

Étude de la photodécoloration d'un pigment à base d'acide carminique par RPE

Résumé Les colorants organiques sont utilisés depuis plusieurs décennies dans de nombreuses applications aussi bien dans le domaine de l'industrie que dans celui de l'art. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient majeur d'être photosensibles. Une alternative à cet inconvénient est de créer des matériaux hybrides alliant les avantages des matrices minérales à ceux des colorants naturels. Cependant, bien que cette dernière approche apporte un gain de stabilité, elle nécessite encore une meilleure compréhension des mécanismes de photodécoloration pouvant contribuer à la stabilité de la couleur. En s'appuyant sur l'exemple de l'acide carminique emprisonné dans une matrice de type montmorillonite, cet article montre comment la résonance paramagnétique électronique (RPE) permet de mettre en évidence la photodégradation de ce colorant naturel par voie radicalaire.

Mots-clés Photodécoloration, colorants naturels, pigments, argiles, acide carminique, RPE.

Abstract Study by EPR of the photodecoloration of a pigment based on carminic acid

Over the last several decades, organic dyes have been extensively used in both industrial and art fields. Unfortunately, they exhibit a major drawback: a strong photosensitivity or, in other words, photofading. An alternative way to circumvent this fading behavior can be the synthesis of hybrid materials combining the benefits of a mineral matrix to the ones of a natural dye. If surely this way brings a substantial gain in the dye stability, a better understanding of the photofading mechanism is still needed to improve further the photostability. Based upon the example of carminic acid adsorbed on a montmorillonite clay, this article presents here how the electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy can help to highlight the role of a radical pathway in the photofading mechanism.

Keywords Photofading, natural dyes, pigments, clay materials, carminic acid, EPR.

L'instabilité des colorants naturels : exemple des pigments dans l'art

De manière générale, les colorants naturels sont souvent sensibles aux facteurs environnementaux. La lumière, la chaleur, la présence d'oxygène, le pH, éventuellement la réactivité en présence d'autres molécules telles que des impuretés présentes dans le milieu, peuvent conduire à leur décoloration ou à une modification de leur couleur. Ces nombreux facteurs extérieurs ou inhérents à la préparation des pigments hybrides ou laques affectent la perception de la couleur au cours du temps et constituent un problème majeur dans la préservation des œuvres d'art.

Parmi tous les facteurs cités responsables de la décoloration, la lumière joue un rôle majeur soit en initiant, soit en accélérant le processus de dégradation. C'est pourquoi il est nécessaire de comprendre les mécanismes de réactions photochimiques impliqués dans ce processus afin d'apporter des solutions à ce problème d'instabilité.

Parmi les colorants naturels utilisés au XIX^e siècle, se trouve le rouge carmin, issu du carmin de cochenille. Ce rouge vif a très vite été utilisé par les peintres, tels Vincent Van Gogh (1853-1890) et Auguste Renoir (1841-1919). Le premier fut stupéfait, quelques années après avoir réalisé une peinture à l'aide de ce colorant, de constater qu'il ne reconnaissait pas l'œuvre originale tant la couleur était dégradée. Comme beaucoup d'autres peintres de cette période, Van Gogh est témoin de son vivant de la fragilité des couleurs. Une étude s'est d'ailleurs employée à déterminer le vieillissement prévisionnel de certaines œuvres de l'artiste actuellement exposées dans les musées [1]. Quant à Renoir, des études récentes ont été menées sur *Madame Léon Clapissou*, tableau datant de 1883

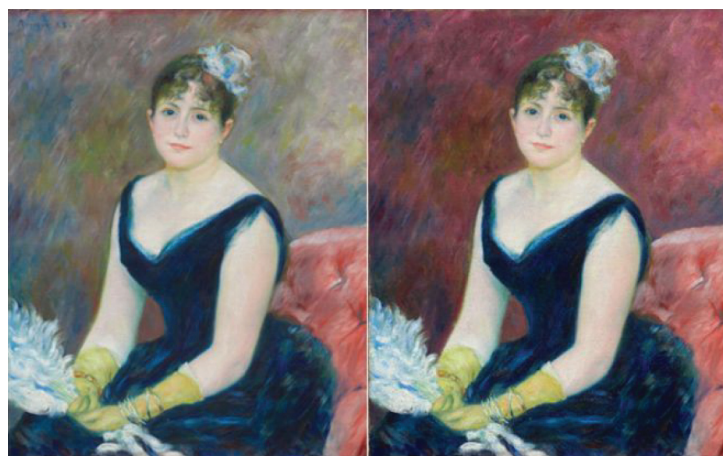


Figure 1 - *Madame Léon Clapissou* (1883), tableau d'Auguste Renoir : à gauche, le tableau dans l'état actuel de conservation ; à droite, une reconstitution informatique de son aspect initial avant que le rouge carmin ne se dégrade au fil du temps, réalisée au « Art Institute » de Chicago.

