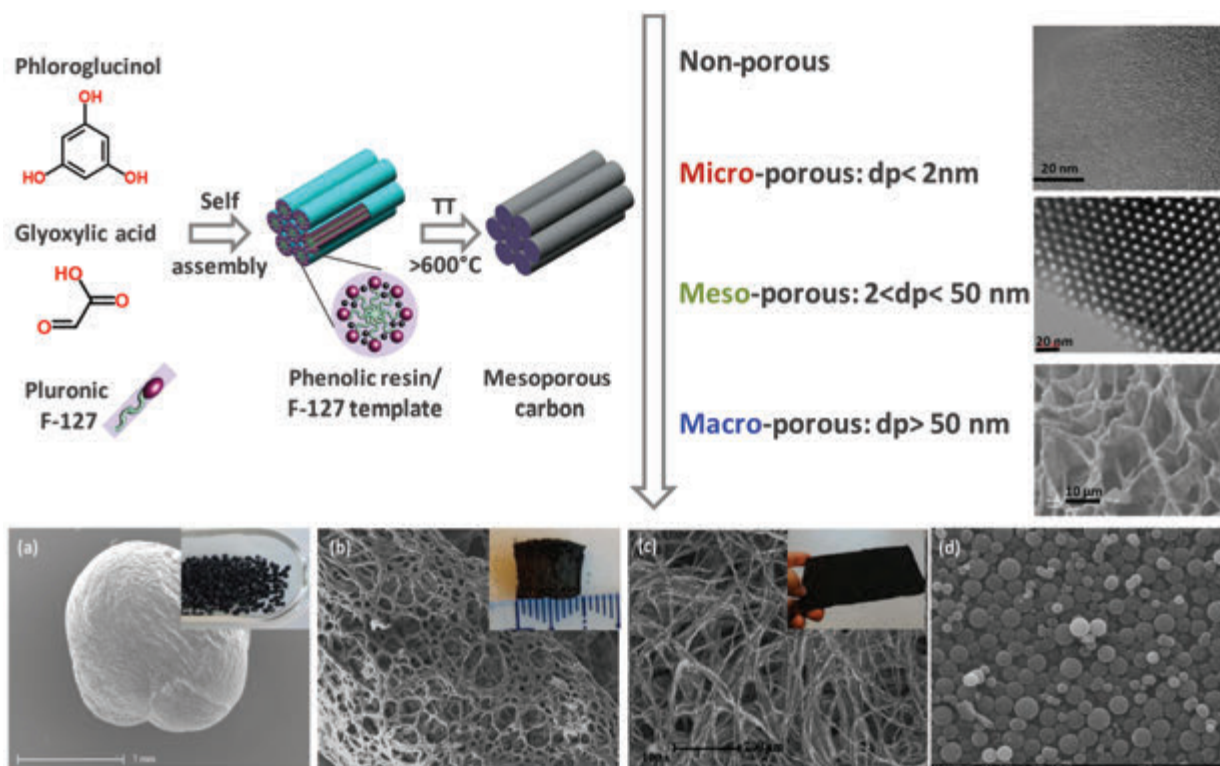


Figure 1 - Left: synthesis schema of a mesoporous carbon by soft-template route using phenolic resin as carbon source and Pluronic-F-127 as template (pore and structure directing agent) [2]. Right: types of carbon materials that can be obtained by using this approach; TEM image of: non-porous carbon obtained in the absence of the template at high temperatures ($> 1100^{\circ}\text{C}$) [4]; microporous carbon obtained by activation process [3]; macroporous carbon obtained by freezing-drying process of the chitosan resin/F-127 assembly [5]. Down: morphologies of carbon materials: (a) carbon beads [5]; (b) carbon monolith; (c) carbon fibre filters [6] and (d) carbon spheres [7].

between the pores *via* channels providing thus fast diffusion, uniform processes inside the pores and convenient nanoreactors for molecule confinement. However, only two synthesis pathways generate such materials with ordered porosity, and the so called "soft-template" route becomes in the recent years more popular than the "hard-template" one due to the reduced synthesis steps, less dangerous chemicals involved and flexibility. A "soft-template" designates a triblock polymer able herein to self-assemble with a phenolic resin in ordered nano-assemblies which by thermal treatment at high temperature ($> 600^{\circ}\text{C}$) decompose to form mesopores in the carbon network derived from the phenolic resin decomposition (*figure 1*). In most of the previous published works (~ 2500) [1], phenol-formaldehyde resins are used as carbon source due to their high ability to self-assemble, high carbon yield and possibility to be shaped in different forms. However, they are highly toxic for humans and environment. In our works, we firstly proposed a green substituent for formaldehyde, i.e. glyoxylic acid extracted from plants [2], which contains beside the aldehyde group a carboxylic group able to catalyse the polymerization reaction between phloroglucinol-glyoxylic acid. In such case, a strong acid/base and a heating step usually required in the case of phenol-formaldehyde system was no longer necessary. The pore size/geometry control can be achieved by changing the ratio between the precursors, i.e. phloroglucinol/glyoxylic acid/Pluronic F-127 (soft-template). Thus, carbon materials with mesopore size between 3 and 14 nm and hexagonal, cubic or worm-like architecture could be obtained (*figure 1* right shows a carbon material with an ordered hexagonal pore arrangement). Other parameters such as the way of casting the precursor solution, the drying temperature or the aging time impacted the porosity of the prepared carbons.

Starting with this pioneer work [2], several approaches have been developed in order to vary the porosity and the morphology of the carbons, and also to reduce the environmental and energy impact of the synthesis routes for large scale preparation purpose. Few examples regarding these aspects will be given in the following part.

For many applications, the development of specific surface area is very important to allow high adsorption capacities. The specific surface area of carbon materials obtained by the soft-template route is ranged from 500 to $700\text{ m}^2/\text{g}$, which need to be improved in order to meet the requirements of practical applications. Activation route at high temperature with gases (CO_2) or chemicals (KOH) is one of the main known route to achieve better surface area, but in such case the consumption of carbon occurs, hence the recovered final carbon amount is low. In our research, we explored cheap alkaline salts (NaCl, KCl, LiCl) which allowed to preserve the carbon yield and in addition could be recovered in the end of the reactions. Depending of the metal salt type and the reaction conditions, highly microporous carbons (pore size $< 2\text{ nm}$) and high surface area up to $1700\text{ m}^2/\text{g}$ [3] were obtained, which moreover present unusual graphitic-like structure, therefore good electronic conductivity. Such materials combining high surface area and graphitic structure are currently explored as electrodes for supercapacitors.

On the contrary, in batteries applications, the presence of porosity is not desired since it induces the electrolyte decomposition with the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) which participates to the increase of the irreversible capacity during the first charge/discharge cycle of the battery. To obtain non-porous carbon using green phenolic resins, we developed a very easy and rapid route where only phloroglucinol and glyoxylic acid are used in water

(no template) resulting a phenolic resin gel which treated at high temperature ($> 1100^{\circ}\text{C}$) gives non-porous disorder carbons (hard carbons) which were able to deliver a high electrochemical capacity (270 mAh/g) when employed as electrode in sodium-ion batteries [4].

Combining several types of porosity, i.e. microporosity (pore size < 2 nm), mesoporosity ($2\text{ nm} < \text{pore size} < 50$ nm) and macroporosity (pore size > 50 nm) is for some applications of great importance since each class of pores may contribute to different processes, i.e. micropores/mesopores to ion adsorption and mesopores/macropores to ion diffusion. By combining the soft-template route with a freezing-drying approach, carbon materials with hierarchical porosity were prepared (figure 1 right) using chitosan biopolymer as carbon source [5]. These materials can be shaped in form of spherical beads (~ 1 mm size) or monoliths (~ 1 cm) and they can be easily handled and recovered from reaction medium in practical applications as compared to power-like carbons (figure 1 down, a, b). By combining the phenolic resin with cotton waste fabrics, carbon fibre filters of large size (few cm) could be obtained (figure 1 down, c) and used as adsorbents for dye removal from water [6]. Another way to change the carbon morphology is to use supplementary molecules in the synthesis; this is the case of triethylenediamine (TEDA) that we proposed for the first time and was able to catalyse and cross-link the phenolic resin resulting in homogenous carbon microspheres ($5\ \mu\text{m}$ size, figure 1 down, d). The proposed TEDA herein is very advantageous since it allows to perform the synthesis at room temperature in water as solvent and readily easily to up-scale [7] contrary to most of carbon spheres syntheses using toxic phenol-formaldehyde and strong-smelling corrosive ammonia under hydrothermal conditions (high temperature and pressure), and therefore not suitable for industrial applications. In few other works, we explored the light irradiation for the synthesis of carbon materials which allowed advantageously to decrease the reaction time, to remove some synthesis steps and even to directly carbonise the polymer resin [8].

Therefore, we could see that many parameters can be varied in order to optimise the porous structure and the morphology of carbon materials. As demonstrated, this control of properties can be done in addition *via* novel eco-friendly synthesis pathways. The understanding of the involved synthesis mechanism is of key importance for designing new materials and was studied in detail in several herein cited works.

It is worth to mention that for obtaining correlations between one specific carbon characteristic and the performances, one of the great synthesis challenges is to modify only the desired characteristic without modifying the others which may also contribute to the performance. Only a such precise control on the material synthesis may allow to get new insights in the material structure-properties correlations. This is the case of the example provided herein obtained in the frame of a collaboration with CRMD (Centre de Recherche sur la Matière Divisée) and PCM2E (Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie), research groups specialized in supercapacitor devices and electrolyte design, where we could find a correlation between the pore size of the carbon and the capacitance of a supercapacitor (figure 2a) working in lithium-based electrolyte. The optimal carbon pore size to achieve high capacitance in organic electrolytes (tetraethyl ammonium, tetrafluoroborate TEABF_4) in acetonitrile (ACN) solvent was determined in the literature to be 0.7 nm [9-10], size corresponding to the desolvated electrolyte ions. However, the influence of lithiated electrolytes (bis(trifluoromethane)sulfonylimide, LiTFSI) was never studied before. By preparing a family of carbon materials with tuned pore size and similar surface chemistry, we could show that the optimal pore size for a lithium-based salt (LiTFSI) dissolved in EC/PC/3DMC solvent is much higher, i.e. 1.1 nm (figure 2b) [11]. Surprisingly, when the LiTFSI was dissolved in ACN solvent, the pore size was the same as for $\text{TEABF}_4/\text{ACN}$ (0.7 nm), suggesting a strong effect of the solvent as well on the capacitance (figure 2b). It was found that the solvent properties (polarizability, dipole moment) induce strong interactions between the electrolyte ions (in the case of EC/PC/3DMC), leading to solvation shells difficult to be removed before entering in the carbon pores, therefore larger pore size was required. Therefore, for achieving the highest capacitance, the carbon pore size must be matched with both the electrolyte and solvent size.

Playing with carbon surface functionalities and defects

The carbon surface chemistry (nature and amount of functional groups) is another key parameter to be controlled since it influences the hydrophilic/hydrophobic behaviour of carbon and in consequence the interactions with the liquid or gas molecules impacting therefore the performances. Most carbon

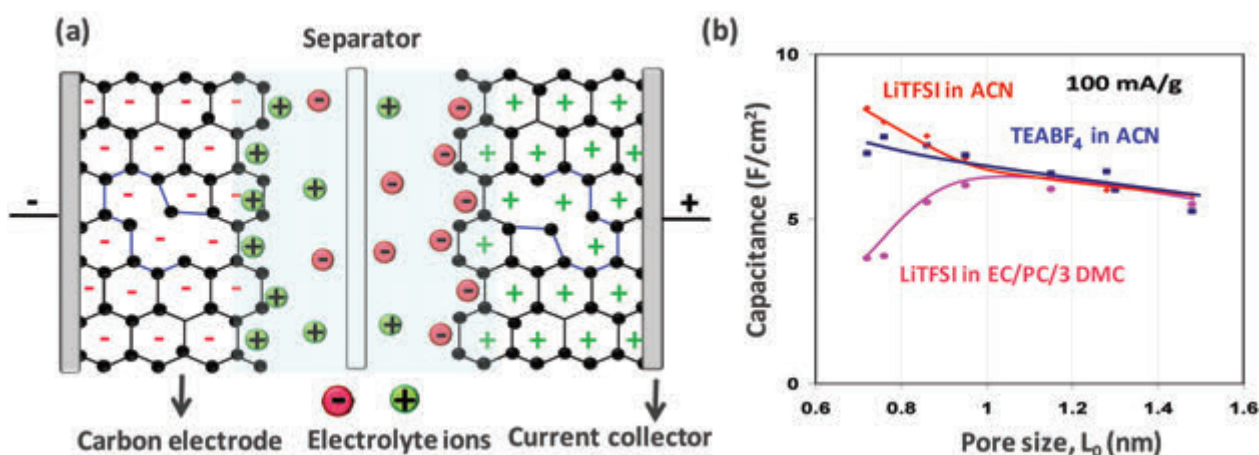


Figure 2 - (a) Schematic representation of an electrochemical double layer capacitor; (b) relation between the carbon specific capacitance normalized by specific surface area and the pore size in LiTFSI in EC/PC/3 DMC, TEABF_4 in ACN and LiTFSI in ACN electrolytes [11].

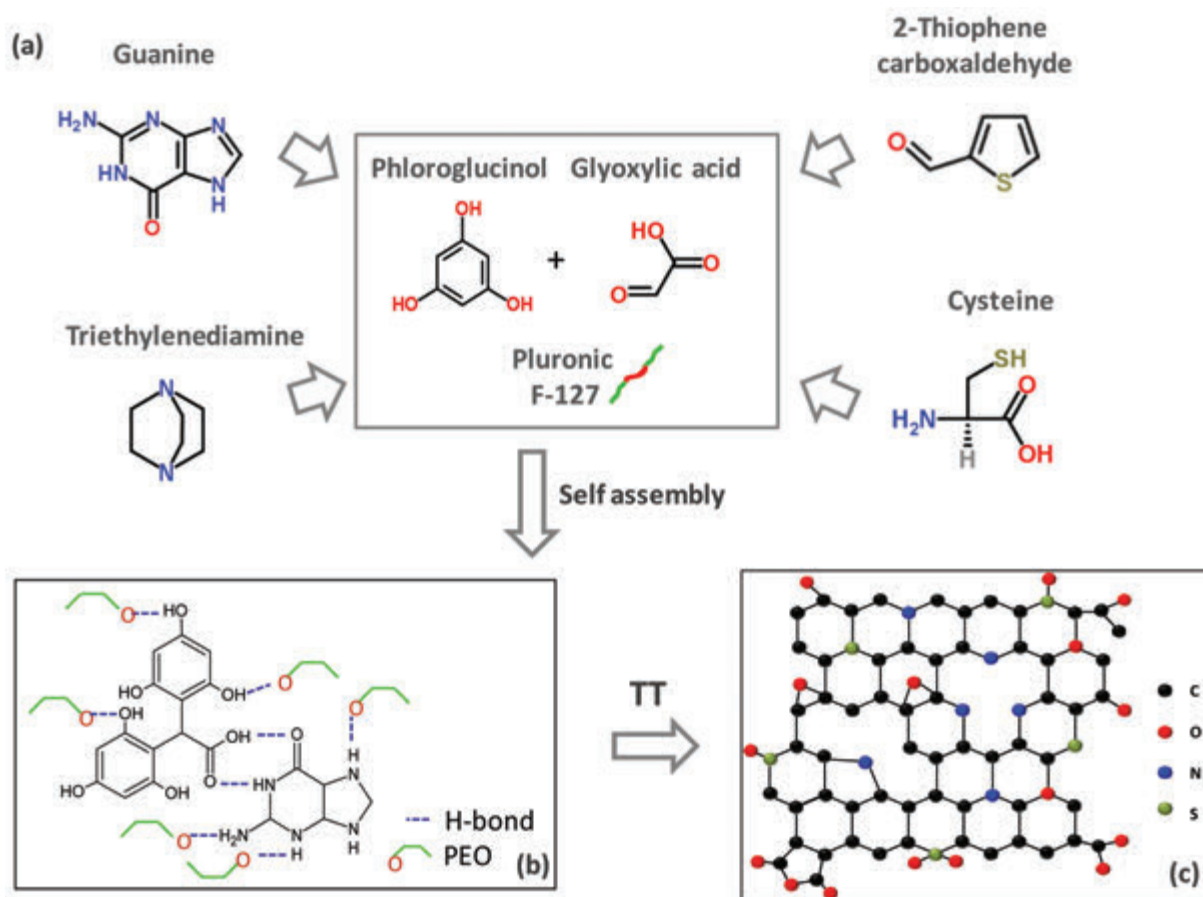


Figure 3 - Schematic representation of the direct synthesis of heteroatom-doped carbon materials: (a) general synthesis pathway including few examples of molecules able to provide heteroatoms in the carbon skeleton [7, 13-14]; (b) example of interaction of phenolic resin with a dopant molecule (guanine) and the Pluronic F-127 template [14]; (c) schema of a carbon skeleton containing N, S and O heteroatoms and functional groups.

precursors naturally contain oxygen heteroatoms in their structure; therefore, the resulting carbon materials present oxygen functional groups such as carboxylic, phenol, ether, hydroxyl in their surface. The amount/nature of such oxygen groups depends on the initial precursor chemical composition but also of the pyrolysis temperature used to prepare the carbon. Increasing the temperature up to 900°C under inert or reducing atmosphere (Ar, H₂) leads to the complete removal of the oxygen functional groups and more hydrophobic carbons. On the other hand, the modification or enrichment of the surface chemistry is often desired in order to favour certain interactions and/or to improve the adsorption efficiency and specific post-synthesis thermal or chemical treatments using oxidising agents (O₂, H₂O₂, HNO₃...) can be performed in this aim [12]. Other heteroatoms such as nitrogen or sulphur are introduced in the carbon structure to alter the electronic structure or the basicity of carbon by using post-thermal treatment under gases such as NH₃ or H₂S at high temperatures (> 600°C). An alternative and convenient way is to directly (one-step reaction) dope the carbon with N and S by incorporating in the reaction medium molecules containing these heteroatoms. For instance, we have investigated several novel molecules, i.e. guanine, triethylenediamine, thiophene carboxaldehyde or cysteine in the soft-template synthesis (figure 3a) and carbon material having two or three heteroatoms in the structure could be obtained (figure 3c). The incorporation of N, S heteroatoms in the carbon structure is possible due to some complex mechanisms which involve either the cross-linking of these molecules to the phenolic resin one, the self-assembly with the template or weak H-bonding

with the phenolic resin as determined by ¹³C NMR analyses and schematically represented in figure 3b.