(figure 1). Les conservateurs du « Art Institute » de Chicago ont découvert un rouge vif sous les bords du cadre du tableau lors d'une opération de restauration, là où l'œuvre originale était protégée de la lumière [2]. Ce rouge tranchait avec la couleur pâle qui dominait au centre du tableau. Après une étude en diffusion Raman exaltée par effet de surface menée par Richard Van Duyne *et coll.*, le pigment de couleur rouge a été identifié comme le rouge de cochenille, ou acide carminique. C'est également le même pigment mais dégradé qui était présent sur toute la surface principale du tableau [3]. Si la nature labile du colorant est à l'origine de la faible durabilité de la peinture, tous les pigments hybrides élaborés à base d'un colorant organique ne sont pas aussi sensibles

à la dégradation. À titre d'exemple, on peut citer le bleu Maya, constitué d'un colorant organique et d'une matrice minérale. Le colorant seul est facilement dégradable, mais le combiner à la matrice permet d'obtenir un pigment très résistant [4]. Ainsi, de nos jours, pour pallier à la dégradation de l'acide carminique, il a été envisagé de l'incorporer à une matrice argileuse [5]. Pour étudier sa photostabilité, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées à la fois pour caractériser le matériau et tenter d'élucider le mécanisme de photovieillessement. Parmi celles-ci, la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) s'est révélée intéressante, mettant en évidence un processus radicalaire.

La RPE, une technique clé

Le principe de la RPE est similaire à celui de la résonance magnétique nucléaire (RMN). Pour la petite histoire, la résonance du proton et celle de l'électron ont été étudiées conjointement [6].

Fondamentalement, la spectroscopie RPE repose sur deux concepts de la physique que sont le paramagnétisme et l'effet Zeeman [7]. On se limitera ici à quelques généralités sur cette technique ; pour en savoir plus, voir [8], avec notamment le récent dossier de *L'Actualité Chimique*.

Que se cache-t-il derrière le concept de paramagnétisme ? Une espèce paramagnétique est une espèce qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué. Cette aimantation induite cesse dès lors que l'aimantation extérieure est coupée et sans qu'il n'y ait de phénomène d'hystérésis [9].

Intrinsèquement, une espèce paramagnétique a un moment magnétique non nul capable d'interagir avec le champ magnétique appliqué. Il s'agit d'un atome ou d'une molécule possédant un électron non-apparié, par exemple des radicaux libres (stables ou de courte durée de vie), un état triplet (e.g. O_2), ou encore des ions de la famille des métaux de transition tels que Cu(II), Mn(II), V(IV), Fe(III), Cr(III), Cr(V), Co(II), Rh(II), Ni(II), Mo(V), Ti(II) et Ti(III), impliqués dans des réactions catalytiques ou présents dans les métalloprotéines.

Indépendamment du paramagnétisme, le champ magnétique extérieur va aussi avoir un effet. L'électron, tout comme le proton, possède un « spin ». Dès l'application du champ magnétique, on assiste à une levée de dégénérescence qui permet au moment magnétique de l'électron non apparié de s'orienter dans une direction parallèle ou antiparallèle à la direction du champ magnétique extérieur, créant ainsi deux niveaux d'énergie distincts dans le cas d'un spin de $\frac{1}{2}$ (figure 2). La différence d'énergie entre ces deux niveaux est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique extérieur. Cet effet est appelé effet Zeeman [7].

La présence de ces deux niveaux d'énergie laisse sous-entendre qu'il est maintenant possible d'induire une transition entre eux (figure 3) ; c'est ce qui a été observé pour la première fois dans les années 1940 par Evgenii Zavoisky qui s'intéressait à la relaxation du paramagnétisme dans des sels de Cu(II) et Mn(II) [10].

La transition (ou résonance) entre ces deux états de spin, ΔE , est caractérisée par l'équation suivante :

$$\Delta E = h\nu = g\beta B_0 \quad (1)$$

où h et β correspondent respectivement aux constantes fondamentales de Planck et du magnéton de Bohr, ν et B_0

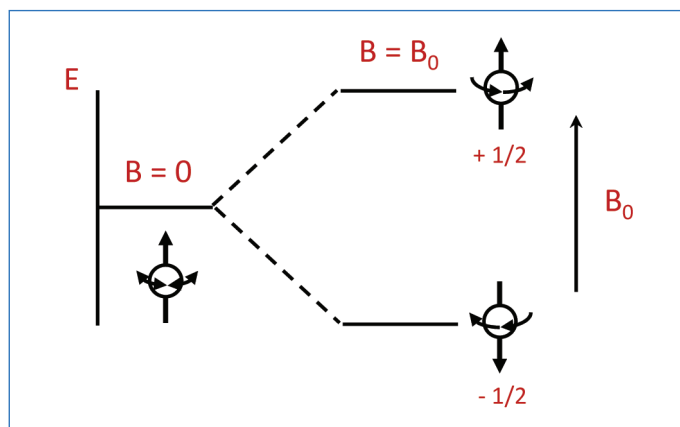


Figure 2 - Effet Zeeman sur un électron libre soumis à un champ magnétique extérieur B_0 . Un électron avec un moment de spin, m_s , de $\frac{1}{2}$ peut avoir deux orientations dans un champ magnétique B_0 qui sont $m_s = +\frac{1}{2}$ et $m_s = -\frac{1}{2}$. L'électron aura deux états d'énergie E , de basse énergie et de haute énergie, quand le moment de spin sera respectivement parallèle et antiparallèle à B_0 .

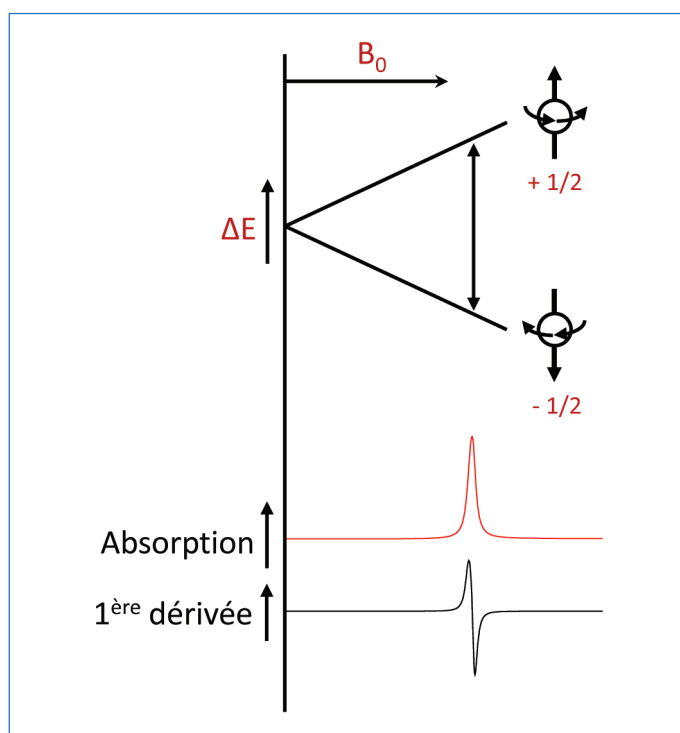


Figure 3 - Principe de spectroscopie RPE sur un électron libre dans un champ magnétique extérieur B_0 . L'absorption correspond à la transition entre les deux états de spin parallèle et antiparallèle à B_0 . La première dérivée correspond au spectre RPE enregistré.

représentent des valeurs expérimentales, respectivement la fréquence de la transition et le champ magnétique extérieur, et enfin g est une constante de proportionnalité nommée facteur de Landé (pour un électron libre $g = g_e = 2,00232$). Cette constante g dépend de l'environnement de l'électron et informe sur la nature du radical observé.

Typiquement, la plupart des spectromètres expérimentaux travaillent avec une fréquence ν autour de 9 GHz (domaine des micro-ondes) pour un champ B_0 centré autour de 0,3 T (3 000 G). L'acquisition d'un spectre RPE se fait à fréquence ν fixe tout en faisant varier la valeur du champ B_0 par acquisition de la première dérivée de la transition (résonance). La dérivée de ce signal donne le spectre d'absorption correspondant (le spectre RPE), et une dérivée seconde permet d'obtenir l'aire sous le spectre d'absorption RPE. Cette aire comparée à une

référence appropriée permet de remonter à la concentration en radicaux observés.

De manière générale, les radicaux libres ont une durée de vie courte et sont difficilement observables à température ambiante. Mais un artifice expérimental permet de contourner cet obstacle : la méthode de « spin trapping », ou piégeage de radicaux. Un piègeur, ou agent de capture radicalaire (« spin trap agent »), est un composé diamagnétique qui réagit avec le composé d'intérêt paramagnétique, formant ainsi un nouveau radical plus stable que l'espèce radicalaire de départ (figure 4), permettant la détection par RPE. Ces agents de capture sont généralement utilisés pour stabiliser les radicaux de petite taille, étudiés en milieu physiologique, tels que les radicaux hydroxydes, superoxydes et organiques [11]. Un des agents de capture le plus couramment employé est le N-tert-butyle- α -phénylnitron (PBN).

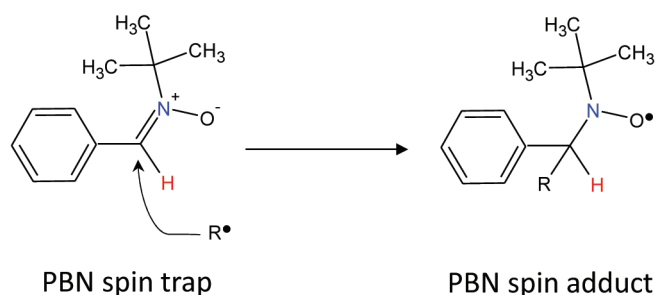


Figure 4 - Réaction de capture d'un radical (R^\bullet) par l'agent de capture radicalaire PBN (« spin trap ») qui conduit à un adduit de spin (« spin adduct »).

La spectroscopie RPE est une technique particulièrement sensible (détection jusqu'à la nanomole) qui permet d'identifier des espèces radicalaires et des défauts paramagnétiques, et qui s'applique aussi bien au milieu solide que liquide. De plus, sans ajout d'un « spin trap », elle est non destructive. Sa mise en œuvre est relativement simple : l'échantillon est inséré dans un tube et placé dans la cellule de mesure.

La RPE permet non seulement de détecter des radicaux mais aussi de donner leur nature (RO^\bullet , C^\bullet ...) au travers de la valeur du facteur de Landé g (équation 1) directement proportionnelle à la valeur du champ B_0 . Dans certains cas, on peut accéder à la structure du radical observé. En effet, si dans l'environnement de l'électron non apparié (ou célibataire) se trouvent des éléments chimiques avec un moment de spin nucléaire non nul, il y a couplage entre spins électroniques et nucléaires. On parle alors de couplage hyperfin. Ce principe est similaire à celui de la RMN au niveau du nombre de pics et des constantes de couplage données par la distance entre ceux-ci. De plus, la RPE permet non seulement d'obtenir des informations sur les espèces radicalaires étudiées, mais aussi sur leur environnement moléculaire : la forme des spectres RPE apporte des informations sur des processus dynamiques comme des mouvements moléculaires.