While the nature of functional groups may be assessed by several classical methods, the quantification of functional groups in whole carbon material can be accurately determined by temperature programmed desorption coupled with mass spectrometry (TPD-MS). This technique developed in our laboratory allows also to quantify the defects contained in the carbon materials. Carbon defects are mainly located in the edge planes of carbon and constitute the so-called active sites or active surface area (ASA). The ASA is a key parameter which was found to influence the irreversible capacity of graphite in Li-ion batteries. However, the influence of carbon surface chemistry, active surface area and porosity on the Na-ion batteries were not well known. Such Na-ion batteries (figure 4a) are aiming to replace the Li-ion batteries due to the lack of Li in the nature in the near future. The mechanisms of Na storage in carbon is still a controversial subject in the literature and our recent studies shed some light in this regard [15-16]. We could establish clear relationship between the irreversible/reversible capacity and the hard carbon properties [15] by using carbon synthesized by simple annealing of cheap, eco-friendly and abundant cellulose at different temperatures (figure 4b). The irreversible (sloping) capacity was found to decrease with the decrease of the porosity, functional groups and active surface area while for the reversible (plateau) capacity an opposite behaviour was observed (figure 4b). Therefore, we could show that the reversible storage occurs *via* Na⁺ intercalation between the pseudo-graphitic carbon planes while the irreversible Na⁺ storage/adsorption takes place mainly in the

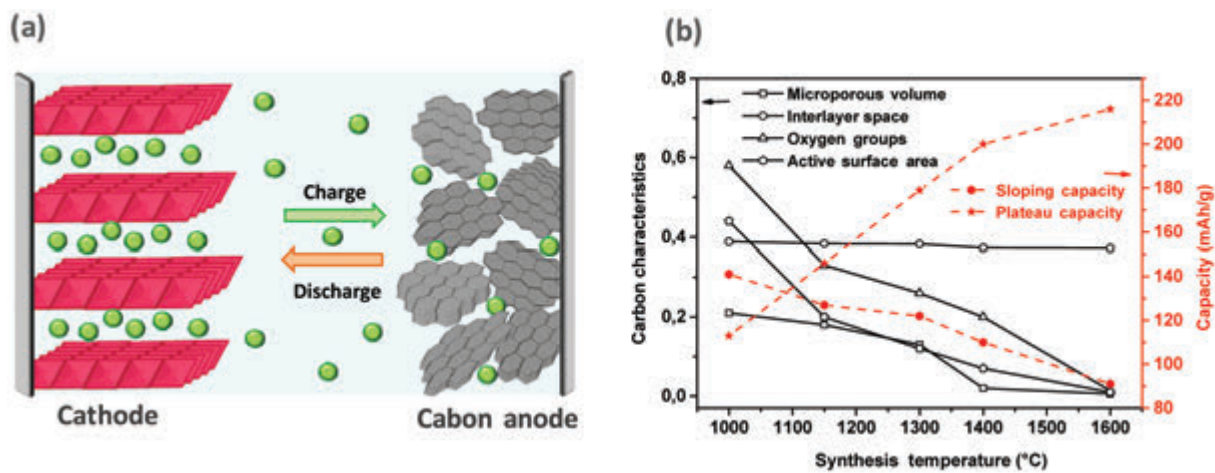


Figure 4 - Schematic representation of a Na-ion battery (a); correlation between the characteristics of a hard carbon (porosity, surface chemistry and structure) and the electrochemical capacity in a Na-ion battery (b) [15].

carbon porosity and defects. For carbon materials heat-treated at higher temperatures than 2000°C, we could firstly observe only one single plateau (mechanism) for Na⁺ insertion in carbon [16].

This fundamental research performed in the frame of the European project Horizon 2020 (Naiades) and the RS2E network (Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie) was accompanied by an important technological achievement, i.e. the development of the first Na-ion battery prototype using hard carbon as anode.

Carbon materials containing confined metallic-based nanoparticles

The association of carbon materials with metal-based nanoparticles (NPs) (metal, metal oxide, metal nitride...) allows to extend the range of applications of carbon materials and also to improve their performances *via* synergetic effects. The carbon network as support for NPs may provide higher surface area, better electronic conductivity, improved mechanical properties and thermal/chemical resistance. Particularly, the NPs of very small size are of great interest since they present rather different properties/performances as compared to their bulk counterpart. To take benefit of these advantages, it is essential to synthesize metal NPs with small and dispersed size. However, the synthesis and stabilisation of such small NPs remains still a challenge. In this aim, carbon materials with high surface area and uniform pores proved to be ideal scaffolds to confine metal nanoparticles, limiting therefore their growth and allowing the formation of small size and well dispersed particles.

Generally, the most spread synthesis approach relies on the impregnation of the carbon with a solution of metallic precursors followed by a thermal or chemical reduction step (figure 5). Depending of several factors that must be carefully optimised (carbon support type and characteristics, synthesis temperature, metal salt nature...), small particles below 5 nm can be obtained. In addition to this indirect approach consisting in the preparation of carbon support firstly and secondly of the NPs, we developed as well direct (one-pot) synthesis routes allowing simultaneous formation of carbon and NPs by simply mixing the carbon and metal salt precursor solutions followed by thermal annealing (figure 5, top).

The advantage of such approach is not only related with the reduction of the synthesis time and steps but also to

the fact that no chemicals/reducing gases are required to produce the particles, the carbon playing a role of reducing agent during the thermal annealing. Despite the simple synthesis approach from practical point of view, the control of carbon characteristics and NPs is much difficult to achieve since the properties of carbon precursors may influence the NPs formation and *vice versa*, the properties of metal salt may modify the carbon characteristics. Different types of metal-based particles have been prepared for the first time by this approach with a uniform distribution in the carbon network (figure 5, down). However, in such case, the size of the NPs is usually higher than those obtained by indirect route and mainly related to the higher annealing temperature (> 600°C) required for the formation of the carbon network.

These two synthesis approaches which could be also assisted by laser or by microwave in our works (figure 5, top) in order to diminish the synthesis time and to afford other material properties are very flexible and efficient to tune the metal particle size and dispersion, their composition and location in the carbon network. For instance, the particles prepared by one-pot are located in the carbon walls or in the carbon surface while for the indirect impregnation route they are more likely located in the carbon pores or in the surface of carbon. These modifications of the NPs size, composition and location may induce different material performances as we will highlight it by two detailed examples.

For instance, the precise controlled of Pd-based nano-alloy NPs characteristics allowed to explore fundamental interactions with the hydrogen at nanometer scale in the frame of the ANR Genesis project performed in close collaboration with the Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE-Thiais). It was established that the hydrogen storage capacity is influenced both by the particle size and by the composition [19]. For instance, when Pd is substituted with 10 or 25 at.% of Co, the hydrogen absorbed per metal unit (H/M) decreases (figure 6a). If the substituted amount is larger than 25 at.%, the hydrogen absorption is suppressed no matter the type of substitution metal used (Rh, Ni, Au, Ir...). In the case of Pd₉₀Co₁₀, the Pd hydride could be formed in a similar manner as for pure Pd, while in case of Pd₇₅Co₂₅ only hydrogen adsorption on particle surface occurred. For these compounds, the evolution of the H/M report is different as well, it increases with the increase of the particle size for Pd and Pd₉₀Co₁₀ while an opposite behaviour is observed for Pd₇₅Co₂₅.

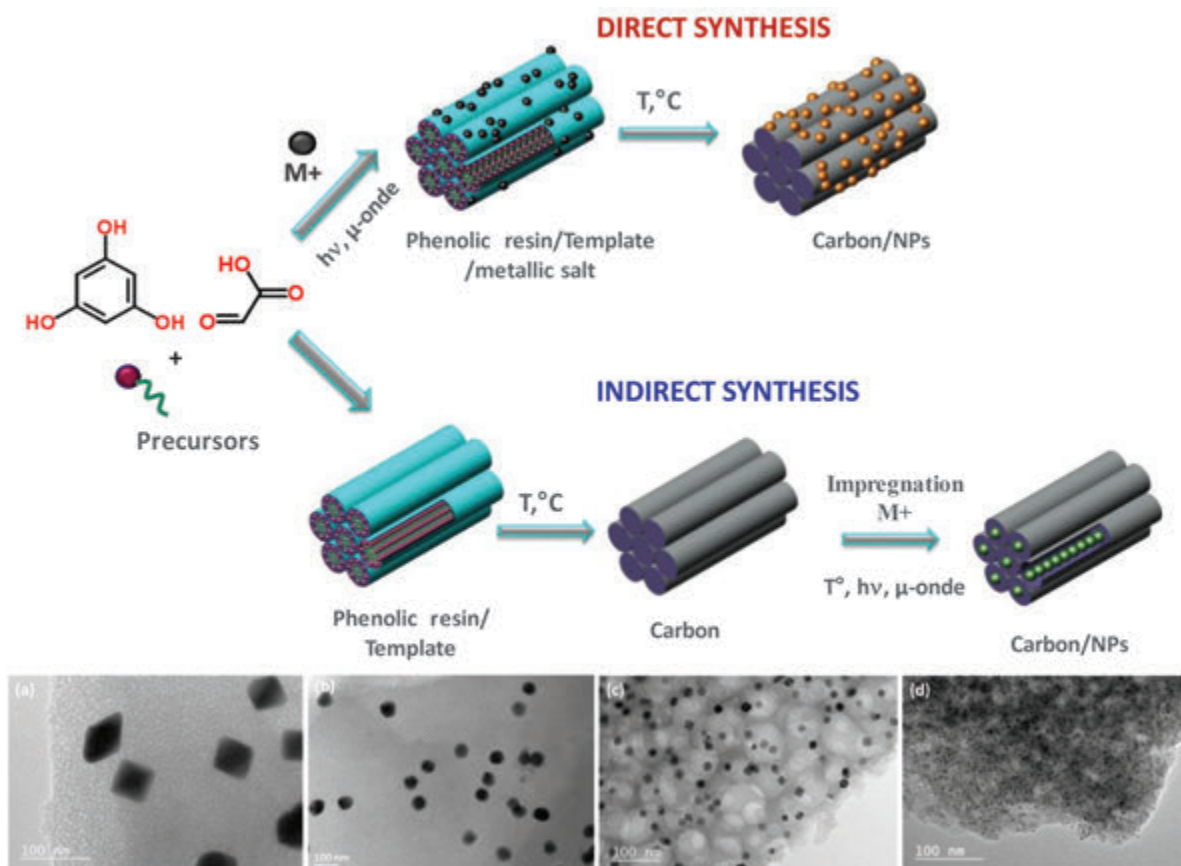


Figure 5 - Top: synthesis pathways used to prepare carbon hybrid materials (carbon containing metal nanoparticles (NPs): direct one-pot route involving simple mixture of carbon and metal precursors with the template followed by thermal annealing [17]; indirect impregnation route implying the preparation of the carbon support in a first step followed by its impregnation with a metallic salt solution and a reduction step [18]. Bottom: TEM images of carbon materials decorated with metal nanoparticles: (a) Pd-Pt nanoalloy, (b) Ni-Co alloy, (c) Pd and (d) Rh.

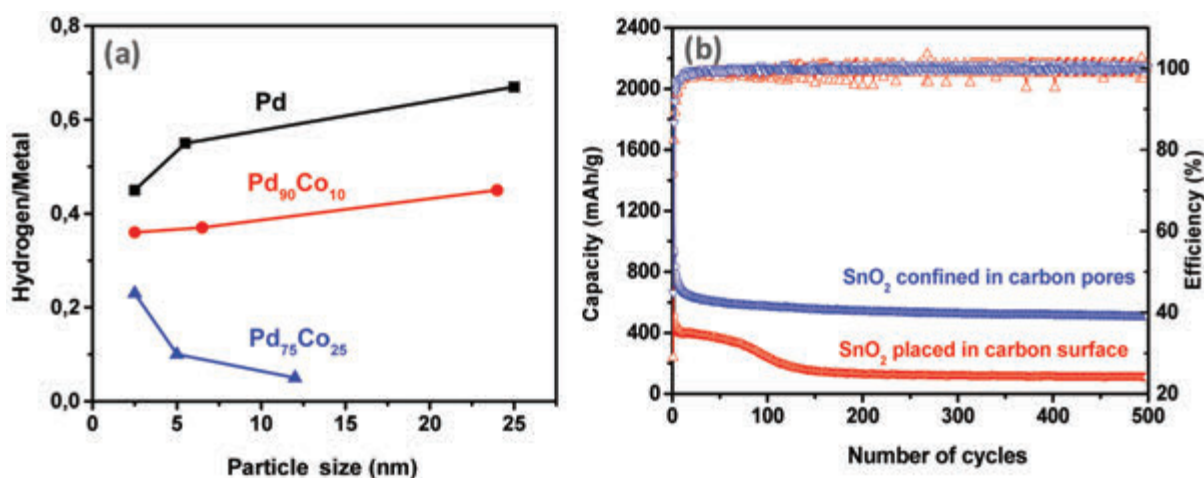


Figure 6 - Correlation between the hydrogen absorbed per metal unit vs. the Pd-Co particle size and composition [19] (a) and electrochemical capacity in Li-ion battery of carbon/SnO₂ hybrid materials (two cases: SnO₂ nanoparticles confined and unconfined in carbon pores) (b) [20].

In other works, we could highlight for the first time in a joint work with ICGM (Institut Charles Gerhardt, Montpellier) the importance of the nanoparticle location in the carbon network in order to limit their volume expansion, their agglomeration, and to provide long cycle life when used as anodes in Li and Na-ion batteries. For example, SnO₂ nanoparticles (~2m) could be confined in the pores of a mesoporous carbon and it exhibited higher capacity and long term cycle life (500 cycles) without loss of capacity (figure 6b), contrary to a composite where the SnO₂ NPs of same size is placed in the carbon surface showing lower capacitance and rapid fading after only 100 cycles [20]. The electrochemical performances of such mesoporous carbon with confined SnO₂ NPs was remarkable

particularly in terms of stability and time life and was possible due to limitation of particle growth during the repeated charge/discharge cycles.

The future of carbon materials prepared by "green" concepts

Carbon and carbon hybrid materials can be designed with optimal characteristics for applications mainly in the field of energy storage, adsorption and catalysis. One original aspect highlighted is the development of environmentally friendly synthesis pathways involving green precursors and solvents, low temperature, reduced steps and easy preparation

for up-scale. Many of these materials were successfully used in several applications; however, herein we preferred to present few key examples which allow to understand the importance of carbon characteristics on their performances in supercapacitors, batteries and hydrogen storage. Carefully tuning a targeted carbon feature independently from others allows to decouple concomitant effects on the performances and to establish precious relationships between the carbon characteristics (porosity, surface chemistry and defects) and their performances. Although most of the materials presented herein are explored yet only at laboratory scale due to their high price induced by the precursors and the manufacturing process, they allow on one hand to fundamentally understand which are the optimal carbon characteristics for improved performances. On the other hand, taking into consideration the increase interest in environmental aspects in nowadays, we can hope that some carbon materials prepared by "green" concepts will become in the future valuable materials for up-scaling and utilisation in various real-life applications.

The results presented herein are the fruit of work of many persons and the author takes this opportunity to thank her national and international collaborators, her team members (PhD students, post-doctoral researchers, undergraduate students, engineers...) as well as the various financial supports (RS2E, ANR, European Community, University of Haute Alsace, Alsace Region, Industrial contracts).

[1] Xin W., Song Y., Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications, *RSC Adv.*, **2015**, 5, p. 83239.
 [2] Matei Ghimbeu C., Vidal L., Delmotte L., Le Meins J.-M., Vix-Guterl C., Catalyst-free soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon tailored by phloroglucinol/glyoxylic acid environmentally friendly precursors, *Green Chem.*, **2014**, 16, p. 3079.
 [3] Nita C., Bensafia M., Vault C., Delmotte L., Matei Ghimbeu C., Insights on the synthesis mechanism of green phenolic resin derived porous carbons via a salt-soft templating approach, *Carbon*, **2016**, 109, p. 227.
 [4] Beda A., Taberna P.-L., Simon P., Matei Ghimbeu C., Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries, *Carbon*, **2018**, 139, p. 248.
 [5] Luchnikov V., Matei Ghimbeu C., Hierarchical porous nitrogen-doped carbon beads derived from biosourced chitosan polymer, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2018**, 263, p. 42.
 [6] Wanassi B., Ben Hariz I., Matei Ghimbeu C., Vault C., Jeguirim M., Green carbon composite-derived polymer resin and waste cotton fibers for the removal of alizarin red S dye, *Energies*, **2017**, 10, p. 1321.
 [7] Maetz A., Delmotte L., Moussa G., Dentzer J., Knopf S., Matei-Ghimbeu C., Facile and sustainable synthesis of nitrogen-doped polymer and carbon porous spheres, *Green Chem.*, **2017**, 19, p. 2266.
 [8] Sopronyi M., Sima F., Vault C., Delmotte L., Bahouka A., Matei Ghimbeu C., Direct synthesis of graphitic mesoporous carbon from green phenolic resins exposed to subsequent UV and IR laser irradiations, *Scientific Reports*, **2016**, 6, p. 39617.

[9] Chmiola J., Yushin G., Gogotsi Y., Portet C., Simon P., Taberna P., Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science*, **2006**, 313, p. 1760.
 [10] Raymundo-Pinero E., Kierzek K., Machnikowski J., Beguin F., Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon*, **2006**, 44, p. 2498.
 [11] Decaux C., Matei-Ghimbeu C., Dahbi M., Anouti M., Lemordant D., Beguin F. *et al.*, Influence of electrolyte ion-solvent interactions on the performances of supercapacitors porous carbon electrodes, *J. Power Sources*, **2014**, 263, p. 130.
 [12] Moussa G., Matei Ghimbeu C., Taberna P.-L., Simon P., Vix-Guterl C., Relationship between the carbon nano-onions (CNOs) surface chemistry/defects and their capacitance in aqueous and organic electrolytes, *Carbon*, **2016**, 105, p. 268.
 [13] Martinez de Yuso A., De Fina M., Nita C., Fioux P., Parmentier J., Matei Ghimbeu C., Synthesis of sulfur-doped porous carbons by soft and hard templating processes for CO₂ and H₂ adsorption, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2017**, 243, p. 135.
 [14] Moussa G., Hajjar-Garreau S., Taberna P.-L., Simon P., Matei Ghimbeu C., Eco-friendly synthesis of nitrogen-doped mesoporous carbon for supercapacitor application, *C*, **2018**, 4, 20.
 [15] Matei Ghimbeu C., Gorka J., Simone V., Simonin L., Martinet S., Vix-Guterl C., Insights on the Na⁺ ion storage mechanism: discrimination between the hard carbon porosity, surface chemistry and active surface area, *NanoEnergy*, **2018**, 44, p. 327.
 [16] Zhang B., Matei Ghimbeu C., Laberty C., Vix-Guterl C., Tarascon J., Correlation between microstructure and Na storage behaviour in hard carbon, *Adv. Energ. Mater.*, **2016**, 1501588, p. 1.
 [17] Matei Ghimbeu C., Sopronyi M., Sima F., Le Meins J., Vault C., Zlotea C. *et al.*, One-pot laser-assisted synthesis of porous carbons with embedded magnetic cobalt particles, *Nanoscale*, **2015**, 22, p. 10111.
 [18] Jahel A., Matei Ghimbeu C., Darwiche A., Vidal L., Hajjar-Garreau S., Vix-Guterl C. *et al.*, Exceptionally highly performing Na-ion battery anode using crystalline SnO₂ nanoparticles confined in mesoporous carbon, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, p. 11960.
 [19] Zlotea C., Matei Ghimbeu C., Oumellal Y., Crivello J.-C., Vix-Guterl C., Latroche M., Hydrogen sorption properties of Pd-Co nanoalloys embedded into mesoporous carbons, *Nanoscale*, **2015**, 7, p. 15469.
 [20] Jahel A., Matei Ghimbeu C., Monconduit L., Vix-Guterl L., Confined ultrasmall SnO₂ particles in micro/mesoporous carbon as an extremely long cycle-life anode material for Li-ion batteries, *Adv. Energ. Mater.*, **2014**, 4, p. 1400025.