Application à l'étude de l'acide carminique

L'acide carminique (figure 5) est un colorant de la famille des anthraquinones de couleur rouge. Il est naturellement présent chez la cochenille qui produit cet acide pour se protéger des prédateurs. Malheureusement, la plupart des pigments rouges basés sur l'acide carminique (utilisés pour les teintures, les aquarelles...) sont connus pour leur forte sensibilité à la lumière [12].

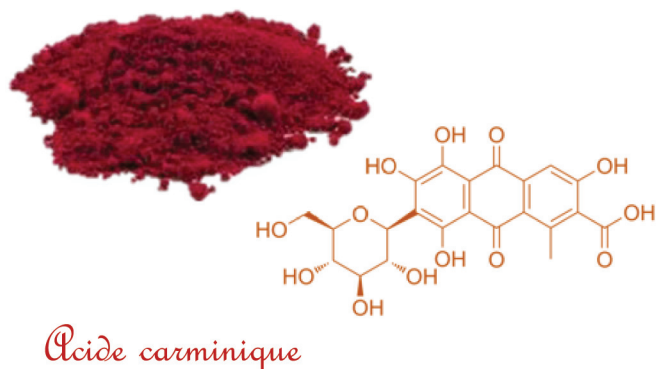


Figure 5 - Aspect visuel (poudre) et structure moléculaire de l'acide carminique (acide 7-D-glucopyranosyl-3,5,6,8-tétra-hydroxy-1-méthyl-9,10-dioxo-anthracène-2-carboxylique).

Nous présentons ici l'étude de la photodécoloration de l'acide carminique adsorbé sur une argile, la montmorillonite – un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté –, traitée avec un polymère cationique, le chlorure de polydiallyldiméthylammonium ($C_8H_{16}NCl$)_n [5]. En effet, la matrice joue un rôle sur la stabilité, due aux interactions entre le colorant et le support argileux. Ce travail fait suite à une précédente étude sur la gélification d'un matériau hybride organique-inorganique employé dans l'art pictural du XIX^e siècle (résine utilisée par le peintre William Turner) [13].

Dans la plupart des cas, la photodégradation de colorants s'effectue au travers d'un mécanisme chimique, principalement radicalaire ; c'est pourquoi la RPE est une technique appropriée pour ce type d'étude.

Effet de la lumière sur l'acide carminique dans l'argile

La spectroscopie RPE, en complément d'autres techniques expérimentales, est utilisée ici notamment pour évaluer la stabilité de l'acide carminique envers la lumière (la matrice a-t-elle une influence sur la photodécoloration ?) et obtenir des indices quant au mécanisme photochimique responsable de cette décoloration. À partir de là, il sera possible de bâtir une nouvelle stratégie de « photoprotection ». De plus, ces informations sont de première importance pour la conservation ou la restauration de l'héritage culturel.

Une première étape a été d'évaluer le comportement, au cours du temps, de l'acide carminique adsorbé dans l'argile modifiée quand il est exposé à la lumière ambiante. Pour cela, l'évolution du spectre RPE d'un échantillon fraîchement préparé et placé sous lumière ambiante a été suivie sur plusieurs mois. Les spectres RPE présentent trois contributions à 3 400 G, 3 430 G et 3 500 G (figure 6). Elles correspondent à des radicaux organiques attribués à l'acide carminique puisque le matériau contenant seulement le polymère cationique ne donne aucun signal RPE. La diminution de la transition RPE à 3 500 G peut être mise en relation avec la décoloration de l'échantillon, mais cela ne donne qu'une information relative à des instants donnés et à des temps longs.

Ainsi, cette expérience a été répétée, mais cette fois-ci en insolvant l'échantillon à des temps plus courts et échelonnés (l'insolation est séquentielle et non plus continue). On observe alors une augmentation de la quantité de radicaux formés (figure 7). De plus, l'utilisation de diodes électroluminescentes (DEL), centrées autour de 385 nm et 520 nm, montre que la photodécoloration est amorcée aussi bien par l'ultraviolet que par le visible.

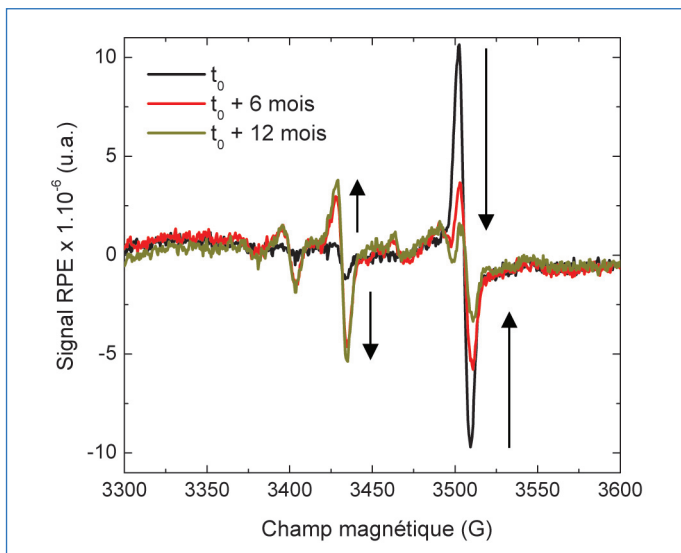


Figure 6 - Évolution du spectre RPE de l'acide carminique dans sa matrice argileuse modifiée exposé à la lumière ambiante [5]. La matrice argileuse est composée de montmorillonite, une argile de formule idéale $\text{Na}_0,4[(\text{Si}_4)(\text{Al}_{1,6}\text{Mg}_{0,4})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$, et de chlorure de polydiallyldiméthylammonium, un polymère cationique.

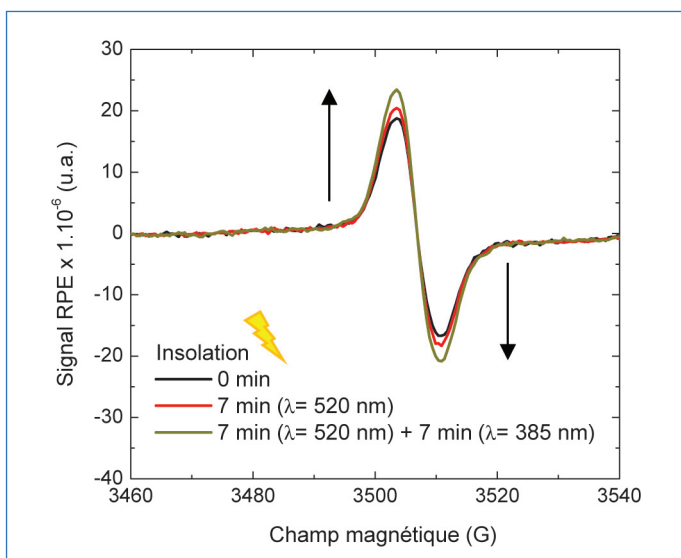


Figure 7 - Effet de l'insolation sur le spectre RPE d'une préparation fraîche d'acide carminique dans sa matrice argileuse modifiée [5]. La matrice argileuse est composée de montmorillonite et de chlorure de polydiallyldiméthylammonium. L'insolation est effectuée au moyen de diodes électroluminescentes d'irradiance $\sim 10 \mu\text{W mm}^{-2}$.

Les résultats reportés dans les figures 6 et 7 suggèrent que des radicaux issus de l'acide carminique sont impliqués dans le mécanisme de sa dégradation, et par conséquent dans sa décoloration. De plus, la dégradation de l'acide carminique a lieu pour une insolation dans le visible et s'intensifie après insolation dans l'ultraviolet. Cette information est intéressante d'un point de vue mécanistique car elle permet, par exemple, d'estimer l'énergie des liaisons de la molécule. Elle renseigne également sur les conditions de stockage et d'utilisation à privilégier ; il faut ainsi, par exemple, éviter au maximum une exposition des pigments aux lampes ayant une partie de leur spectre d'émission dans l'ultraviolet.

La durée d'insolation pouvant jouer un rôle, l'évolution de la transition à 3 500 G (correspondant aux radicaux issus de l'acide carminique) a été suivie sur un temps d'insolation plus long (jusqu'à 260 min) de l'échantillon d'acide carminique dans l'argile modifiée (figure 8). Deux faits marquants sont

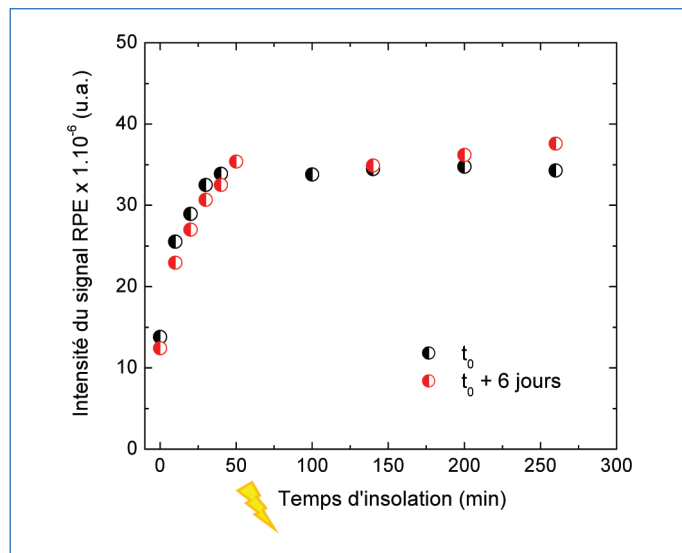


Figure 8 - Influence de la durée d'insolation sur l'acide carminique dans sa matrice argileuse modifiée. Le même échantillon a été insolé à 385 nm (t_0), puis stocké dans le noir pendant six jours, puis à nouveau insolé. La matrice argileuse est composée de montmorillonite et de chlorure de polydiallyldiméthylammonium. L'insolation est effectuée au moyen d'une diode électroluminescente d'irradiance $\sim 10 \mu\text{W mm}^{-2}$.