Camélia MATEI GHIMBEU,
 chargée de recherche CNRS à l'Institut
 de Science des Matériaux de Mulhouse
 (IS2M)*, membre du Réseau sur le
 Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E).
**Elle a reçu la Médaille de bronze du
 CNRS en 2017.**



© Cristina NITA

*Université de Strasbourg, Université de
 Haute-Alsace, Institut de Science des
 Matériaux de Mulhouse, UMR 7361 CNRS,
 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057
 Mulhouse Cedex.
 E-mail: camelia.ghimbeu@uha.fr

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

 Facebook Société Chimique de France

 Twitter @reseauSCF

 Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

 Twitter @RJ_SCF

Émile Kopp, chimiste et homme politique alsacien méconnu

Résumé Après des études à Strasbourg, Émile Kopp est titulaire d'une chaire de toxicologie à l'école de pharmacie de cette ville. Un brillant avenir universitaire lui semble alors promis. Élu représentant du peuple (député) sur la liste « rouge » du parti démocrate-socialiste en mai 1849, il est banni après une manifestation contre le gouvernement. Toute carrière universitaire lui est donc désormais interdite en France. Réfugié en Angleterre, il découvre l'industrie chimique dans une manufacture de colorants. Revenu en France en 1855, il travaille dans la manufacture d'articles métalliques de son beau-père en Alsace, est consultant auprès d'entreprises chimiques, tout en poursuivant des recherches dans son propre laboratoire, où il met au point un procédé de séparation des principaux colorants de la garance. Nommé professeur de chimie industrielle à Turin puis au Polytechnicum de Zurich, il devient le mentor apprécié de plusieurs chimistes renommés. Savant célèbre à son époque, il a laissé une œuvre scientifique importante dans des domaines très variés de la chimie.

Mots-clés Chimiste alsacien, politique, chimie industrielle, colorants.

Abstract **Émile Kopp, an unrecognized Alsatian chemist and politician**

Professor of toxicology at the University of Strasbourg, the chemist Émile Kopp was elected deputy at the parliament on a "red" list in 1849 but was banished after a manifestation against the government. Refugee in England, he discovered the chemical industry. When he turned back to France in 1855, he worked at his father-in-law's manufacture in Alsace and was consultant for several chemical firms. In the same time, he conducted researches in his own laboratory where he set a method to separate the main dyes of madder root. Later, as professor of industrial chemistry, in Turin then at the Polytechnicum of Zurich, he became the very appreciated mentor of several well-known chemists.

Keywords Alsatian chemist, politics, industrial chemistry, dyes.

Bonne et mauvaise nouvelle

Un article de la rubrique « Faits divers » du *Moniteur scientifique*, daté du 15 décembre 1868 et intitulé « Bonne et mauvaise nouvelle », est ainsi rédigé : « Bonne nouvelle pour le *Moniteur scientifique*, M. E. Kopp [...] rentre dans la science, quitte Saverne, et s'est enfin décidé, aux grands regrets de sa famille, à accepter à Turin les chaires de métallurgie et de technologie chimique, qui doivent faire partie du Musée royal italien de l'industrie, fondé par l'État.

Bonne nouvelle pour le *Moniteur scientifique*, disons-nous, puisque notre ami nous écrit à ce sujet : « J'aurai du temps pour rédiger, pour expérimenter, pour faire des recherches, et vous pouvez compter que, pour 1869, je serai de nouveau un rédacteur assidu et fécond, et que le *Moniteur scientifique* s'en ressentira grandement pour tout ce qui concerne les applications industrielles de la chimie. »

Mauvaise nouvelle pour M. Duruy et pour les grands projets d'organisation scientifique pratique, puisque voilà un professeur tout fait, un praticien consommé, qui quitte la France et va organiser à l'étranger ce qu'on cherche à organiser soit à Paris, soit à Cluny, soit à Lyon ou autre ville manufacturière.

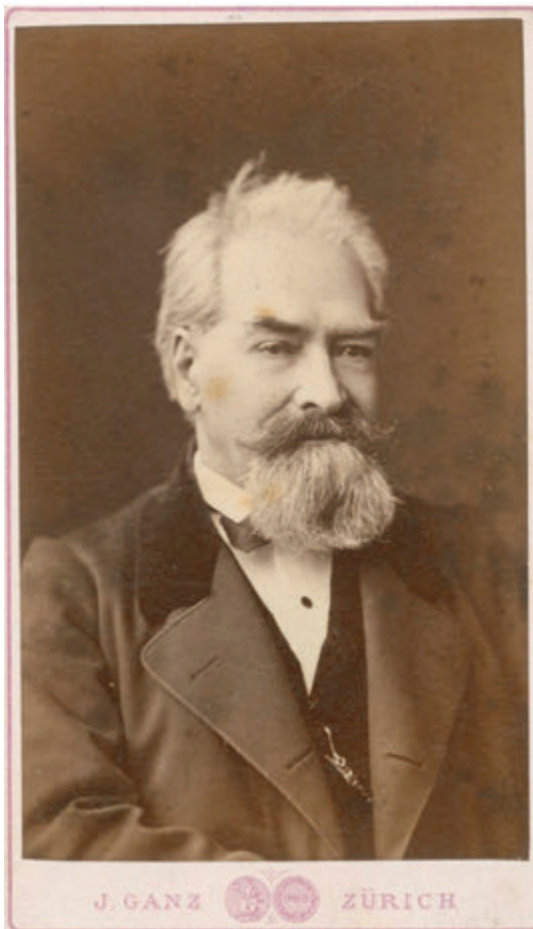


Figure 1 - Émile Kopp (1817-1875) (portrait, date inconnue), archives de l'École supérieure de chimie de Mulhouse en dépôt aux archives municipales de Mulhouse, AMM 15 AD8-17.

Ainsi partiront l'un après l'autre les hommes capables que l'on ne sait pas retenir ou détourner de la politique. Sont perdus aussi pour l'enseignement tous ceux que l'on ne connaît même pas, parce qu'ils ne demandent pas des audiences aux ministres ou ne se font pas recommander par certains savants dont ils ne veulent pas cirer les bottes, condition sine qua non pour arriver, dans notre beau pays de France. »

Cette charge féroce contre l'État bonapartiste, mais aussi contre l'establishment scientifique, ne nous surprend pas de la part du *Moniteur scientifique*, mais nous interpelle : qui est ce M. E. Kopp, quelle est son aura scientifique, pourquoi n'a-t-il pas un poste universitaire en France, et quel rôle la politique joue-t-elle dans cet état de fait ?

Jeunesse, formation et enseignement à Strasbourg

Né à Wasselone, Bas-Rhin, le 3 mars 1817, Charles-Émile Kopp⁽¹⁾ (appelé Émile Kopp) est l'aîné de neuf enfants. Son père, Christian Théophile Kopp, pasteur, est nommé à Strasbourg et c'est dans

cette ville qu'Émile effectue toute sa scolarité. Son père le destinait à la théologie et l'inscrit au gymnase protestant. Cependant, Émile montre très jeune une prédilection pour les mathématiques et la physique et obtient l'autorisation paternelle de suivre les cours de ces sciences, et ceux de philosophie, pendant une année supplémentaire, au lycée de Strasbourg. Ses biographes racontent que durant cette année, le professeur de physique et chimie étant malade, Émile Kopp, alors âgé de 17 ans, et à la demande de ses camarades, assume les cours et enseigne pendant deux mois, ce qui attira sur lui l'attention des professeurs de l'université. En 1835, il obtient les diplômes de bachelier ès lettres et ès sciences.

Son ami d'enfance, Charles Adolphe Wurtz, né le 26 novembre 1817, que son père, également pasteur, destine lui aussi à des études de théologie, est élève dans le même gymnase protestant et plusieurs auteurs ont avancé que c'est l'exemple de son camarade Émile qui l'a orienté vers des études de médecine où il se spécialisera en chimie.

Immédiatement après l'obtention du baccalauréat, Kopp est appelé comme préparateur de chimie auprès de Jean-François Persoz (1805-1868) à la Faculté des sciences, puis à l'École de pharmacie. Parallèlement, il obtient ses diplômes universitaires.

En 1839, il est nommé professeur de mathématiques, de sciences physiques et naturelles à l'École normale d'instituteurs du Bas-Rhin, fonction qu'il assume pendant quatre années tout en préparant son doctorat ès sciences qu'il soutient à Strasbourg en 1842. La thèse de physique est intitulée « *Essai sur les causes des variations d'intensité des courants galvaniques* » et celle de chimie « *Action des corps oxydants sur l'alcool* ». En 1843, il enseigne comme suppléant la chimie à la Faculté des sciences et, l'année suivante, il succède à Wurtz comme chef des travaux de chimie à la Faculté de médecine. Reçu pharmacien en avril 1847, puis nommé agrégé, il est chargé du cours de physique à l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg. Il y succède, quelques mois plus tard, à Charles-Frédéric Oppermann (1805-1872) à la chaire de toxicologie. Persoz ayant quitté Strasbourg en 1848, Kopp y assure aussi les cours de chimie. Dans le même temps, il occupe à titre provisoire la chaire de chimie à la Faculté des sciences, en attendant l'arrivée du nouveau titulaire : Louis Pasteur.

Pendant cette période, Kopp publie divers articles dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. En 1844, dans un mémoire sur les produits de décomposition de l'éther hydriodique (iodure d'éthyle), il observe l'existence d'une nouvelle forme allotropique du phosphore : le phosphore rouge [1], sans en étudier les propriétés⁽²⁾ : « *Ce corps, bien lavé, est insipide, inodore, n'attire que faiblement l'oxygène de l'air, et n'est autre chose que du phosphore dans sa modification rouge.* » Il publie également sur le sulfure chromé [2] et sur les baumes naturels.

Des liens forts avec Gerhardt

Kopp est l'un des tous premiers à introduire les idées de Charles Gerhardt (1816-1856) dans son enseignement. Ils partagent en outre les mêmes idées politiques et leurs relations témoignent d'une véritable amitié. Il est peu probable qu'ils se soient connus dès le gymnase de Strasbourg que Gerhardt, qui a un an de plus, a quitté tôt. Mais lorsque Gerhardt, revenu en Alsace après son séjour à Giessen, suit les cours de Persoz en 1837, Kopp en est le préparateur. Ils se rencontreront à nouveau lorsque Gerhardt, déjà professeur à Montpellier,

vient à Strasbourg présenter son diplôme de pharmacien en 1844. Ainsi, en 1845, Gerhardt qui crée avec Auguste Laurent (1807-1853) les *Comptes rendus des travaux de chimie*, laisse sa place à Émile Kopp à la rédaction de la *Revue scientifique* de Quesneville. Le 17 mai 1845, Gerhardt écrit à Laurent : « *E. Kopp fait la revue des journaux allemands pour [la revue de Quesneville]. Je suis en bons termes avec Kopp qui a une profonde admiration pour vos travaux. Il a dit qu'il adopterait dorénavant mes équivalents⁽³⁾ [...]* », puis le 31 mai : « *Je disais que Kopp, qui fait les extraits, parlera de nos travaux. Ce sera fort drôle si la Revue scientifique dit du bien de nous, malgré Quesneville. Car, que voulez-vous qu'il y entende ?* » [3]. C'est par Kopp que Gerhardt se tient informé de ce qui se dit de lui dans le laboratoire de Liebig à Giessen. En septembre, il écrit à Laurent : « *À propos, Kopp m'écrit qu'on lui a dit qu'on n'est pas trop bien disposé pour moi à Giessen, qu'on y traite tous les chimistes français de voleurs, de plagiaires, de brouillons, que M. Liebig me réserve un petit savon de sa façon dans sa prochaine publication* » [4]. Effectivement, en janvier 1846, Justus Liebig (1803-1873) publie un inventaire critique de leurs divergences. Parmi celles-ci, plus particulièrement, les mellonures, une série de corps complexes qu'il avait étudiée et nommée quelques années auparavant (aujourd'hui appelée heptazine et dont la structure ne sera élucidée qu'en 1937 par Linus Pauling). Il termine son pamphlet en des termes extrêmement injurieux contre Gerhardt, son ancien élève. Nous ignorons qui en avait informé Kopp.

La députation et l'exil

Parallèlement à ses études scientifiques, Émile Kopp s'intéressait à la philosophie et aux questions de société. Adeptes des idées de Fourier, président de la Société phalanstérienne du Bas-Rhin, il donne des cours publics sur les théories des principaux économistes et sur le socialisme pendant l'année 1848. Il est l'un des fondateurs du journal *Le démocrate du Rhin*. Il se présente aux élections législatives du 13 mai 1849, menant une campagne très active que l'on peut suivre en détail dans l'ouvrage « *Politique et administration dans le Bas-Rhin (1848-1870)* » de François Igersheim [5]. Sous l'étiquette démocrate-socialiste, il met en avant, entre autres, la nécessité d'une union fraternelle de tous les peuples. Inscrit sur la liste dite « rouge » qui remporte onze sièges sur douze dans le Bas-Rhin, il est élu au neuvième rang. Fin mai, il se rend à Paris où il siège dans le groupe de la Montagne, dont le leader est Alexandre Ledru-Rollin (1807-1874). Son mandat de représentant du peuple (député) sera de très courte durée. Après l'échec de l'interpellation de Ledru-Rollin à la Chambre à propos de l'intervention des troupes françaises à Rome sans consultation préalable de l'Assemblée, ce que l'opposition estimait contraire à la Constitution, il participe à la manifestation du 13 juin⁽⁴⁾. Il est mis sous accusation, puis condamné à la déportation (par contumace) par la Haute cour de Versailles. Cette condamnation n'est pas sans conséquence pour d'autres membres de la fratrie (voir encadré 1).

Entre temps, Kopp s'est enfui en Alsace, où il est caché dans une forge près de Saverne par un industriel fabricant d'objets métalliques, Gustave Goldenberg, seul élu de droite du département, qu'il avait pourtant combattu pendant la campagne électorale. Là, il se livre à des recherches sur la fabrication de l'acier et fait connaissance de la fille aînée de son hôte, Pauline Goldenberg (1832-1864). Il l'épousera l'année suivante à Lausanne. Le couple aura quatre filles. Pauline, bien

Encadré 1

Charles Guillaume Kopp (1822-1891)

Appelé communément Charles, troisième enfant de la fratrie, il a étudié au gymnase protestant, puis au lycée de Strasbourg (mathématiques spéciales). En 1843, il enseigne à l'École normale primaire de cette ville, probablement sur le poste libéré par son frère Émile. En 1844, il est reçu à l'École normale supérieure de Paris. Il en sort en 1846 avec une licence ès sciences physiques et une licence ès sciences mathématiques, ainsi qu'une agrégation d'allemand. Professeur de mathématiques supérieures au lycée de Cherbourg, la condamnation de son frère lui vaut d'être mis en disponibilité sans traitement en 1849.

Après un court séjour au lycée de Châteauroux, il décide en 1851 de s'établir en Suisse, à Neuchâtel, ce qui lui évite, après le coup d'État de décembre 1851, d'avoir à signer l'acte d'allégeance à l'Empire. D'abord enseignant de physique et chimie (1851-1866) au gymnase pédagogique de cette ville, il y devient professeur de physique à l'Académie (université) (1866-1873). Entre autres travaux, il mesure le niveau des lacs jurassiens. Veuf en 1870, il part pour Mulhouse en 1874, où son fils Charles Édouard, chimiste, ancien élève d'Émile à Zurich, travaille dans l'industrie textile. Charles enseigne alors la physique à l'École de chimie de Mulhouse et se livre à des observations spectroscopiques sur les colorants naturels et artificiels. En 1880, il suit son fils dans la région rouennaise, puis revient à Strasbourg en 1883. Il écrit des articles scientifiques pour les journaux alsaciens jusqu'à son décès en 1891.

Un autre frère d'Émile, Jules Aimé (1830-1884), se destinait à une carrière militaire. L'engagement politique de son frère l'empêcha d'entrer à Saint-Cyr. Élève à Maisons-Alfort, il fit une brillante carrière comme vétérinaire, y compris militaire.

que littéraire (un recueil de ses poèmes sera publié post-mortem), s'initiera à la chimie (voir encadré 2). L'écrivain Edmond About écrit en 1872 : « *Voici la tombe de Pauline Goldenberg, femme du chimiste Kopp. Pauline la lettrée, la musicienne, la savante, la philosophe! Jamais esprit plus noble et plus ardent n'habita un plus frêle corps* » [6].

En octobre 1849, devant fuir la France et sollicité par d'anciens élèves, Kopp se rend clandestinement à Lausanne où il a accepté la chaire de physique à l'Académie. En 1850, se rajoute la chaire de chimie. Il enseigne également les sciences aux deux écoles normales. Il s'intègre très rapidement et le succès de ses cours et de ses conférences est tel qu'il est nommé, dès 1850 et à titre honorifique, président de la Société artistique et littéraire de Lausanne.

Mais survient le coup d'État du 2 décembre 1851. Émile Kopp signe, avec quelques autres proscrits réfugiés en Suisse, un appel au peuple français qui se termine par « *Aux armes! Vive la République démocratique et sociale* ». Le Conseil fédéral ayant pris à son encontre un arrêté d'expulsion auquel s'oppose le canton de Vaud, au prétexte que son poste est inamovible, Kopp démissionne, ne voulant pas être la cause d'un conflit. Son départ s'accompagne d'une grande démonstration d'amitié de la part de ses étudiants mais aussi de la population.