observés : premièrement, un plateau est atteint quant à la formation de radicaux ; deuxièmement, si l'échantillon est laissé dans le noir pendant un temps assez long (six jours), on voit qu'il retrouve sa « configuration » d'origine ; puis à nouveau insolé, on retrouve la même quantité de radicaux. Ce résultat laisse supposer que la matrice a un rôle sur la photodégradation de l'acide carminique adsorbé sur l'argile modifiée. En effet, alors que l'acide carminique seul dans les peintures se dégrade de manière irréversible à la lumière, le phénomène semble plus complexe dans la matrice. De plus, les conditions d'insolation semblent avoir une influence. Alors que la figure 6 suggérait une dégradation dans le temps par la lumière ambiante, ici les résultats laissent suggérer un mécanisme radicalaire réversible. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées : soit un autre phénomène de dégradation plus lent que la photodégradation s'opère en parallèle et n'est effectif que si l'on considère de longues périodes, soit la réversibilité, qui semble avoir lieu pour de courtes périodes d'insolation, n'est pas totale et la dégradation n'est significative qu'au bout d'un temps significatif, soit on assiste à la formation de nouveaux radicaux à chaque cycle d'insolation provenant des produits de dégradation de l'acide carminique. Pour aller plus loin, cette observation expérimentale (figure 8) serait à corrélérer avec un suivi de couleur et sur plusieurs cycles d'insolation.

Pour aller plus loin : détermination d'un possible mécanisme de dégradation

La spectroscopie RPE a également permis de mettre en évidence le caractère oxydant-réducteur de l'acide carminique, un comportement bien connu des dérivés d'antraquinone [14]. L'acide carminique est mis, soit en présence d'un accepteur d'électron (hexafluorophosphate de diphenyliodonium, DPI) pour simuler la photooxydation du colorant, soit en présence d'un donneur d'électron (diméthylaminobenzoate d'éthyle, EDB) pour simuler la photoréduction. Les spectres RPE correspondant à ces deux cas sont présentés en figure 9. L'augmentation du signal RPE montre que l'acide carminique

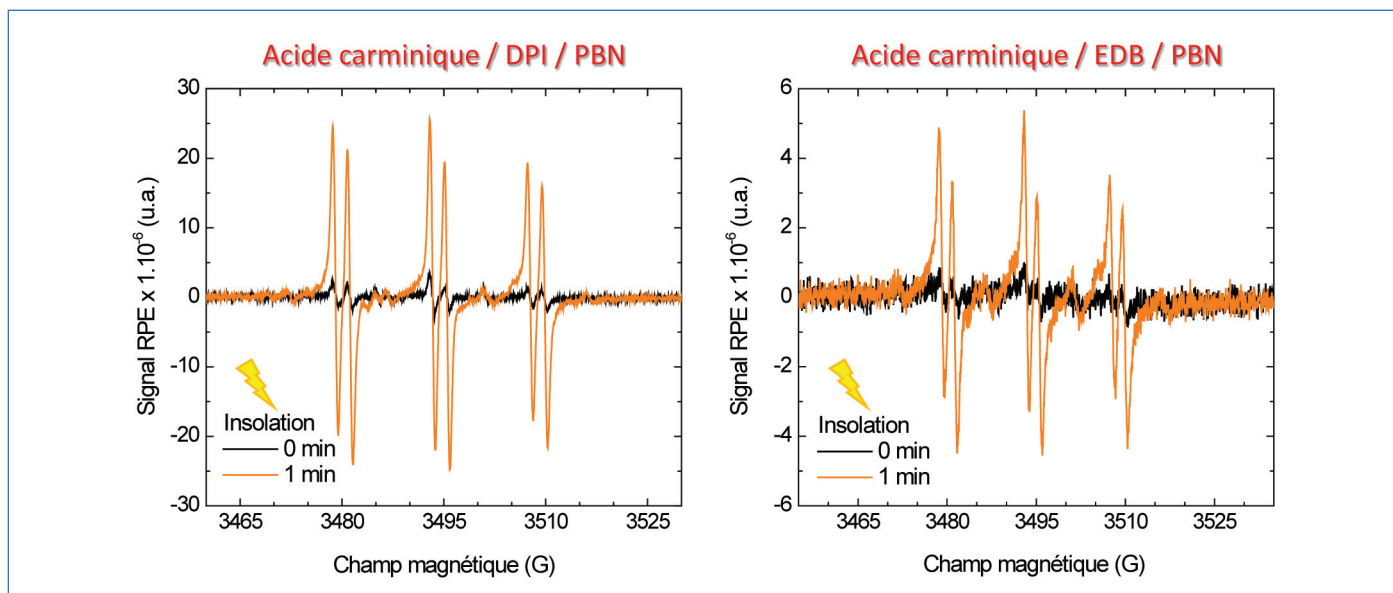


Figure 9 - Spectres RPE en solution (tert-butylbenzène) de l'acide carminique (CA) en présence de N-tert-butyle- α -phénylnitron (PBN) et d'hexafluorophosphate de diphenyliodonium (DPI) (à gauche) ou de diméthylaminobenzoate d'éthyle (EDB) (à droite), avant insolation et après 1 min d'insolation à 385 nm [5]. Le PBN est utilisé comme agent de capture de radicaux. L'insolation est effectuée au moyen d'une diode électroluminescente d'irradiance $\sim 10 \mu\text{W mm}^{-2}$. Un mécanisme d'oxydoréduction semble avoir lieu dans les deux cas présentés : l'oxydation de l'acide carminique à gauche ($\text{CA} + \text{DPI} \rightarrow \text{CA}^{\bullet+} + \text{DPI}^{\bullet-}$), sa réduction à droite ($\text{CA} + \text{EDB} \rightarrow \text{CA}^{\bullet-} + \text{EDB}^{\bullet+}$).

(CA) se comporte à la fois comme réducteur ($\text{CA} \rightarrow \text{CA}^{\bullet+} + e^-$) et comme oxydant ($\text{CA} + e^- \rightarrow \text{CA}^{\bullet-}$) sous insolation. D'autre part, la voltampérométrie cyclique a permis de mesurer les potentiels d'oxydation et de réduction, respectivement de 1,32 V et - 0,88 V, dans l'acétonitrile contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte support, et avec une électrode au calomel saturé comme électrode de référence. Ces valeurs, typiques d'un assez bon caractère donneur et accepteur d'électron car suffisamment basses, sont en accord avec une potentielle photooxydation ou photoréduction de l'acide carminique.

Les spectres RPE permettent également de déterminer la nature des radicaux par comparaison des valeurs des constantes de couplages hyperfins (distance entre les pics) des adduits de spin avec des tables ou des références présentes dans la littérature [11]. Ici, ces valeurs suggèrent que les radicaux sont centrés sur l'oxygène ou sur le carbone.

Bien que la plupart de ces informations expérimentales soient obtenues en solution, loin des conditions expérimentales des expériences précédentes où l'on travaillait sur l'acide carminique adsorbé sur l'argile traitée avec un polymère cationique, elles donnent des indices quant à la réactivité du colorant.

Plusieurs mécanismes de photodégradation des anthraquinones ont été proposés et reportés dans la littérature. On peut en distinguer deux principaux : le premier met l'accent sur le rôle de l'oxygène [15], le second propose une compétition entre transfert de proton intramoléculaire à l'état excité (« excited state intramolecular proton transfer ») et formation d'un radical cation (« dark radical cation state ») par transfert d'électron qui promeut une transformation chimique irréversible de la molécule quand elle retourne à l'état fondamental, résultant en une décoloration [16]. Cependant, ces études ont été principalement menées dans des solvants, et les mécanismes reportés ne sont pas nécessairement extrapolables en milieu solide. La compréhension des mécanismes de dégradation des anthraquinones nécessite des études approfondies propres à leur matrice.

Vers une meilleure conservation des pigments

La RPE est un outil puissant pour la détermination des mécanismes de dégradation de pigments impliquant des radicaux. Ici, un mécanisme radicalaire a pu être mis en évidence. Pour obtenir une image plus complète des phénomènes de dégradation mis en jeu, la RPE peut être complétée par d'autres techniques d'analyse : la diffraction des rayons X pour l'évolution de la structure du système, les spectroscopies vibrationnelles pour la nature des groupes fonctionnels et liaisons intramoléculaires des produits de dégradation, la RMN ou la spectrométrie de masse pour une identification plus précise de leur nature chimique, etc. Ainsi, une fois le mécanisme de dégradation connu, il est possible de le maîtriser, de l'empêcher au mieux, ou de le ralentir dans le cas des peintures anciennes pour les conserver. De plus, ce type d'étude permet le développement de nouvelles matrices pour les colorants qui pourront être utilisés non seulement dans le domaine de l'art, mais également dans l'industrie avec des applications dans la peinture, les matériaux, les cosmétiques, les teintures pour textile...

[1] Monico L. *et al.*, Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 1. Artificially aged model samples. 2. Original paint layer samples, *Anal. Chem.*, **2011**, *83*, p. 1214.

[2] www.artic.edu/exhibitions/1959/renoir-s-true-colors-science-solves-a-mystery (avril 2014).

[3] Whitney A.V., Casadio F., Van Duyne R.P., Identification and characterization of artists' red dyes and their mixtures by surface-enhanced Raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **2007**, *61*, p. 994; Pozzi F., van den Berg K.J., Fiedler I., Casadio F., A systematic analysis of red lake pigments in French impressionist and post-impressionist paintings by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), *Raman Spectrosc.*, **2014**, *45*, p. 1119.

[4] Gómez-Romero P., Sanchez C., Hybrid materials. Functional properties. From Maya blue to 21st century materials, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, p. 57.

[5] Guillermin D. *et al.*, New pigments based on carminic acid and smectites: a molecular investigation, *Dyes and Pigments*, **2019**, *160*, p. 971.

[6] Salikhov K.M., Zavoiskaya N.E., Zavoisky and the discovery of EPR, *Resonance*, **2015**, *20*, p. 963.

[7] Zeeman P., The effect of magnetisation on the nature of light emitted by a substance, *Nature*, **1897**, 55, p. 347.

[8] Kochelaev B.I., Yabloko Y.V., *The Beginning of Paramagnetic Resonance*, World Scientific, **1995**; Blondin G., Frapart Y.-M., La résonance paramagnétique électronique, *L'Act. Chim.*, **1996**, 7, p. 112; Eaton G.R., Eaton S.S., Salikhov K.M., *Foundations of Modern EPR*, World Scientific, **1998**; Bertrand P., *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique : fondements*, EDP Sciences, **2010**; Dossier « La montée en puissance de la RPE », Duboc C. (coord.), *L'Act. Chim.*, **2019**, 443, p. 7-49.