Il se rend alors en Angleterre, à Accrington (près de Manchester) où, employé comme chimiste dans la célèbre manufacture de rouge d'Andrinople d'un Alsacien, Frédéric Steiner (1788-1869), il se familiarise avec la grande industrie et les colorants. Il y développe avec succès un nouveau procédé industriel de fabrication de l'acide arsénique et des arsénates, non sans avoir expérimenté sur lui-même qu'il n'avait rien de dangereux pour les ouvriers. Désormais, ses recherches concerneront la chimie industrielle.

Encadré 2

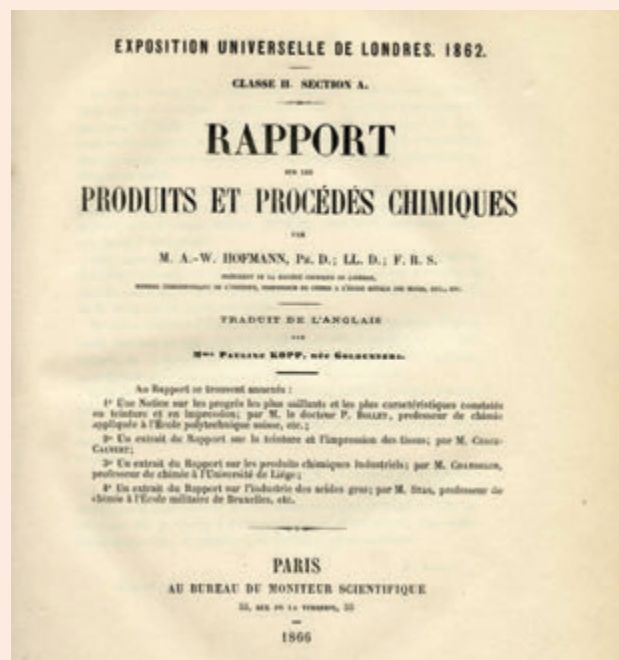
À propos de la traduction en français du rapport de A.-W. Hofmann sur les produits et procédés chimiques à l'Exposition de Londres en 1862

August Wilhelm von Hofmann (1818-1892) a le même âge que Kopp et a effectué son doctorat à Giessen sous la direction de Justus von Liebig (1803-1873). Sur la recommandation de celui-ci, il accepte en 1845 un poste de professeur au Royal College of Chemistry à Londres, où il crée et développe avec grand succès une école de chimie sur le modèle de celle de Giessen. Au moment de l'Exposition de Londres, en 1862, il est président de la Chemical Society et il préside la classe II de l'exposition. Il quitte Londres pour Berlin en 1864.

Deux lettres de Pauline Kopp à Auguste Scheurer-Kestner écrites en juillet 1862 nous montrent le lien fort qui relie Kopp et Hofmann. Elles nous informent qu'Émile Kopp est à Londres pour un mois, qu'il séjourne chez Hofmann, travaille au laboratoire et visite l'exposition. Pauline annonce que Hofmann, qu'elle n'a plus vu depuis sept ans, date de son retour en France, viendra à Saverne en septembre.

Dans une autre lettre en date du 13 décembre, nous apprenons que Scheurer-Kestner a proposé à Kopp de se charger de la traduction en français du rapport d'Hofmann sur l'exposition. Pauline lui répond qu'elle a déjà entrepris elle-même cette traduction, avec l'accord d'Hofmann, et lui demande de renoncer à sa proposition. Cette lettre montre sa détermination et l'intérêt qu'elle porte à ce travail de chimiste : « *C'est que toute indigne et inhabile que je suis, j'ai obtenu la permission de faire cette traduction, et j'y travaille de cœur et d'âme.* »

Malheureusement, Pauline Kopp ne pourra pas achever ce travail, car elle décède en 1864. Émile Kopp le terminera et dans une très belle préface, il rend un émouvant hommage à son épouse.



Exemplaire du rapport offert par Kopp à la Société industrielle de Mulhouse dont il était membre correspondant. Collection de la Société industrielle de Mulhouse en dépôt à la BUSIM.

Un chimiste industriel indépendant

Amnistié en 1855, Émile Kopp rentre en France. Gerhardt vient d'être nommé à Strasbourg, où il occupe, entre autres, la chaire de toxicologie devenue vacante par le départ de Pasteur à Lille. Il laisse à Kopp la direction de son école

de chimie pratique, rue Monsieur-le-Prince à Paris, école qu'il avait créée en 1851 lorsque, ayant démissionné de Montpellier, il s'était retrouvé sans poste académique. Kopp se dispense ainsi de se soumettre à la déclaration d'allégeance envers Napoléon III exigée dans l'enseignement public. Il n'y reste qu'un an et cède la direction de l'école à Félix Pisani fin 1856. Parmi les élèves se trouve Auguste Scheurer-Kestner (1833-1899), avec qui va se lier une profonde amitié, comme en témoignent les lettres qu'Émile et Pauline lui adressent [7]. Un autre élève, le jeune Américain Francis Humphreys Storer (1832-1914), deviendra le premier professeur de chimie générale et industrielle du MIT lors de sa fondation.

De 1856 à 1868, installé à Saverne où il s'occupe de la direction technique de l'établissement métallurgique de son beau-père (grosse quincaillerie), Kopp mène des recherches personnelles et devient le conseiller en chimie de nombreuses entreprises. Dans cette période de rapide mutation de la chimie, ses publications sont extrêmement variées, mais presque toujours en lien étroit avec l'actualité.

Son travail le plus marquant concerne les colorants naturels. En 1861, dans sa publication « Recherches sur la garance d'Alsace » [8], il décrit un procédé efficace de séparation des colorants contenus dans la racine de garance. Ce procédé, qui joue sur des différences de solubilité dans une eau légèrement acidifiée par l'acide sulfureux, sépare l'alizarine de ce qu'il appelle la purpurine⁽⁵⁾. Le procédé est rapidement mis au point à l'échelle industrielle. Ces produits sont commercialisés par les établissements Schaaf et Lauth à Wasselonne⁽⁶⁾ et obtiennent une médaille à l'Exposition universelle de Londres en 1862. En conséquence, Balard, président de section à Londres, obtient la Légion d'honneur pour Kopp, qui était encore proscrit sept ans auparavant. Il est vrai qu'entre temps, il a décidé d'abandonner totalement la politique⁽⁷⁾, comme en témoigne une lettre de Pauline Kopp à Auguste Scheurer-Kestner [9].

Mais il s'implique aussi dans le nouveau domaine des colorants artificiels. Après s'être intéressé au murexide et à son utilisation en teinture, il publie de 1860 à 1862 dans le *Moniteur scientifique* une monographie des « *Matières colorantes artificielles dérivées du goudron* ». Il suit de très près les procès sur le rouge d'aniline (la fuchsine) dont il rend compte en détail dans le *Moniteur scientifique*⁽⁸⁾ et témoigne à Londres en 1864 dans le procès du bleu d'aniline (Renard contre Levinstein), où il défend pour Renard le brevet de Charles Girard et Georges de Laire.

Kopp ne se limite pas aux colorants. Conseil de la Société des Salines de l'Est, il contribue à l'élaboration d'une théorie de la préparation de la soude par le procédé Leblanc et propose un procédé qui permet la régénération du soufre, montrant qu'il est possible de recycler les résidus du procédé Leblanc, ce qui protège l'environnement tout en réduisant l'achat de soufre. Toutefois, c'est un procédé légèrement différent, proposé par A.W. Hofmann (1818-1892), qui sera installé à Dieuze.

Le professeur de chimie industrielle

Mais en 1868, la carrière de Kopp va prendre un nouveau tournant qui le ramène à son activité première d'enseignant. Lors de sa création, le Musée royal industriel de Turin propose à Émile Kopp qui l'accepte, la chaire de chimie technique. Il l'occupe de janvier 1869 à mars 1871. Ses efforts considérables pour vaincre les difficultés de la création *ex nihilo* d'un

enseignement et d'un laboratoire commencent à porter leurs fruits, lorsqu'il est appelé comme professeur de chimie technique à l'École polytechnique de Zurich pour succéder à son ami et second beau-père⁽⁹⁾, Pompejus Bolley, décédé brutalement. Ses qualités d'enseignant et de praticien y attirent de nombreux étudiants et en quelques années, il forme un nombre impressionnant de chimistes de talent [10]. Citons par exemple Otto Witt (1853-1915), qui, le premier, relie les qualités tinctoriales d'une molécule à sa structure et à la nature des substituants, Emilio Noelting (1851-1922), l'un des promoteurs des règles de substitution en chimie aromatique et qui dirige avec succès l'École de chimie de Mulhouse pendant trente-cinq ans, ou Robert Gnehm (1852-1926), qui succèdera à Kopp à l'École polytechnique de Zurich, et où, après une brillante carrière dans l'industrie suisse des colorants, il reviendra et en deviendra le directeur.

Emilio Noelting, qui a décrit de manière très détaillée la formation dispensée à l'École polytechnique de Zurich, nous a laissé un témoignage précis et admiratif sur l'enseignement d'Émile Kopp : « *Le chercheur en garance qu'était Kopp devait évidemment ressentir un intérêt majeur pour l'alizarine de synthèse découverte en 1868 par Graebe et Liebermann, et les synthèses ont été immédiatement reprises par les étudiants au laboratoire. Mais ce n'est pas uniquement sur le thème des matières colorantes, mais bien au-delà avec tous les autres domaines relatifs aux technologies inorganiques et organiques que Kopp était fondamentalement familier. Cela se percevait au cours de ses conférences, moins remarquables par la finition de leur forme que par la maîtrise absolue des thèmes présentés, ce qui les rendait extraordinairement passionnantes. Kopp, un Alsacien de naissance, a commencé en France et à Lausanne, puis plus tard à Turin, par faire des conférences en langue française, et ce n'est qu'à l'issue de sa cinquantième année révolue qu'il commença à faire ses enseignements universitaires en langue allemande. Son expression allemande était très fluide, mais, comme cela est fréquemment le cas des Alsaciens, il lui arrivait ci et là de consteller son allemand d'expressions françaises* » [11]. Noelting insiste ensuite longuement sur le soin avec lequel Kopp suivait ses élèves au laboratoire puis les aidait dans leur vie professionnelle, et il conclut : « *Que dans de telles conditions, les étudiants fussent animés à l'encontre de leur enseignant d'un attachement passionné ne peut évidemment pas être surprenant.* » Dans ses recherches comme dans son enseignement, Kopp, qui a cru tout de suite aux propositions théoriques de Gerhardt, s'est adapté rapidement aux évolutions de la chimie. Par exemple, comme le souligne Noelting, conscient de l'importance de cette découverte, il fit rapidement faire la synthèse de l'alizarine à ses étudiants.

Durant cette période, Kopp participe à la rédaction de deux traités de chimie industrielle, d'abord en collaboration avec P. Bolley puis, après le décès de celui-ci, en publiant de nouvelles éditions. Ces ouvrages, d'abord publiés en allemand, sont traduits en français sous les titres suivants : « *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques appliquées aux arts et à l'industrie* » et « *Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille* » (figure 2). Il collabore aussi à la première édition du *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, dans laquelle il traite des produits et des procédés relatifs à l'industrie chimique.

Collaborateur du *Répertoire de chimie appliquée* lors de sa création en 1860, Kopp est membre de la Société chimique de Paris avant 1862 et de plusieurs autres sociétés savantes en France. Il fut aussi, beaucoup plus tard et à la demande de

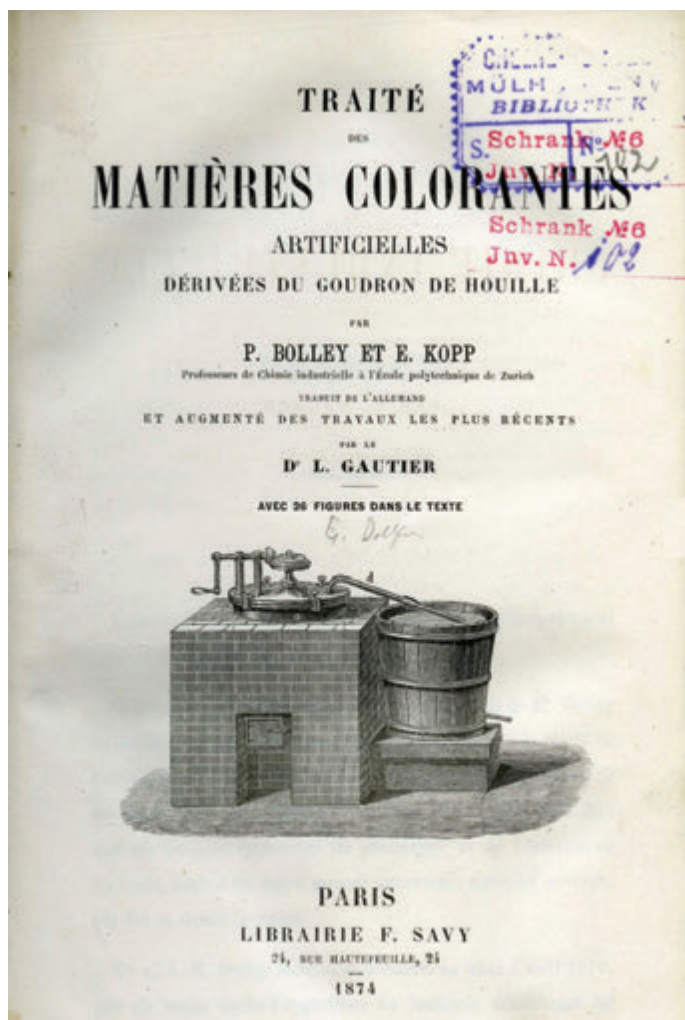


Figure 2 - *Traité des matières colorantes artificielles*, 1874 (traduit de l'allemand), Fonds BUSIM-ENSCMU.

son ami A.W. Hofmann, qui venait de la créer sur le modèle de la Chemical Society et en était le président, membre du Bureau de la Société chimique allemande (Deutsche Chemische Gesellschaft). Il fut également rapporteur pour la Suisse sur l'*Exposition universelle de Vienne* de 1872. Mais surtout, proche du Dr Quesneville, il collabora pendant toute sa vie professionnelle au *Moniteur scientifique* par un nombre impressionnant d'articles.

Malheureusement, Émile Kopp n'enseigne à Zurich qu'un peu moins de cinq années, car il décède brutalement d'un accident vasculaire cérébral le 30 novembre 1875.

Une lignée de cadres de l'industrie chimique

Si ses activités politiques ont mis fin à une carrière d'enseignant universitaire classique, du moins en France, son exil en Angleterre lui a fait découvrir la chimie industrielle, domaine dans lequel il est rapidement devenu un des maîtres incontestés. À la fin de sa vie, il a pu réconcilier ces deux pôles en devenant professeur de chimie industrielle dans des établissements prestigieux. Plusieurs de ses élèves suivront cette même voie et formeront les cadres de l'industrie chimique, alors en pleine évolution, jusqu'à la Première Guerre mondiale.

De nombreux chimistes français du XIX^e siècle ont accédé à des fonctions politiques, ce qui était une reconnaissance de l'importance sociale croissante de la science et des savants. Citons par exemple Louis Joseph Gay-Lussac et Louis-Jacques

Thenard, députés puis pairs de France, Jean-Baptiste Dumas, ministre, Auguste Scheurer-Kestner, vice-président du Sénat, sans oublier bien sûr Marcelin Berthelot, qui collectionna les ministères et les académies. L'intérêt réel de Kopp pour la chose publique, et son idéalisme, lui créèrent au contraire bien des difficultés et *in fine* un parcours professionnel des plus originaux.

Cet article fait suite à la conférence donnée par l'auteur dans le cadre de la « Journée Varia : Chimie et chimistes, XIX^e-XX^e siècles », organisée par le Groupe d'histoire de la chimie (GHC) de la Société Chimique de France, qui s'est tenue le 18 octobre 2017.

(1) Il existe une biographie d'Émile Kopp : Meunier V., M. Émile Kopp chevalier de la Légion d'honneur, dans *Les légionnaires de l'Exposition Universelle de 1862*, 1863, et de nombreuses notices nécrologiques. Nous ne citerons que les plus détaillées : Gnehm R., Emil Kopp, *Berl. Ber.*, 1876, IX, p. 1950 ; Goeppelsroeder F., Notice nécrologique sur Charles-Émile Kopp, *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1876, XLVI, p. 250 ; Piccard J., Émile Kopp, *Actes Soc. Helv. Sci. Nat.*, 1876, 59, p. 363.

(2) Pour un historique de la découverte du phosphore rouge, voir Le Blanc F., Notice sur Émile Kopp, *Bull. SEIN*, 1876, 75, p. 325.

(3) Gerhardt a proposé en 1843 un nouveau système d'équivalents (poids atomiques C = 12, O = 16 et ceux des métaux divisés par deux par rapport à Berzelius) qui divise les formules des corps organiques par deux. C'est essentiellement ce système d'équivalents, légèrement amendé en ce qui concerne certains métaux, qui permettra à Cannizzaro de réhabiliter l'hypothèse d'Avogadro lors du Congrès de Karlsruhe en 1861.

(4) Cette manifestation n'eut pas un véritable soutien populaire et se termina, dans les locaux du CNAM, par la déroute des organisateurs. La loi du 12 août 1849 défère tous les signataires de la proclamation du CNAM devant la Haute Cour de justice de Versailles qui siège à partir du 12 octobre. Voir https://fr.wikipedia.org/wiki/Journ%C3%A9e_du_13_juin_1849 et le témoignage détaillé d'un des colistiers de Kopp, Sébastien Commissaire, www.alyon.org/litterature/livres/XIX/naturalisme/sebastien_commissaire

(5) P. Schützenberger et M. Schiffert montreront que ce produit, aussi connu sous le nom de pourpre de Kopp, contient au moins quatre colorants : la purpurine, la pseudopurpurine et deux autres colorants, dont ils déterminent les formules brutes, *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1864, XXXIV, p. 70.

(6) Un rapport au nom du Comité des arts chimiques décrit en détail le procédé industriel : Barreswil C.-L., *Bull. SEIN*, 1864, 63, p. 78. On peut noter qu'une lettre de Schaaf et Lauth à Chevreul de 1872 (citée par Fournier J., *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, 2005, 347, p. 366) fait déjà état de la « redoutable concurrence » de l'alizarine artificielle commercialisée par BASF en 1870.

(7) Le site de l'Assemblée nationale (www2.assemblee-nationale.fr/sycomore/fiche/%28num_dept%29/10881) indique que Kopp se serait ultérieurement rallié à l'Empire parce qu'il a soutenu Zorn de Bulach lors d'une élection législative. Ce soutien allait à un ami de son beau-père et tous les témoignages indiquent qu'il ne faisait plus de politique.

(8) Sur ces procès et leurs conséquences, voir Chastrette M., La découverte de la fuchsine, *L'Act. Chim.*, 2009, 333, p. 48.

(9) Kopp avait épousé en 1867 Élise Bolley (1839-1920), fille de son collègue et ami, le chimiste Pompejus Alexander Bolley (1812-1870), l'un des fondateurs de l'École polytechnique fédérale de Zurich en 1855.

[1] Kopp E., *C. R. Acad. Sci.*, 1844, XVIII, p. 871.

[2] Kopp E., *C. R. Acad. Sci.*, 1844, XVIII, p. 875.

[3] *Correspondance de Charles Gerhardt* publiée et annotée par Marc Tiffeneau, Masson, 1918, tome 1, p. 53 et p. 63.

[4] *Ibid.*, p. 83.

[5] Igersheim F., *Politique et administration dans le Bas-Rhin (1848-1870)*, Presses universitaires de Strasbourg, 1993.

[6] About E., *L'Alsace, 1871-1872*, Hachette, 10^e édition, 1905, p. 89.

[7] *Correspondance adressée à Auguste Scheurer-Kestner*, BNU Strasbourg, Ms 5982, folios 424 à 457.

[8] Kopp E., Recherches sur la garance d'Alsace, *Bull. Soc. Ind. Mulhouse*, 1861, XXXI, p. 145.

[9] *Ibid.* [7], lettre de Pauline Kopp du 18 juillet 1862.

[10] Noelting E., Lettre d'un vieux collaborateur du *Moniteur scientifique* à propos du centenaire d'Émile Kopp, *Moniteur scientifique*, 1918, 8, p. 32.

[11] Noelting E., Otto Nikolaus Witt, *Berichte der Deutschen Chemische Gesellschaft*, 1917, 49, p. 1751.

Jean Michel CHÉZEAU,

professeur retraité de chimie-physique à l'Université de Haute-Alsace, ancien directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse.

* jeanmichel.chezeau@orange.fr

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

Analytical
and
Bioanalytical Chemistry

 Springer
the language of science

WILEY-VCH



Les journaux de ChemPubSoc*

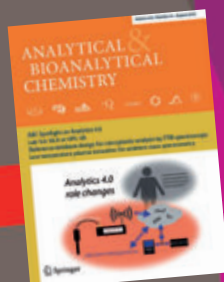
* ChemPubSoc regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

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

L'Actualité Chimique



Société Chimique de France



NOUVEAU

Coming Soon!

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

Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité



Chimie et Alexandrie
dans l'Antiquité
13 FEVRIER 2019

Le prochain colloque « Chimie et... » de la Fondation de la Maison de la Chimie s'annonce encore très intéressant puisqu'il va cette fois nous entraîner du côté de l'une des villes les plus importantes de l'Antiquité, fondée il y a près de 2 400 ans. Il mettra en avant les recherches menées par le Centre d'Études

Alexandrines depuis 1990 qui, par ses fouilles, ses prospections et ses recherches, se consacre à l'étude du patrimoine archéologique et historique de la ville.

La chimie a joué un rôle important dans le monde alexandrin antique et elle joue aussi un rôle important dans l'étude archéologique et dans la conservation de ces témoignages. L'archéologie moderne utilise en effet largement les méthodes de la chimie, non seulement pour la caractérisation, mais aussi pour la conservation et la restauration des objets. Elle permet aussi de redécouvrir la chimie utilisée dans des technologies de fabrication des objets du monde antique et médiéval, celle des matériaux utilisés, mais aussi de comprendre la chimie du vieillissement des objets des fouilles sous-marines.

Des experts de ces différents domaines illustreront ces points à partir de nombreux exemples issus du patrimoine alexandrin et montreront l'extraordinaire évolution récente de la recherche archéologique qui permet d'avoir accès à une compréhension renouvelée du patrimoine de l'humanité et de le rendre accessible au plus grand nombre. Alors rendez-vous le **mercredi 13 février 2019** pour ce vingtième colloque. N'attendez pas trop pour vous inscrire, les places vont partir vite !

En attendant février, vous pouvez retrouver les vidéos des précédents colloques sur le site de la Fondation et/ou vous (re)plonger dans les livres « Chimie et... » (voir 2^e de couv. et p. 57), dont le prochain est annoncé pour janvier : *Chimie et biologie de synthèse : les applications*.

• Accès gratuit sur inscription.

Plus d'information sur : <https://actions.maisondelachimie.com/colloque/colloque-chimie-et-alexandrie-dans-lantiquite>

l'université en octobre dernier, le rythme s'est grandement accéléré. Début novembre, rendez-vous était pris avec Caroline Tokarski. Cette spécialiste en spectrométrie de masse de haute résolution, prix Chercheur 2011 de la division Chimie analytique de la Société Chimique de France, identifie les protéines, les lipides et les sucres dans les œuvres d'art comme dans les vestiges archéologiques. Une expertise et une passion qui la mènent dans de nombreux musées à travers le monde pour percer les secrets des chefs-d'œuvre et mettre à jour les menaces qui pèsent sur leur conservation.

Tous ces portraits ont été regroupés dans un site spécialement conçu par le CNRS pour cette Année de la chimie sur lequel on trouvera également un agenda des événements à venir et l'accès au nouveau **blog « Matières à penser »** qui s'est enrichi d'un second article depuis notre dernier numéro. Il s'agit cette fois de « IA et mémoires : la chimie pour aller au-delà de la loi de Moore ? » : le chimiste Laurent Cario de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes nous y explique que la quête de nouveaux matériaux pourrait bien profiter aux mémoires puis à l'intelligence artificielle en contournant les limites attendues de la miniaturisation en microélectronique, remettant ainsi en question la loi de Moore.

• <http://anneedelachimie.cnrs.fr/focus-recherche>

Concours de nouvelles autour du parfum

« Alchimie des parfums : le mystère des fragrances », c'est le thème spécialement retenu pour l'Année de la chimie de la session 2019 du concours de « Nouvelles avancées », coorganisé par l'ENSTA ParisTech et l'École polytechnique. Il vous invite à explorer l'univers des senteurs sous le prisme de la chimie et de l'alchimie. Trois catégories seront distinguées : étudiants et élèves scientifiques ; grand public ; élèves et classes du secondaire.

• Envoi des nouvelles **jusqu'au 31 janvier 2019**.

<http://nouvelles-avancees.ensta-paristech.fr>

Rendez-vous sur
www.anneedelachimie.fr
pour suivre
toutes les actions programmées

Distinctions

Bourses « Pour les Femmes et la Science »

Les bourses France L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science 2018 ont été remises en octobre à 30 boursières issues de tous horizons scientifiques sélectionnées parmi près de 900 candidates pour leur excellence académique. Elles ont reçu une bourse de recherche (15 000 € pour les vingt doctorantes, 20 000 € pour les dix postdoctorantes) et bénéficient d'un programme de formation en leadership, complémentaire à leur parcours scientifique. Elles rejoignent ainsi les 3 100 femmes scientifiques accompagnées et mises

2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université



Focus sur le CNRS

Partir à la rencontre de chimistes talentueux dans différents domaines, c'est ce que nous propose le CNRS à travers ses « Portraits » et ses « Entretiens avec... » en ligne depuis 2012. Depuis le lancement de l'Année de la chimie de l'école à



Céline Pagis (en haut) et Caroline Rossi-Gendron (en dessous), lauréates 2018.
© Fondation L'Oréal/Carl Diner.

en lumière depuis la création du programme L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science en 1998 pour soutenir la place des femmes dans la recherche.

Parmi les lauréates, deux brillantes jeunes chimistes :

- **Céline Pagis**, doctorante IFP Energies nouvelles/Ircelyon, distinguée pour la qualité de ses travaux dans le domaine de la chimie des matériaux et de la catalyse, « Des nanomatériaux contre le gaspillage alimentaire », mais aussi pour son engagement passionné dans son métier de chercheuse et sa volonté de le partager.

Elle vise à synthétiser une nouvelle morphologie de cristaux de zéolithes, sous forme de « nano-boîtes », qui présente un double intérêt : des fines parois qui permettent d'accélérer la diffusion des molécules au sein des cristaux zéolithiques lors des réactions catalytiques, et une large cavité interne qui permet d'augmenter la capacité de stockage de molécules⁽¹⁾. Ces nouveaux matériaux ont été testés pour le stockage d'une molécule inhibitrice du murissement de certains fruits et légumes. Dans la mesure où plus d'un tiers des fruits et légumes sont gaspillés entre le champ et l'assiette du consommateur, cette application pourrait constituer un levier pour réduire le gaspillage alimentaire.

- **Caroline Rossi-Gendron**, doctorante au laboratoire PASTEUR de l'École normale supérieure de Paris, qui fabrique des nanomachines en tissant de l'ADN et en utilisant une molécule photosensible capable de détenir l'ADN sous un éclairage UV et de le retisser sous un éclairage bleu. Elle envisage ainsi de contrôler à distance ces nanomachines biocompatibles grâce à la lumière, ce qui pourrait déboucher sur des applications en médecine⁽²⁾.

En 2018-2019, à l'occasion de l'Année de la chimie de l'école à l'université, elle souhaite « aller à la rencontre des jeunes pour leur expliquer ce qu'est la vie de chercheur », avec l'envie de susciter des vocations.

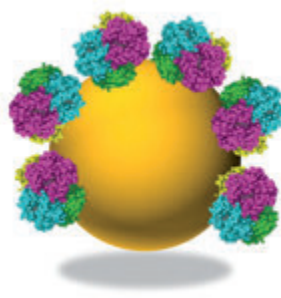
- Communiqué de presse : www.fondationloreal.com/documents/e91e2860-d266-445f-bf23-4852c04dc93b/download?lang=fr

- (1) www.ifpenergiesnouvelles.fr/Publications/Info-Science/Fil-d-Info-Science/Celine-Pagis-doctorante-IFPEN-IRCELYON-recoit-la-Bourse-L-Oreal-Unesco-Pour-les-Femmes-et-la-Science

- (2) www.chimie.ens.fr/?q=umr-8640/microfluidique/prix_et_distinctions/boursi-re-l-or-al-unesco-pour-les-femmes-et-la-science-

Recherche et développement

Vers un substitut sanguin à base de nanoparticules de silice



Molécules d'hémoglobine adsorbées à la surface d'une nanoparticule de silice d'une vingtaine de nanomètres de diamètre. © Stéphanie Devineau.

Diverses anomalies peuvent affecter le transport de l'oxygène par le sang et nécessiter une transfusion. Comme l'hémoglobine est très toxique pour les reins quand elle n'est pas contenue dans les globules rouges, la mise au point de substituts sanguins représente un véritable défi pour la recherche. Ces substituts limiteraient les risques de transmission d'agents pathogènes, les problèmes de compatibilité entre groupes sanguins et de pénurie liés aux transfusions sanguines. Des scientifiques du laboratoire Nanosciences et innovation pour les matériaux, la biomédecine et l'énergie (NIMBE, CNRS/CEA, Gif-sur-Yvette), en collaboration avec des médecins de l'hôpital Henri Mondor de Créteil, ont utilisé des nanoparticules de silice pour transporter l'hémoglobine [1]. L'hémoglobine accrochée à la surface des nanoparticules conserve sa structure qui lui permet de capter le dioxygène de façon proche de ce qui se passe dans les globules rouges. Transportée par des nanoparticules bien plus petites que les globules rouges, l'hémoglobine pourrait alors libérer le dioxygène dans les capillaires privés d'oxygène par les occlusions. Très encourageants, ces résultats *in vitro* devront à présent être testés *in vivo*. Ces travaux ouvrent des perspectives dans le traitement de maladies telles que la drépanocytose qui affecte la quantité et la structure de l'hémoglobine.

[1] Devineau S. *et al.*, Manipulating hemoglobin oxygenation using silica nanoparticles: a novel prospect for artificial oxygen carriers, *Blood Advances*, 2018, 2, p. 90.

• Source : CNRS, 31/10/2018.

« Diversify Chemistry »

Lors d'un colloque de l'American Chemical Society fin 2017, Anne J. McNeil, chercheuse au Département de chimie de l'Université de Michigan, constate que les conférenciers du symposium consacré aux polymères auquel elle assiste sont tous des hommes, et très majoritairement blancs – situation plutôt fréquente. Elle se dit qu'il y a pourtant de nombreuses chercheuses talentueuses dans ce domaine et que cela ne devrait pas se produire de nos jours.

Heureusement, la communauté scientifique commence à bouger (par exemple en France avec la création en juin du Comité parité-égalité au CNRS), et pour apporter sa contribution, « au lieu de juste se plaindre sur Twitter », elle lance en août dernier l'**annuaire en ligne « Diversify Chemistry »**⁽¹⁾. Il a pour objectif de donner de la visibilité aux groupes sous-représentés dans la communauté de chimie universitaire, d'injecter de la diversité dans les conférences, les recherches d'emploi et l'attribution des distinctions. Trois mois après, l'annuaire comptait déjà près de 200 membres...

À signaler toujours au sujet de la sous-représentation des femmes en sciences, la conférence « **Femmes de sciences oubliées: les invisibles, les spoliées, les femmes de...** » le **22 janvier** prochain à l'Académie des sciences dans le cadre du cycle Histoire et philosophie des sciences⁽²⁾.

(1) www.diversifychemistry.com

(2) Pour en savoir plus : www.academie-sciences.fr/fr/Seances-publiques/5-a-7-femmes-de-sciences-oubliees.html

Environnement, santé, sécurité

Exemples récents d'utilisation de l'hydrogène dans la mobilité

Une pile à combustible utilisant de l'hydrogène et l'oxygène de l'air fournit de l'électricité tout en ne rejetant pas de CO₂ dans notre atmosphère ; elle produit aussi de l'eau pure valorisable. Nous avons signalé en février 2017 l'activité à Paris de cinq taxis Hyundai ix35 utilisant de l'hydrogène fourni par Air Liquide [1]. En deux ans, cette utilisation s'est développée de façon significative sur route, mais aussi sur rails, par voie d'eau et dans les airs.

La création d'un Conseil international de l'hydrogène [2] de quarante entreprises devrait favoriser cette dynamique ; celle-ci est importante pour diminuer la pollution atmosphérique mais

33^e édition du Forum Horizon Chimie



La nouvelle édition du Forum – organisée par les élèves de quatre écoles de la Fédération Gay-Lussac :

Chimie ParisTech (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris), l'ECPM (École européenne de chimie,

polymères et matériaux de Strasbourg), l'ENSIC (École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy) et l'ESPCI Paris (École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris) en partenariat avec la Société Chimique de France notamment – aura lieu le **31 janvier 2019**. Le Forum ouvre ses portes à des domaines variés : chimie bien sûr, mais aussi pétrochimie, cosmétique, agroalimentaire, informatique, pharmacie, énergie et conseil. Il propose également des relectures de CV, des simulations d'entretiens d'embauche...

Chaque année, près de 40 entreprises et 1 500 visiteurs se retrouvent à la Maison de la Chimie (Paris 7^e). Cette manifestation – dont le parrain pour 2019 est Siamak Djafarian, vice-président Molding Compounds chez Evonik – est le lieu privilégié pour les entreprises qui veulent promouvoir leurs activités et leurs valeurs auprès des cadres de demain : élèves ingénieurs, étudiants de l'université ou diplômés en chimie. Ces derniers auront l'occasion d'appréhender les perspectives qui leur sont offertes au sein des différents exposants présents. Ces échanges débouchent souvent sur des propositions d'emploi ou de stage.

• Accès libre, pour en savoir plus : [@HorizonChimie](https://forumhorizonchimie.fr)



aussi sonore dans un monde de plus en plus urbanisé comprenant déjà 31 mégapoles de plus de dix millions d'habitants.

Sur terre

Véhicules individuels : la flotte de la société de taxis parisiens Hype, qui a été lancée en décembre 2015 pendant la COP 21 avec cinq premiers véhicules, compte désormais une centaine de Toyota Mirai (photo 1) et Hyundai ix35 et vise 600 véhicules avant fin 2020. Leur autonomie est de l'ordre de 500 km et la durée annoncée d'un plein de trois à cinq minutes. La Mirai (« avenir » en japonais) est dotée d'une batterie nickel-métal capable de stocker l'électricité récupérée lors de la décélération du véhicule. L'entretien se fait chez un concessionnaire Toyota. Son achat serait possible sous peu pour les particuliers en France, sous réserve d'un développement de l'infrastructure de ravitaillement en hydrogène.

Autobus : dans les sites favorables à la formation de pollution atmosphérique, comme en Californie, il est particulièrement important d'utiliser des bus fonctionnant au moyen d'hydrogène. De plus, l'hydrogène présente l'avantage pour l'exploitant de bénéficier d'une autonomie supérieure à celle d'un bus électrique utilisant des batteries dont le poids constitue un handicap économique. En Europe, il existe plusieurs projets, notamment les programmes JIVE (« Joint Initiative for hydrogen Vehicles across Europe ») (2017-2022) et JIVE 2 (2018-2023) qui portent sur le développement de 291 bus en Allemagne, France – où trois villes se sont positionnées pour la 2^e phase de développement de JIVE : Auxerre, Toulouse et Pau –, Italie, Norvège, Royaume-Uni, Suède... [3].

En Asie, Toyota a prévu une flotte du Sora (acronyme de « sky ocean river air »), qui pourra accueillir jusqu'à 79 passagers (photo 2), premier bus à pile à combustible homologué au Japon et lancé en mars dernier, à l'occasion des Jeux olympiques et paralympiques de Tokyo en 2020. Le constructeur japonais a annoncé fin septembre qu'il allait fournir sa technologie au constructeur de bus portugais CaetanoBus. Ce dernier prévoit de sortir ses nouveaux véhicules « zéro émission » dès 2019.

Camions : la Suisse a déjà montré son souci, en pratiquant le ferro-routage, de diminuer la pollution produite par le camionnage. En complément, elle utilisera dans les cinq prochaines années des camions Hyundai à hydrogène d'environ 400 km d'autonomie (pour un plein durant sept minutes). C'est ce qu'a annoncé fin septembre l'entreprise sud-coréenne qui va lui fournir un millier de véhicules à partir de fin 2019. Hyundai, qui a été le premier en 2014 à commercialiser des voitures à hydrogène, semble bien décidé à être le premier entrant aussi sur le marché des camions à hydrogène.

Toyota a également manifesté son intention de se lancer sur le marché en utilisant son expérience pour proposer un camion dit de seconde génération.