[9] Faraday M., Recherches expérimentales sur l'électricité (mémoire lu à la Société Royale de Londres le 28 novembre 1850), *Ann. Chim. Phys.*, **1852**, 34, p. 243.

[10] Zavoisky E., Paramagnetic absorption in perpendicular and parallel fields for salts, solutions and metals, Thèse de doctorat, Kazan University, **1944**; Zavoisky E., Spin-magnetic resonance in paramagnetics, *Fizicheskii Zhurnal*, **1945**, 9, p. 211.

[11] Buettner G.R., Spin trapping: ESR parameters of spin adducts, *Free Radic. Biol. Med.*, **1987**, 3, p. 259.

[12] Berrie B.H., Strumfels Y., Change is permanent: thoughts on the fading of cochineal-based watercolor pigments, *Heritage Science*, **2017**, 5(30), p. 1.

[13] de Viguier L. et al., A 19th century "ideal" oil paint medium: a complex hybrid organic-inorganic gel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 1619.

[14] Dryhurst G., *Biological Electrochemistry*, Vol. 1, Elsevier, **2012**.

[15] Kuramoto N., Kitao T., Mechanism of the photofading of dye: contribution of singlet oxygen to the photofading of aminoanthraquinone dyes, *Dyes and Pigments*, **1981**, 2, p. 133; Machatová Z. et al., Study of natural anthraquinone colorants by EPR and UV/vis spectroscopy, *Dyes and Pigments*, **2016**, 132, p. 79.

[16] Tan J.A. et al., Contributions from excited-state proton and electron transfer to the blinking and photobleaching dynamics of alizarin and purpurin, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, p. 97; Miliani C. et al., Photochemistry of artists' dyes and pigments: towards better understanding and prevention of colour change in works of art, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, p. 7324.

Fabrice MORLET-SAVARY*, chargé de recherche au CNRS, **Violine GÉRARD**, chercheuse postdoctorale, et **Jacques LALEVÉE***, professeur à l'Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), équipe de Chimie radicalaire et macromoléculaire (UMR 7361).

Maguy JABER, professeure à la Sorbonne et chercheuse au Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), CNRS UMR 8220, Paris.

* Auteurs correspondants.

Courriels : fabrice.morlet-savary@uha.fr ; jacques.lalevee@uha.fr



Fondation de la Maison de la Chimie

GRAND
PRIX
2020



Secrétariat du Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie
28, rue Saint-Dominique • 75007 Paris • France
Tél : +33 (0)1 40 62 27 16
presidence@maisondelachimie.com

Ce GRAND PRIX est destiné à récompenser une œuvre originale concernant la chimie, au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature

En 2020, son montant sera de 35 000 euros

Créé en 1986,
le Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie a été attribué ces dernières années :

- aux Professeurs Gérard Ferey et Jean Fréchet en 2010
- au Professeur Ludwik Leibler en 2012
- au Professeur Jean-Pierre Sauvage en 2014
- au Professeur Vincenzo Balzani en 2016
- aux Professeurs Thomas Ebbesen et Susumu Kitagawa en 2018

En 2020, il sera décerné à une ou plusieurs personnes physiques, quelle qu'en soit la nationalité

*

Les candidatures devront être obligatoirement présentées par une société savante ou par un organisme scientifique national ou international.

Elles seront soumises par courrier électronique, au Secrétariat du Grand Prix, à l'aide du formulaire prévu à cet effet, accompagné d'un argumentaire, en français ou en anglais, justifiant la candidature. Elles seront examinées par un jury composé d'éminents représentants de la communauté scientifique internationale. Les candidatures non retenues précédemment peuvent faire l'objet d'une nouvelle présentation.

Les candidatures devront parvenir au Secrétariat le 30 avril 2020 au plus tard.

De plus amples informations ainsi que le formulaire de candidature sont disponibles sur notre site:

Fondation de la Maison de la Chimie

Président :
B. BIGOT
Directeur Général, ITER
Organization
Président, Fondation de
la Maison de la Chimie

Secrétaire scientifique :
Professeur N.J. MOREAU

Membres du Jury :
J. COSSY – Membre de l'Académie des Sciences, Professeur, ESPCI, Paris, France
P. GOYA – Professeur, Instituto de Química Médica, CSIC, Madrid, Espagne
M. W. HOSSEINI – Professeur de Classe exceptionnelle, Institut Le Bel, Strasbourg, France
J. LUCAS – Membre de l'Académie des Sciences, Professeur émérite, Institut des Sciences Chimiques, Rennes, France
L. MAREK – Professeur, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel
R. REAU – Directeur Scientifique R&D, Air Liquide, Jouy-en-Josas, France
M. ROHMER – Membre de l'Académie des Sciences, Professeur, Institut Le Bel, Strasbourg, France
C. SANCHEZ – Membre de l'Académie des Sciences, Professeur, Collège de France, Paris, France
P. SAUTET – Membre de l'Académie des Sciences, Professeur, University of California, Los Angeles, USA
J.P SAUVAGE – Prix Nobel 2016, Professeur émérite, Université de Strasbourg, France