Trains : en Europe, près de la moitié du réseau ferroviaire n'est pas électrifié et utilise des moteurs diesel. Dès 2012, Alstom, précurseur, a étudié l'utilisation d'hydrogène, ce qui a conduit au modèle Coradia iLint, premier train de voyageurs au monde à tirer son énergie de traction d'une pile à combustible. Il peut transporter 300 passagers à 140 km/h avec une autonomie de l'ordre de 800 km. Ce modèle est en exploitation en Basse Saxe depuis septembre 2018 (photo 3).

Sur l'eau

Cette utilisation de l'hydrogène avait été pensée par Jules Verne [4], ce qui a induit la ville où il est né, Nantes, à donner son nom à un bateau-bus utilisant l'hydrogène, le Jules Verne 2,

première navette fluviale française à propulsion hydrogène entrée en service fin avril (photo 4).

D'autres villes utilisent des bateaux bus à hydrogène : La Rochelle, précurseur avec Michel Crépeau en matière d'environnement, Bordeaux... Enfin, des ferrys reliant des centres urbains, dans le monde, utilisent de l'hydrogène comme source d'énergie.

Dans les airs

L'Union européenne, avec 34 partenaires privés et publics, a financé le programme Cryoplane (2000-2002) qui a confirmé la viabilité de l'avion à hydrogène liquide. Un tel avion aurait au décollage un poids sensiblement inférieur à celui d'un avion utilisant du kérosène. Par ailleurs, l'énergie hydrogène permettrait un rayon d'action plus élevé aux aéronefs du type drone, qui connaissent un développement rapide tant pour des applications civiles que militaires.

Philippe Pichat

L'auteur, ingénieur expert, docteur ès sciences, a une longue expérience, alors nécessairement précautionneuse avec l'hydrogène, qui lui fait admirer les progrès récents effectués dans sa production et sa distribution et l'incite à les faire mieux connaître (www.innov-action.com).

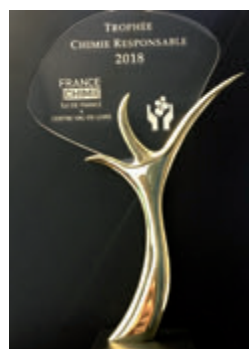
[1] Pichat P., Accessibilité accrue à l'hydrogène, *L'Act. Chim.*, 2017, 415, p. 57.

[2] Global Hydrogen Leaders Forum, San Francisco, 13 sept. 2018, <http://hydrogencouncil.com/global-hydrogen-leaders-forum>

[3] www.afhyac.org/documents/divers/Pr%C3%A9sentation%20de%20l%27opportunit%C3%A9%20bus%20%C3%A9lectriques%20%C3%A0%20hydrog%C3%A8ne%20-%202008.01.2018.pdf

[4] Verne J., *L'île mystérieuse*, Éditions Hetzel, 1874.

Trophées « Chimie responsable » 2018 Ile-de-France et Centre-Val de Loire



Initiée par France Chimie Ile-de-France et Centre-Val de Loire, cette 5^e édition des Trophées a été l'occasion de montrer une industrie engagée dans des démarches de progrès et de responsabilité, capable de proposer des solutions et des produits respectueux de l'environnement et de la santé et de contribuer à améliorer la qualité de vie de chacun.

La cérémonie qui s'est tenue dans la Préfecture des Hauts-de-Seine à Nanterre le 13 novembre dernier a récompensé les entreprises de chimie les plus exemplaires de ces deux régions ainsi que leurs salariés, dans six catégories :

• **Trophée Santé** (pour les démarches visant à améliorer la qualité de vie au travail et la santé des salariés) : **PMC Isochem**, spécialisée dans la synthèse organique fine et industrielle de molécules destinées aux marchés pharmaceutique et cosmétique principalement en synthétisant des principes actifs et des intermédiaires, pour la **diminution du bruit au poste de travail**.

Le site de production de Pithiviers est doté d'une unité d'évapo-incinération traitant les déchets liquides, qui sont éliminés par un procédé d'incinération générant des déchets salins. Le sel récupéré par filtration est conditionné en big bag par l'intermédiaire de deux vis sans fin de type ressort. Les matériels sont soumis à des conditions très difficiles (corrosion, érosion) et la qualité des sels évolue. Quand ils deviennent trop collants, le matériel finit par se casser. Le changement des vis, opération longue et difficile, était devenu trop fréquent et

pesait lourdement sur le moral de l'équipe. De plus, ces vis frottent et vibrent contre une gaine métallique en permanence, générant un niveau sonore de 94 dB qui oblige le personnel à porter des protections auditives en permanence. Cette problématique avait ainsi un impact très important sur le plan ergonomique et psychologique pour l'équipe et financier pour l'entreprise.

Un groupe de travail a donc été mis en place afin de trouver une technologie plus adaptée au conditionnement des sels. Après une étude comparative, des essais ont été effectués avec des vis à grains de type hélicoïdal, utilisées depuis longtemps chez les semenciers. Cette technologie simple, peu coûteuse et répondant parfaitement aux problématiques du bruit et de l'ergonomie, a très vite été adoptée par les utilisateurs.

• **Trophée Sécurité** (pour les démarches visant à améliorer la sécurité des salariés sur leur site grâce à l'implication et à l'engagement de ces mêmes salariés): **BASF**, pour l'**amélioration de la zone de travail des opérateurs lors d'opérations de manipulation de flexibles de dépotage**.

BASF Health and Care Products France propose des matières premières et des ingrédients naturels pour l'alimentation, la nutrition, la santé, ainsi que pour l'industrie de la cosmétique et celle des détergents et nettoyants. Les sites de Meaux (Ile-de-France) et Boussens fournissent des solutions pour bon nombre d'autres industries : peintures et encres, lubrifiants, agriculture et forage. Le dépotage des wagons de matière première (huile végétale) se fait avec des flexibles lourds et encombrants. Lors de leur déconnexion, du liquide peut s'écouler sur le sol et leur manutention est difficile. De nombreux signalements de mal de dos et quelques déversements ont été reportés de façon régulière.

Un opérateur expérimenté a soumis l'idée de manipuler le flexible à l'aide d'une poulie, d'un câble et d'une manivelle pour maintenir le flexible en position haute. La réalisation technique a été conçue en interne de façon participative avec les opérateurs du service concerné et la mise en œuvre s'est faite avec un assemblage d'équipements standards disponibles sur le marché, débouchant sur l'amélioration nette de l'encombrement de la zone, l'optimisation de la manutention et l'amélioration du nettoyage, du traitement des eaux usées et de la durée de vie des flexibles.

• **Trophée Environnement** (pour les entreprises ayant engagé des démarches pour réduire leurs impacts sur l'environnement) : **PMC Isochem**, pour la **diminution des odeurs et des émissions de COV**.

Certains déchets liquides du site de Pithiviers, ainsi que les solvants à recycler, font l'objet d'enlèvements par camion-citerne pour envoi dans des centres agréés de traitement ou de valorisation. Les citernes utilisées étaient équipées de pompes volumétriques et le ciel gazeux de la citerne était envoyé vers un système de captage des COV. L'efficacité de cette installation n'était cependant pas satisfaisante aux regards des objectifs de l'entreprise en termes de protection de l'environnement. En effet, depuis la mise en place de la revalorisation d'un solvant très odorant, le risque de nuisances olfactives lors des chargements de citernes était important.

Un groupe de travail multidisciplinaire a été mis en place afin d'étudier les différentes solutions permettant de confiner intégralement les émissions gazeuses de l'opération d'empotage des citernes routières en solvants à régénérer ou en déchets liquides à traiter. Le choix s'est porté sur un système de collecte du ciel gazeux de la citerne, *via* une canne d'évent, vers la cuve. Une fois l'efficacité de ce système établie,

53 126.9 I Iodine
92 238.0 U Uranium
91 231.0 Pa Protactinium
6 12.01 C Carbon

PARIS, FRANCE

100
IUPAC
Célébration du centenaire

5-12 juillet
2019
www.iupac2019.org

Inscrivez-vous dès maintenant !

l'idée a été généralisée à tous les solvants à régénérer et déchets liquides du site. Les résultats, en termes de protection de l'environnement, sont très probants puisque le site ne constate plus aucune émission d'odeurs ni de COV lors des chargements de citernes (phase de transfert).

• **Trophée Énergie** (pour les démarches visant à réduire la consommation d'énergie, à améliorer l'efficacité énergétique et à équilibrer le mix énergétique): **SARP Industries**, entreprise leader en Europe pour le traitement et la valorisation des déchets dangereux, pour la **valorisation de la vapeur sous forme d'électricité**.

À la suite de la fermeture de la centrale thermique située à proximité, à qui SARP Industries vendait la plus grande partie de la vapeur saturée générée par le site, un projet de valorisation de cette vapeur et de recherche d'autonomie énergétique a été lancé, consistant à installer un moteur à vapeur de 16,5 t/h produisant 1,2 MW électrique. L'énergie produite est entièrement consommée sur le réseau interne de l'usine nécessitant environ 24 GWh par an. Ainsi, le moteur à vapeur permet de couvrir un total de 40 % de la consommation électrique du site.

• **Trophée RSE*** (pour les démarches locales et sociétales au travers d'actions environnementales ou de transmission de savoir) : **CHRYSO**, qui conçoit, développe, produit et distribue des solutions innovantes pour la construction durable, pour la **cotation du capital immatériel**.

Alors que l'entreprise est toujours présentée sous la forme de son bilan comptable, les études réalisées sur la valorisation des sociétés montrent que leur richesse est représentée à plus des deux tiers par leur capital immatériel. « *Le facteur humain est le plus important* » : une démarche RSE qui ne resterait attachée qu'aux indicateurs classiques de gestion d'entreprise passerait à côté de ce message fondamental. La mesure du capital immatériel propose ainsi une vision prenant en compte des facteurs plus axés sur la vie intérieure et extérieure de l'organisation : des critères extra-financiers (organisation, humain, systèmes d'information, marque, partenaires, client, savoir). Les mesures effectuées par un cabinet spécialisé ont permis de qualifier objectivement la performance extra-financière de l'entreprise et de donner un signal fort et positif aux collaborateurs.

CHRYSO entretient cette cotation depuis quatre ans. Elle assure une cohérence entre le discours et les actes, en montrant ce qui peut être perçu de l'extérieur avec l'analyse de résultats autres que les résultats comptables ; une autre façon de présenter l'entreprise qui est aujourd'hui utilisée auprès de clients ou d'investisseurs.

• **Trophée Coup de cœur** (pour les entreprises cotaitantes ayant eu une démarche visant à améliorer la sécurité des salariés et des riverains): **Veolia Eau Ile-de-France**, qui contribue à une gestion de la ressource en eau, pour une **barrière technique pour la sécurisation du dépotage**.

Dans le cadre des études de dangers réalisés sur des sites de production d'eau potable d'Ile-de-France, le risque majeur identifié est le mélange de produits chimiques incompatibles à la suite d'une erreur humaine lors d'un dépotage, entraînant un dégagement de gaz toxique. Les produits chimiques concernés peuvent générer des gaz létaux s'ils sont mélangés deux à deux. Les modélisations réalisées font état d'une zone d'effets létaux qui s'étendrait sur plusieurs centaines de mètres environ autour des sites avec une zone d'effets irréversibles sur plusieurs kilomètres. Ce risque est commun à tous les sites industriels dès lors qu'ils se font livrer au moins un produit chimique en citerne.

Aucune solution technique offrant un niveau de sécurité acceptable par l'administration en Ile-de-France n'existait sur le marché pour répondre à cette problématique. C'est ainsi que Veolia Eau Ile-de-France a créé, en partenariat avec la société Metrohm, une solution technique innovante de double barrière technique pour la sécurisation du dépotage : ALER-TECH. L'invention concerne une mesure de maîtrise des risques

instrumentée innovante fondée sur un spectromètre Raman qui, en amont du dépotage, autorise le démarrage du dépotage à travers un regard de coulée en verre si, et seulement si, le produit chimique à dépoter est strictement conforme à celui attendu au poste de dépotage. Un report d'informations permet de visualiser le bon fonctionnement du dépotage depuis la supervision d'un poste de commande. Cette solution technique permet ainsi de préserver la population, l'environnement et la sécurité des opérateurs et salariés.

• Source : France Chimie Ile-de-France, 13/11/2018.

* RSE : responsabilité sociétale des entreprises.

Concours pour les jeunes startups



Vous êtes une jeune startup de moins de cinq ans et vous avez un projet innovant (produit, solution ou prototype) qui va révolutionner le laboratoire? Posez vite votre candidature pour exposer gratuitement au **Forum Labo Paris du 26 au 28 mars** prochain, le salon des

fournisseurs de matériels et services pour le laboratoire ! Les dix gagnants disposeront notamment d'un espace équipé sur le Lab'Startup Village au cœur du salon et la possibilité de concourir au « prix de la startup française » dans le cadre des Trophées de l'innovation.

• Clôture des candidatures : 20 décembre 2018.

www.forumlabo.com/Forumlabo/village.php

2018-2019
Année de la chimie,
de l'école à l'université

Retrouvez les actions CNRS sur
anneedelachimie.cnrs.fr

2018
ANNÉE DE
LA CHIMIE
2019

Une initiative du ministère de l'Éducation nationale, en association avec le ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation. Le CNRS est partenaire de l'opération.



Les mystères de l'eau

B. Hofman

Illustrations : R. Farnos

128 p., 14,50 €

La Joie de lire, 2018

Le titre de ce livre, «Les mystères de l'eau», ne peut qu'attirer. L'eau, cette matière que nous croyons si bien connaître, va s'avérer de plus en plus énigmatique au fil des pages et des questionnements de la jeune Naïa.

Prenons quelques sujets : rechercher la source, à contre-courant, l'eau du bronchosaure, l'eau bénite, l'eau en bouteille, eau virtuelle... Pas facile de répondre ! Notre jeune candide va donc rencontrer un prix Nobel de chimie, Jacques Dubochet, et interroger des professeurs de biologie, géographie, philosophie, psychologie... Les questions sont étonnantes et pleines de bon sens et les réponses sont souvent incomplètes, déconcertantes. Mais n'est-ce pas là le propre de la science ? Les connaissances progressent et l'étendue bleue des océans, mers, lacs, glaciers et rivières reste un mystère.

Est-ce grave ? Non, c'est comme cela que la connaissance progresse, et c'est ainsi que des hommes et femmes scientifiques peuvent dédier leur vie à essayer d'apporter des réponses.

Pour celle ou celui qui découvrira ce livre, sachez qu'il a un ton, une démarche, une progression erratique, et parfois, vous ne savez plus trop où vous êtes. Il offre plusieurs niveaux de lecture entre les illustrations, les bandes dessinées, les fiches récapitulatives, les dialogues, les lettres. Sans doute faut-il lire dans l'ordre des pages, ce que je n'ai pas fait car je ne trouvais pas de logique, donc j'ai picoré d'un chapitre à l'autre, et si je fais le bilan, j'ai appris des choses en me faisant plaisir.

Pour celles et ceux qui veulent des réponses immuables, attention : vous risquez d'être déçus car les connaissances évoluent avec le temps et selon votre âge, religion, métier, formation. J'ai demandé à des jeunes comme Naïa, mais

aussi plus âgés, avec ou sans formation scientifique, et ils ont tous picoré, aucun n'a suivi l'ordre des pages.

Donc souplesse d'esprit, tolérance, curiosité seront vos compagnons de lecture, et vous finirez en ayant appris quelque chose ; tentez l'expérience !

Patricia Pineau



Oui, dans votre assiette tout est chimique

R. Barlet

206 p., 18 €

Éditions Baudelaire, 2018

Roger Barlet, docteur de 3^e cycle et docteur d'État en chimie organique, professeur de chimie retraité de l'Université Joseph Fourier (Grenoble), nous propose un ouvrage passionnant au titre volontairement intrigant et toutefois plein de sens, car oui, dans notre assiette, et pas uniquement, tout est constitué de molécules et d'atomes, l'essence même de la chimie. La chimie est ce que nous avons en commun avec ce qui existe dans l'Univers, c'est ce qui nous rassemble. L'auteur nous le rappelle dans son livre préfacé par Marc Fontecave, professeur au Collège de France. Cet ouvrage de vulgarisation et de prise de conscience s'inscrit dans un mouvement mondial de rétablissement de vérité, également véhiculé par Timothy Caulfield, professeur canadien, dans sa série intitulée «A user's guide to cheating death».

Tout au long de son ouvrage, l'auteur a le souci de présenter les vérités de la chimie, comme la digestion des aliments dans notre estomac qui n'est autre qu'une succession d'hydrolyses (coupures à l'eau), des éléments factuels dénués de tout jugement, en d'autres mots l'essence même de la chimie. Il aura à cœur de présenter un parfait équilibre entre la correction d'idées fausses constamment propagées au sein de la société à propos d'une nocivité préconçue de la chimie, l'établissement de la réalité de la chimie telle qu'elle doit être présentée, et la prise en compte objective d'accidents et d'échecs dont l'industrie chimique est responsable.

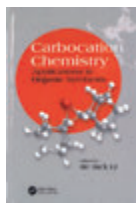
Le premier chapitre est centré sur la perception sociale de la chimie, un état des lieux de l'accueil réservé à la chimie auprès de l'opinion publique et une réflexion à propos des causes de cette perception particulière. Le second plonge au cœur de la vie quotidienne, s'attachant à démontrer l'importance, les bienfaits de la chimie, et également les dangers liés à cette discipline comme à n'importe quelle autre, sans oublier de démêler les mythes des réalités à propos des produits dits « naturels ». Il propose également un magnifique historique de la chimie de la préhistoire à l'époque moderne, s'attachant à rappeler les découvertes et avancées historiques de cette science.

Le troisième chapitre entraîne le lecteur au cœur du monde des plantes et de la santé, en rappelant les apports de la nature en termes de végétaux, d'énergie par la photosynthèse (source de glucides et porte d'entrée du carbone gazeux CO₂ en carbone solide *via* les sucres) ; il accompagnera le lecteur à la découverte de la diversité des plantes, des alcaloïdes, des isopropéniques et terpénoïdes, sans oublier les remèdes tirés des plantes et l'asymétrie des molécules trouvées dans la nature.

Le quatrième chapitre, quant à lui, propulse le lecteur dans le monde de l'énergie et de l'environnement en opposant chimie de combustion et énergies fossiles à la chimie environnementale, pourvoyeuse de solutions énergétiques alternatives.

L'auteur s'attache également à présenter au lecteur (chapitre 5) la responsabilité de la chimie dans le contexte de la pollution atmosphérique et industrielle, en exposant les faits sans y opposer de jugement et en apportant une analyse de la réglementation européenne (réglementation REACH). Enfin, il termine son périple dans le monde de la chimie par l'avenir de cette science et de son industrie *via* les activités du futur en développement, les enjeux majeurs pour la société (santé et énergie comme le rappelle Marc Fontecave) et son importance dans le débat environnemental.

Maxime Rossato



Carbocation chemistry Applications in organic synthesis

J.J. Li (ed.)
208 p., 104 £
CRC Press, 2017

Cet ouvrage est dédié à un pan essentiel de la chimie organique qui, bien qu'étroitement associé aux transformations de synthèse les plus usuelles, n'avait pas fait l'objet d'un livre depuis une dizaine d'années. Les auteurs, chimistes organiciens de synthèse, y présentent les avancées principales de la chimie des carbocations à l'attention de ceux qui entendent l'utiliser dans leurs recherches ou encore l'enseigner à un niveau avancé. Cette édition assez focalisée, comptant à peine plus de 200 pages, est de facture classique et sobre. Elle est découpée en six chapitres clairement illustrés, comportant chacun jusqu'à cent références bibliographiques qui couvrent la littérature depuis environ 2006 jusqu'à 2015. Dix pages d'index offrent un accès au contenu par mots-clés, tels que des noms de produits naturels cibles, de fonctionnalités, de processus ou de réactions.

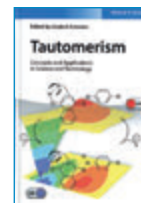
Le chapitre introductif balaie brièvement les notions générales sur les carbocations en termes de nomenclature, de stabilité, de structure et d'occurrence dans les grands types de réactions comme les additions électrophiles sur les alcènes, les substitutions électrophiles aromatiques, les β -éliminations et les réarrangements. Les grands principes mécanistiques sont présentés, parfois à la fois sous une forme simplifiée et plus nuancée, pour illustrer les règles classiques de sélectivité. De façon assez pédagogique, les aspects historiques sont introduits à bon escient, comme par exemple pour retranscrire la controverse sur la nature du cation norbornyle durant la seconde moitié du XX^e siècle.

Les six chapitres suivants, d'une trentaine de pages chacun, sont orientés sur une grande famille de transformations, incluant une brève introduction sur les éléments essentiels de mécanisme. Le deuxième chapitre porte sur les substitutions nucléophiles de type S_N1 . Les avancées méthodologiques récentes sont décrites avec un accent particulier sur les transformations stéréosélectives, dont les réactions de glycosylation. Selon un choix plus subjectif, et ce malgré le fait qu'elle ne fasse pas intervenir

à proprement parler d'intermédiaire carbocationique, la variante bimoléculaire S_N2 de la substitution nucléophile fait l'objet d'un court troisième chapitre. Y sont regroupés un ensemble un peu disparate de travaux récents sur cette transformation selon un découpage difficile à cerner alternant types de chimie, catégories de transformation et familles de molécules cibles. Le quatrième chapitre traite des réactions d'addition électrophile sur les alcènes. Au travers des prestigieuses réactions de Pauson-Khand, Prins, Schmidt et autres incontournables cyclopropanation, époxydation, halogénéation, hydroboration, pour ne citer que ces transformations, ce chapitre illustre les applications récentes en synthèse multi-étape de cette grande catégorie de transformations. Les substitutions électrophiles aromatiques sont quant à elles abordées au cinquième chapitre. Les développements méthodologiques récents de vénérables processus comme la nitration ou l'halogénéation d'arènes, ainsi que l'alkylation ou l'acylation de Friedel-Crafts sont présentés. Pour ces deux dernières réactions, outre plusieurs exemples d'organocatalyse asymétrique, des applications en synthèse totale viennent clore le chapitre. Enfin, le sixième et dernier chapitre aborde l'aspect certainement le plus propre à la chimie des carbocations, à savoir les réactions de réarrangement et de fragmentation. Impossible de citer le nom des quarante-trois transformations abordées, mais c'est bien ici le volet le plus caractéristique et le plus riche de cet ouvrage. Chacune d'entre elles fait l'objet d'une présentation concise, illustrée par un exemple récent en synthèse multi-étape de produit naturel.

En conclusion, ce livre a pour principal atout de traiter de quelques-uns des processus les plus ubiquitaires de la chimie organique de synthèse. Ce sujet, particulièrement pertinent, lui permet de relier les fondamentaux de cette discipline aux recherches les plus actuelles. Il regroupe un florilège des réalisations les plus marquantes dans ce domaine présenté de façon concise et directe, sans toutefois d'analyse critique ou de mise en perspective approfondie. Si l'on ne doit donc pas hésiter à le recommander, reste la question de savoir à qui. Sans aucun doute sera-t-il utile aux chimistes professionnels cherchant à disposer rapidement d'une synthèse inspirante de la littérature pour nourrir leurs travaux.

Yves Génisson



Tautomerism Concepts and applications in science and technology

L. Antonov (ed.)
377 p., 131,30 €
Wiley-VCH, 2016

Le tautomérisme est un phénomène enseigné de façon sommaire et qualitative dans les universités et grandes écoles. Pourtant, cette propriété qu'ont certains composés d'exister sous plusieurs formes isomères en équilibre par changement de localisation de certaines liaisons joue un rôle essentiel dans de multiples réactions et, dans certains cas, les caractéristiques physico-chimiques des isomères peuvent être très différentes. Parmi les exemples de tautomérie les plus connus, nous citerons la tautomérie prototropique dans laquelle on observe une migration d'un proton d'un atome à un autre atome de la molécule conjointement à la migration d'une double liaison (le couple cétone-énol par exemple).

Plusieurs chapitres décrivent les aspects théoriques et mécanistiques des différents types de tautomères tels que la tautomérisation induite par transfert d'électrons, par une enzyme ou par une prototropie. Un chapitre très complet consacré à la description des différentes méthodes analytiques permettant l'étude des tautoméries sera utile à tout chercheur voulant travailler sur ce sujet pour acquérir les connaissances de base et avoir accès à une importante bibliographie.

Contrairement aux livres précédemment publiés dans ce domaine qui abordaient les aspects théoriques et méthodologiques du tautomérisme, cet ouvrage met fortement l'accent sur les applications potentielles de ce phénomène. Celles-ci sont très variées puisqu'il est possible d'envisager, par exemple, des commutateurs en optique non linéaire ou en photochromie, des implications dans la conception de molécules bioactives, des capteurs moléculaires destinés à la détection de traces de cations métalliques.

En conclusion, ce livre très focalisé est dédié à tout chimiste organicien expérimenté confronté au tautomérisme ; il lui fournira un état des lieux récent de ce domaine tout en lui révélant le potentiel inexploré au niveau des applications.

Jean-Marc Paris

À signaler



Biomimétisme

Il y a du génie dans la nature !

J.-P. Camborde

144 p., 28 €

Éditions Quae, 2018

Des ailes « solaires » du papillon *Morpho* au ver marin donneur de sang universel, des algues puits de carbone aux enseignements médicaux des chimpanzés, en passant par le fil de l'araignée cinq fois plus solide que l'acier... l'homme s'émerveille et invente. Canes pour aveugles basées sur l'écholocalisation, éoliennes à haut rendement aussi flexibles que des ailes, bâtiments « vivants » sensibles comme la pomme de pin aux variations du climat, et peut-être un jour des villes éclairées grâce aux lumières des abysses, la source d'inspiration est inépuisable et les champs d'application du biomimétisme sont multiples. De nombreuses solutions aux problèmes que rencontrent nos sociétés semblent se trouver au cœur de la nature qui nous entoure. Ce beau livre présente trente exemples de démarches bio-inspirées et montre

comment, à partir du génie de la nature enfin dévoilé, des chercheurs, des innovateurs et des entrepreneurs imaginent pour nous le monde de demain.



Femmes de sciences

Quelles conquêtes ?

Quelle reconnaissance ?

D. Bréchemier, N. Laval-Turpin

212 p., 21,50 €

L'Harmattan, 2018

Femmes de sciences... un immense continent dont n'émergent que quelques noms emblématiques : Émilie du Châtelet au temps des Lumières ou Marie Curie au XX^e siècle. Il y eut pourtant de remarquables chercheuses dans des domaines aussi divers que les mathématiques, la paléontologie, la médecine ou l'ethnologie. Trop souvent dans l'ombre d'un mari ou de collègues prompts à récupérer le fruit de leurs travaux, elles n'ont guère bénéficié de la moindre renommée. Au-delà d'une approche biographique, il s'agit de présenter leurs découvertes, leur originalité, et les chemins étroits d'une émancipation laborieuse : la recherche ne s'est pas toujours montrée prompte à ouvrir aux femmes les portes de la science.



La nano révolution

Comment les nanotechnologies transforment déjà notre quotidien

A. Khalatbari, J. Jupille

152 p., 19 €

Éditions Quae, 2018

Inodores, incolores et invisibles, les nanomatériaux ont envahi les objets du quotidien : bonbons et chocolats, peinture et colle, vêtements et médicaments, yaourts et plats cuisinés, crème de beauté et dentifrice, emballages... Où réside le génie de ces lilliputiens ultra réactifs ? Ils augmentent les rendements des panneaux solaires, rendent les capteurs hypersensibles, réinventent l'électronique, élaborent des médicaments sans effets secondaires... Faut-il en avoir peur ? Les encenser ou les boycotter ? Ou foncer dans cette course mondiale qui a débuté il y a à peine deux décennies ? À travers une série de rencontres avec des spécialistes, les auteurs soulignent la complexité du problème, alertent contre les solutions simplistes et plaident pour que le consommateur soit pleinement informé.

Dernière parution de la collection *CHIMIE ET...*

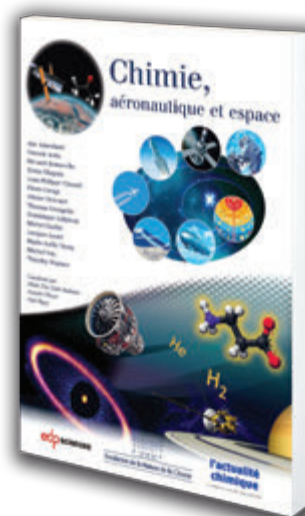
Paru en Septembre 2018

Chimie, aéronautique et espace

Coordination éditoriale par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny

Malgré les difficultés concrètes dues au manque de combustible fossile qui s'esquisse, le transport aérien reste une priorité. La mondialisation galopante impose des contacts humains réels entre pays différents, aux extrémités du monde. L'utilisation des satellites pour les télécommunications est devenue indispensable, par exemple pour le développement d'Internet ou pour les GPS. Les demandes de surveillances tous azimuts par les drones ou par les petits satellites se multiplient. Tout indique que l'utilisation de l'espace, l'un des grands thèmes de la technologie actuelle, le restera pour les années qui viennent.

On trouvera dans ce livre l'exposé des multiples objectifs des recherches qui nous préparent le futur en matière de transport aérien et d'exploration de l'espace. Pour réussir les projets souvent aussi ambitieux que hardis, la recherche est sollicitée de façon majeure. Cette recherche, c'est dans une large mesure celle de nouveaux matériaux, métaux rares, composites ou matières plastiques de haute performance. Autant dire que cet ouvrage regorge d'exemples d'applications de cette vaste et féconde discipline qu'est la chimie, exposés par des professionnels spécialistes des laboratoires de recherche et des industries.



ISBN : 978-2-7598-2283-6

272 pages couleur

Prix : 25 € TTC

Commandez en ligne sur aboutique.edpsciences.fr

edpsciences

Agenda

18 décembre 2018

Adebiotech Campus (4^e éd.)

Romainville

www.adebiotech.org/home

10-11 janvier 2019

Formulation days 2019

Villeurbanne

Voir p. 62.

<http://formulationdays2019.univ-lyon1.fr>

30 janvier 2019

Le patrimoine français des instruments scientifiques

Colloque du groupe

d'Histoire de la chimie

Paris

danielle.fauque@u-psud.fr

31 janvier 2019

Forum Horizon Chimie

Paris

<https://forumhorizonchimie.fr>

31 janvier-1^{er} février 2019

JCC 2019

Journées de chimie de coordination

Montpellier

<https://jcc2019.sciencesconf.org>

11-12 février 2019

« Setting their table: women and the periodic table elements »

International symposium

Murcia (Espagne)

www.iypt2019women.es

13 février 2019

Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... »

à la Maison de la Chimie (voir p. 49).

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/colloque-chimie-et-alexandrie-dans-lantiquite>

20-22 février 2019

Young research fellows meeting

Paris

www.sct-asso.fr/yrfm.html

27-28 février 2019

12th Carbon dioxide utilization summit

Houston (TX, États-Unis)

www.clocate.com/conference/12th-Carbon-Dioxide-Utilization-Summit-2019/39470

20-23 mars 2019

21st JCF frühjahrssymposium and 2nd European young chemists' meeting

Brême (Allemagne)

www.jcf-fruehjahrssymposium.de

25-26 mars 2019

3rd European conference on pharmaceuticals

Bologne (Italie)

www.europeanmeeting.org

25-28 mars 2019

Congrès annuel du Groupe français d'étude des composés d'insertion (GFECI)

Oberrnai

<https://gfeci2019.sciencesconf.org>

25-28 mars 2019

SEP 2019

13^e Congrès francophone sur les sciences séparatives et les couplages

Paris

www.sep2019.com

26 mars 2019

Journée de printemps de la division Chimie organique

Paris

damien.bonne@univ-amu.fr

1-3 avril 2019

JS-SCF-BPL 2019

Journées scientifiques SCF Bretagne et Pays de la Loire

Trégastel

<https://scf-bpl-2019.sciencesconf.org>

9-12 avril 2019

26 HSKIKI

26th Croatian meeting of chemists and chemical engineers and 4th « Vladimir Prelog » symposium

Sibenik (Croatie)

www.26hskiki.org/en

10-11 avril 2019

9th European algae industry summit

Lisbonne (Portugal)

www.wplgroup.com/aci/event/european-algae-industry-summit

24-26 avril 2019

Nanotechnology 2019

8th International conference on nanotechnology & materials science

Amsterdam (Pays-Bas)

<http://nanotekcongress.com>

25-26 avril 2019

JPFSA 2019

3^e Journées pratiques francophones des sciences analytiques

Marrakech (Maroc)

www.jpfsa.org

13-17 mai 2019

ISGC 2019

International symposium on green chemistry

La Rochelle

www.isgc-symposium.com

16-17 mai 2019

Cristal-9

Nancy

www.cristal9-nancy.com

19-23 mai 2019

MACS VIII

Molecular aspects of catalysis by sulfides

Cabourg

<https://macs2019.sciencesconf.org>

19-23 mai 2019

MS 11

11th International symposium on molten salts

Orléans

<https://ms11.sciencesconf.org>

19-24 mai 2019

GECOM-CONCOORD

Groupe d'étude de chimie organométallique et concertation en chimie de coordination

Erquy

<https://gecomconcoord19.sciencesconf.org>

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



**Et vous,
savez-vous de quoi
est faite l'étoffe
des héros ?**

En direct du Bureau

Les nouveaux administrateurs de la SCF

La dernière étape du renouvellement du Conseil d'administration est terminée : les onze administrateurs représentant les entités de la SCF ont été élus le 13 novembre dernier par les présidents des entités, après l'élection des treize membres par l'ensemble des adhérents le 5 novembre. Les 24 membres du nouveau Conseil d'administration (2018-2021) sont (par ordre alphabétique) :

Aline Auroux (secrétaire générale), Nathalie Bérézina, Jean-Bernard Behr, Françoise Conan, Stéphane Coussan, Jean-Yves Coxam, Albert Descoqs (trésorier), Yves Génisson, Stéphanie Halbert, Alexandre Hervé, Nicole Jaffrezic, Vincent Ladmiral, Stéphane Lebrun, Axel Löfberg, Dominique Luneau, Philippe Mackiewicz, Patrice Malfreyt, Patricia Pineau (rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*), Geneviève Pourroy, Sébastien Prévost, Jean-François Rousseau, Angélique Simon-Masseron, Marc Taillefer et Madeline Vauthier.

Les futur.e.s président.e et vice-président.e.s élu.e.s par le nouveau Conseil d'administration le 3 décembre lors du 9^e séminaire – qui n'avait pas encore eu lieu au moment du bouclage de ce numéro – vous seront présenté.e.s dans le numéro de janvier.

Prix des divisions 2018

Chimie physique

Prix Instrumentation

• Alexandre Giuliani



La spectrométrie de masse en tandem tient une place centrale en chimie analytique et structurale. Cette technologie consiste à fragmenter des ions d'intérêt pour déduire des informations sur leur structure initiale à partir de l'analyse des profils de fragmentation. La

qualité du contenu informatif dépend de la façon d'activer les ions. De nombreux moyens d'activation très différents sont exploités actuellement. Néanmoins, l'absorption de lumière

« Témoignages de chimistes » : la série continue !



Hervé This nous invite dans son laboratoire et nous explique ce que sont la gastronomie moléculaire, la cuisine moléculaire et la cuisine « note à note », expériences à l'appui !

À découvrir sur <https://youtu.be/lgpLkDp8h4>



Nouvel article de l'AC Découverte

La décoloration des haricots verts pendant la cuisson

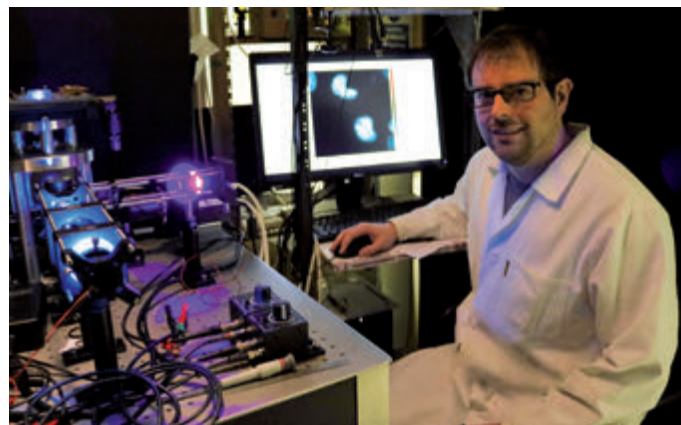
Lycéens, étudiants et enseignants, votre rubrique en ligne qui a vu le jour début 2018 s'enrichit. Après le premier article dans le domaine pharmaceutique, le deuxième sur la chimie du végétal, découvrez dès à présent un TP sur le dosage des ions magnésium dans l'eau de cuisson des haricots verts.

Avec des animations, des vidéos, des quiz et de l'interactivité, Molie la chimiste vous invite à suivre un dosage complexométrique... À cette occasion, nous avons rendu visite à Hervé This, qui vous invite à entrer avec lui dans la science par la porte de la cuisine !

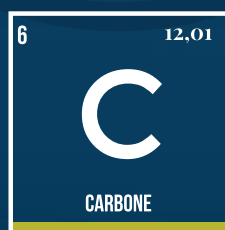
• www.lactualitechimique.org/Actualites-Web/Nouvel-article-de-l-AC-Decouverte-la-decoloration-des-haricots-verts-pendant-la-cuisson

reste une façon directe de faire absorber de l'énergie aux espèces d'intérêt. Grâce au synchrotron SOLEIL, Alexandre Giuliani, ingénieur de recherche INRA, a identifié la portion du spectre électromagnétique la plus efficace pour générer des fragments et mis au point un nouveau moyen d'activation utilisant des rayonnements dans l'extrême ultraviolet produits par une lampe à décharge. De la lumière pour casser des molécules : ce mode d'activation possède des caractéristiques complémentaires des méthodes classiques.

• Thomas Le Saux



Ce prix récompense l'instrumentation développée par Thomas Le Saux, maître de conférences au laboratoire PASTEUR (département de chimie, ENS Paris), pour la mise en œuvre de la modalité d'imagerie de fluorescence « Speed OPIOM » (« Out-of-Phase Imaging after Optical Modulation »). Speed OPIOM combine une modulation optimisée de l'illumination et une détection synchrone sensible à la phase qui permet de détecter sélectivement et quantitativement des sondes réversiblement photocommutables, tout en s'affranchissant des contributions de fluorophores spectralement interférents ou de la lumière ambiante. Compatible avec la microscopie, la macroscopie et l'endoscopie, Speed OPIOM ouvre la voie pour l'imagerie de fluorescence hautement multiplexée et bénéficiant d'un rapport signal sur bruit élevé, y compris en lumière du jour.



Le carbone est l'élément le plus important de la vie. Le diamant en est l'expression de sa pureté. Il est présent partout dans la nature et représente avec l'oxygène **l'un des six principaux éléments présents dans le corps humain.**

Rendez-vous sur

lelementarium.fr

Manifestations

10-11 janvier 2019
Formulation days 2019

Advances in formulation of active ingredients
Villeurbanne

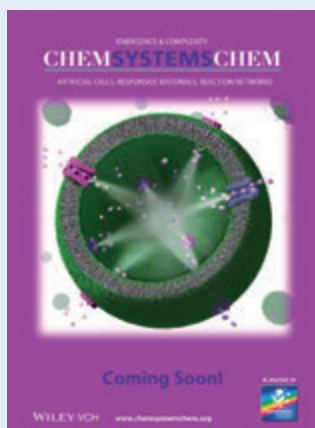
Ces journées sont organisées conjointement par le groupe Formulation de la SCF et l'Association de Pharmacie Galénique Industrielle (APGI) via le Laboratoire d'automatique et de génie des procédés (LAGEPP), avec pour thématique la formulation des substances actives, plus particulièrement pour des applications pharmaceutiques et cosmétiques.

Quatre thèmes figurent au programme : Matériaux et biomatériaux ; Formulations pour l'administration cutanée ou pour les voies muqueuses ; Nanoparticules : nanomédecine, toxicologie et réglementation ; Procédés, caractérisation et modélisation.

Les communications orales traiteront notamment de la formulation et des procédés de fabrication de (bio)matériaux et de nanoparticules, ainsi que d'aspects connexes tels que la toxicologie et l'administration des formulations (par voie cutanée ou muqueuse). Les communications par affiche sont ouvertes au vaste champ des sciences de la formulation, afin d'être le support d'échanges et de discussions intersectoriels.

• <http://formulationdays2019.univ-lyon1.fr>

ChemSystemsChem, nouveau journal de ChemPubSoc



Après le récent *Batteries & Supercaps*, la famille des journaux de ChemPubSoc Europe, organisation qui regroupe seize sociétés savantes de chimie européennes (dont la SCF) accueille son seizième titre. Ce nouveau journal ajoute de la valeur à la littérature actuelle en fournissant une couverture complète

de tous les aspects de la chimie des systèmes, de la biologie synthétique à la biophysique, en passant par les méthodes et la théorie*.

Vous pouvez d'ores et déjà soumettre vos articles**.

*www.chemsystemschem.org

<https://onlinelibrary.wiley.com/page/journal/25704206/homepage/overview>

**www.editorialmanager.com/syst/default.aspx

17th ECSSC, Lille - France
September 1st - 4th 2019
Université de LILLE

European Conference on
Solid State Chemistry

Abstracts Deadline : April 1, 2019
<http://www.ecssc17.com/>

Index des annonceurs

CARLO ERBA	p. 35	EDP Sciences	2 ^e de couv., p. 5, 57
ChemPubSoc Europe	p. 48	Fondation de la Maison de la Chimie	2 ^e de couv., p. 57
CNRS	p. 54	FranceTerme	p. 12
CultureSciences-Chimie	p. 7	MANE	p. 25

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

Caractérisation des catalyseurs hétérogènes par spectroscopie infrarouge

Les catalyseurs hétérogènes accélèrent les réactions grâce à des *sites d'adsorption* qui concentrent les réactifs à leur surface puis les transforment en produits désirés par une réaction plus facile qu'en l'absence de catalyseur (*sites actifs* ou *catalytiques*). La détermination des propriétés chimiques et du nombre de ces sites constitue une part essentielle de la recherche et développement en catalyse hétérogène. À cet égard, la technique de caractérisation la plus utilisée est la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR). Elle se révèle suffisamment sensible pour détecter de petites quantités des sites (de l'ordre de quelques $\mu\text{mol/g}$) et distinguer des sites similaires d'un point de vue structural ou chimique [1-2]. Ces déterminations sont généralement réalisées indirectement par l'intermédiaire de sondes moléculaires adsorbées.

Montage expérimental

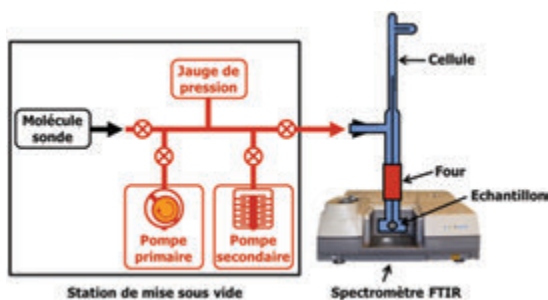


Figure 1 - Montage expérimental.

Le dispositif typique utilisé pour ces mesures est illustré sur la figure 1. Le catalyseur, conditionné sous forme de pastille, est placé dans un montage permettant de le prétraiter sous vide ou sous atmosphère contrôlée à haute température (typiquement 300-400 °C), pour rendre sa surface accessible (étape d'*activation*) au réactif. Lors de l'étape de *mesure*, la pastille est placée dans le faisceau, permettant l'acquisition de son spectre d'absorption IR. Le domaine spectral privilégié est l'IR moyen ($4\ 000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$) qui permet d'accéder aux vibrations fondamentales des espèces de surface. Si d'autres méthodes d'échantillonnage sont utilisables (réflectance diffuse par exemple), l'analyse en transmission reste préférable, notamment pour les aspects quantitatifs.

Spectre IR d'un catalyseur hétérogène

Après activation, les catalyseurs – typiquement constitués d'un support de type oxyde métallique et d'une phase active de type oxyde, métal ou sulfure – présentent généralement des bandes d'absorption vers $3\ 000\text{-}4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OH})$ des groupements hydroxyle de surface (figure 2). Les fréquences observées peuvent fournir des indications sur la coordinence de ces hydroxyles. Schématiquement, une augmentation (ou une diminution) de la coordinence conduit généralement à un affaiblissement (ou un renforcement) de la force de la liaison OH et donc à une

diminution (ou une augmentation) de la fréquence. En effet, en première approximation, la fréquence d'absorption est liée de manière simple à la constante de force k du mode de vibration (ici l'élongation de la liaison O-H) et à la masse réduite μ ($\mu^{-1} = m_{\text{O}}^{-1} + m_{\text{H}}^{-1}$):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Néanmoins, cette expression n'est valable que pour un vibreur isolé. En particulier, l'environnement au sens large du groupement OH est susceptible de conduire à des interactions chimiques et « mécaniques » (au sens des modes de vibrations) qui abaissent ou augmentent la fréquence de vibration, sans lien évident avec la coordinence du groupement hydroxyle. Le développement des méthodes de modélisation moléculaire permet maintenant de rendre compte de ces phénomènes [3].

Spectre IR des molécules adsorbées

Paradoxalement, c'est l'absence de bande d'absorption due au catalyseur dans une grande partie du domaine de l'IR moyen qui fait la force de cette technique de caractérisation, car elle permet d'observer directement le spectre d'espèces adsorbées. Ces espèces peuvent être « naturellement » présentes à la surface. Par exemple, dans le cas d'un catalyseur fraîchement préparé, elles peuvent résulter de la décomposition d'agents organiques ou de sels métalliques précurseurs et donner des informations sur la synthèse du catalyseur ou sur son état de surface avant réaction. Dans le cas d'un catalyseur usé, les espèces détectées par spectroscopie IR sont généralement des composés présents dans la charge ou formés durant la réaction et irréversiblement adsorbés (espèces poisons, coke...). L'analyse de ces spectres peut permettre d'identifier la nature des espèces à l'origine d'une désactivation du catalyseur. Plus souvent, des espèces sont délibérément introduites au cours de l'expérience dans le but de *révéler* et *titrer* les sites du catalyseur (figure 2, spectre violet). Le choix de la molécule à adsorber, la *molécule sonde*, est dicté par la propriété chimique

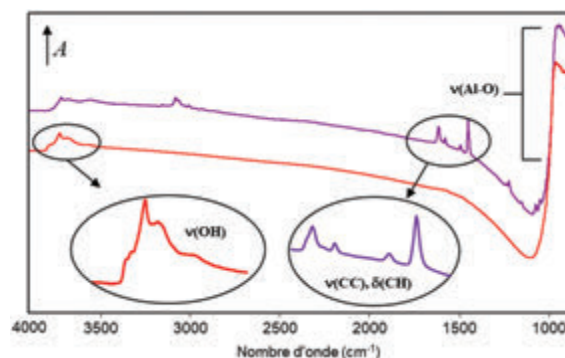


Figure 2 - Spectre à température ambiante d'une alumine après activation (rouge) puis adsorption de pyridine (violet). Médaillons : zoom sur les bandes d'intérêt du catalyseur et de l'espèce adsorbée.

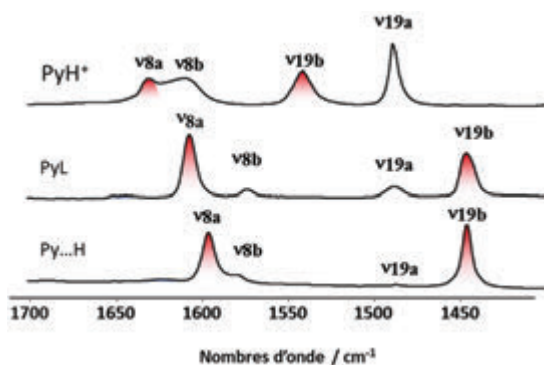


Figure 3 - Spectres caractéristiques de la pyridine adsorbée à température ambiante par liaison H (sur SiO_2), coordination (sur ZrO_2) et protonation (sur une zéolithe H-FAU). Les modes de vibration correspondants impliquent principalement des élongations des liaisons $\nu(\text{C}-\text{C})$ et $\nu(\text{C}-\text{N})$ du cycle aromatique ainsi que des déformations $\delta(\text{CH})$ de la pyridine [4].

des sites que l'on souhaite analyser. On utilisera ainsi des bases (pyridine, acétonitrile, monoxyde de carbone...) pour caractériser l'acidité, des acides (dioxyde de carbone) pour caractériser la basicité, et des molécules amphotères (alcools légers par exemple) pour caractériser des paires acide-base ou des sites à caractère redox.

Enfin, les sites métalliques peuvent être révélés par l'emploi de monoxyde de carbone ou de monoxyde d'azote. Ces sondes, assez classiquement utilisées, présentent un spectre caractéristique de la nature du site : l'adsorption conduit à une redistribution électronique « interne » à la molécule et ainsi à une modification de ses fréquences de vibration. À titre d'exemple, la figure 3 montre comment la pyridine, selon qu'elle se lie par liaison hydrogène ($\text{Py}\dots\text{H}$), se coordine sur un site acide de Lewis (PyL) ou se protone sur un site acide de Brønsted (PyH^+), donne lieu à des bandes d'absorption spécifiques, permettant d'identifier la nature des sites de surface. Dans certains cas, la position de ces bandes est également révélatrice de la « force » du site d'adsorption. C'est le cas par exemple des bandes caractéristiques de la pyridine coordonnée : un accroissement de l'acidité augmente le transfert d'électron de la sonde basique vers le site acide et augmente la fréquence des vibrations caractéristiques ν_{8a} et ν_{19b} , induisant un déplacement de quelques cm^{-1} de la position des bandes correspondantes. D'autres spectres sont parfois beaucoup moins sensibles : après protonation de la pyridine par exemple, la fréquence des bandes ν_{8a} et ν_{19b} de l'espèce pyridinium PyH^+ est très peu sensible à son environnement. Sa détection permet donc de caractériser la présence de sites acides de Brønsted mais pas leur force.

Quantification

L'absorbance A , mesurée en transmission, est proportionnelle à la concentration C de l'espèce absorbante selon la loi de Beer-Lambert. Son application à une pastille autosupportée de surface S conduit à la relation : $A = \epsilon n/S$, où ϵ est le coefficient d'absorption et n le nombre d'espèces absorbantes. Cette relation se révèle généralement applicable et permet de réaliser des études quantitatives par des protocoles analogues à ceux utilisés en solution tels que la méthode des ajouts dosés. Enfin, les absorbances étant additives, il est possible d'utiliser les méthodes d'étalonnage issues de la chimométrie [5].

Relations structure-activité

Une fois la nature et la concentration des sites de surface connues, pour une famille de catalyseurs donnée, on cherche souvent à établir des relations structure-activité en comparant leurs activités catalytiques (idéalement la vitesse de la réaction) et leurs nombres de sites d'un type donné. L'obtention d'une relation linéaire entre la vitesse r et le nombre de sites est généralement considérée comme une indication forte (mais pas une preuve), que les sites d'adsorption caractérisés par spectroscopie IR sont les sites actifs pour la réaction. Il est alors possible de déterminer la fréquence d'acte catalytique (TOF : « turn over frequency ») par le rapport de la vitesse de réaction au nombre de sites :

$$\text{TOF} = \frac{r}{n}$$

La figure 4 en donne une illustration dans le cas de catalyseurs sulfures de molybdène utilisés pour l'hydrotraitement de coupes pétrolières. La sonde utilisée ici, le monoxyde de carbone, permet de distinguer le support (Al_2O_3) et deux grands types de sites actifs : sites Mo non promus (sites « Mo ») ou sites Mo promus par le Co (sites « CoMoS »). En caractérisant des séries de catalyseurs présentant des teneurs variables en ces sites, il a ainsi été possible de déterminer leurs activités relatives, les sites « CoMoS » étant beaucoup plus actifs que les sites « Mo » [6]. Ces informations sont évidemment très précieuses pour développer des catalyseurs plus performants pour la réaction ciblée.

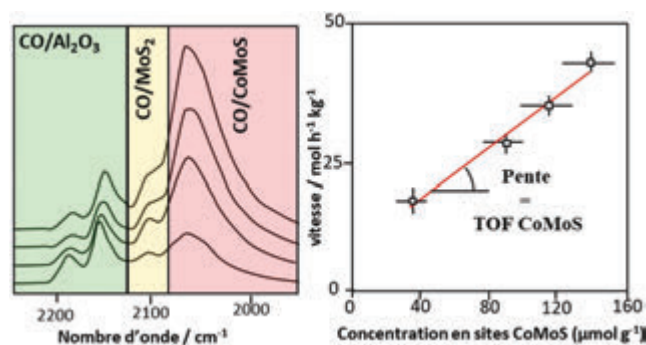


Figure 4 - Spectres IR de CO adsorbé sur une série de catalyseurs CoMo/ Al_2O_3 sulfurés (partie gauche) et relation entre l'activité en hydrodésulfuration du thiophène à 350 °C et la concentration en sites Mo promus par Co (partie droite) [6].

Ces corrélations, pour utiles qu'elles soient, ne constituent pas une preuve définitive de l'identité de sites actifs. Aussi, ces caractérisations par spectroscopie IR « *in situ* » des catalyseurs étudiés dans des conditions éloignées de la réaction doivent-elles être complétées par des études mécanistiques en conditions réactionnelles (études *operando*), mais ceci est une autre histoire...

- [1] Payen E., Grimblot J., Lavalley J.-C., Daturi M., Maugé F., Vibrational spectroscopy in the study of oxide (excluding zeolites) and sulfide catalysts, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, vol. 4, 2001, p. 3005.
- [2] Bordiga S., Lamberti C., Bonino F., Travert A., Thibault-Starzyk F., Probing zeolites by vibrational spectroscopies, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, p. 7262.
- [3] Digne M., Sautet P., Raybaud P., Euzen P., Touhouat H., Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: a DFT study, *J. Catal.*, 2002, 211, p. 1.
- [4] Travert A., Vimont A., Sahibed-Dine A., Daturi M., Lavalley J.-C., Use of pyridine CH(D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides, *Appl. Catal. A: General*, 2006, 307, p. 98.
- [5] Vilmin F., Bazin P., Thibault-Starzyk F., Travert A., Speciation of adsorbates on surface of solids by infrared spectroscopy and chemometrics, *Anal. Chim. Acta*, 2015, 891, p. 79.
- [6] Chen J. et al., Role of citric acid in preparing highly active CoMo/ Al_2O_3 catalyst: from aqueous impregnation solution to active site formation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, 56, p. 14172.

Cette fiche a été réalisée par **Arnaud TRAVERT** (arnaud.travert@ensicaen.fr), **Philippe BAZIN** et **Françoise MAUGÉ**, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (Normandie Univ., ENSICAEN, UNICAEN, CNRS), Caen.

Les « Fiches catalyse » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Franck LAUNAY (franck.launay@sorbonne-universite.fr).

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) <input type="checkbox"/> 420 € <input type="checkbox"/> 420 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 140 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 220 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

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

Complétez votre collection

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

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

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

- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- 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 XXIe siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- 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 XXIe siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 15 €



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

Dernières parutions :

- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- 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 libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr



Bon de commande

Nom Prénom

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

Code postal Ville Pays

Tél 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

2018-2019

L'Année de la Chimie

de l'école à l'université



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE

MINISTÈRE DE
L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR, DE LA
RECHERCHE ET DE
L'INNOVATION

FRANCE
CHIMIE



#AnneedelaChimie
#GracealaChimie