

N° 444-445 - OCTOBRE-NOVEMBRE 2019

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**PIGMENTS ET
COLORANTS**

CHIMIE
DE L'AMOUR

LA CHIMIE
AUGMENTÉE
PAR L'IA



36^{es} ● LYMPIADES DE CHIMIE

**Mercredi 1^{er} et jeudi 2 avril 2020, renseignements et inscription
auprès de votre professeur de physique-chimie et sur olympiades-chimie.fr**



Avec le soutien de





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
Directeur de la publication : Marc Taillefer
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, C. Cartier Dit Moulin, P. Colombar, C. de Novion, K. Fajerberg, D. Fauque, S. Félix, J.-P. Foulon, J. Fournier, Y. Génisson, T. Hamaide, A. Hervé, C. Houée-Levin, F. Launay, J. Livage, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, S. Tencé, 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
abonnement@lactualitechimique.org

FABRICATION

MAQUETTE : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com
IMPRESSION, ROUAGE : 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 2019 – Tous droits de reproduction réservés
Dépôt légal : octobre 2019

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



Couleurs, Amour, Intelligence Artificielle... Chimie

Le numéro que nous vous proposons rend hommage aux chimistes et illustre l'omniprésence de la chimie dans des univers très variés. Les auteurs appartiennent à des pays, univers, spécialités très différents. Les articles sont signés par un prix Nobel, un dirigeant de startup, des jeunes du réseau international IYCN, des chercheurs étrangers, des industriels, des enseignants, des historiens, des chercheurs, un stagiaire... tous passionnés de chimie.

Des nouveautés

Après le congrès IUPAC 2019 auquel nous avons consacré un numéro spécial en anglais en juillet dernier*, nous allons égrener, au fil des mois, des articles « coup de cœur » signés par des intervenants à ce congrès et signalés par le logo IUPAC 2019 ; trois figurent déjà au sommaire de ce numéro.

Autre nouveauté : un article dédié à une startup dans chaque numéro, car aujourd'hui nombre de chimistes se lancent dans l'aventure. La France en recense beaucoup et après le numéro spécial startups de mars-avril 2019, il nous a semblé pertinent

de consacrer une rubrique à tous ces innovateurs. Au sommaire ce mois-ci : Alysophil et la chimie en flux augmentée par l'intelligence artificielle.

La Chronique disparaît et va être remplacée par une rubrique plus plurielle qui, sur un thème donné, présentera des points de vue différents. Vous les découvrirez dans les prochains numéros.

À lire avec plaisir

Dès la couverture, vous avez peut-être été attirés par deux titres : « Pigments et colorants », et « Chimie de l'amour ». Bien au-delà des mots, vous découvrirez des sujets passionnants, des recherches et des innovations inattendues, des équipes pluridisciplinaires faisant appel à de multiples spécialités, de l'art à la sensualité.

Bonne lecture, découverte et plaisir assurés !

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

* accessible librement en ligne, www.lactualitechimique.org/numero/442

ÉDITORIAL	1
Couleurs, Amour, Intelligence Artificielle... Chimie, par P. Pineau	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	5
À propos d'huiles, par P. Avenas	5
À PROPOS DE	6
Trois questions à Jean-Pierre Sauvage, par I. Retailleau	6
Par les jeunes chimistes, pour tous les chimistes : retour sur le symposium « Jeunes chimistes » du congrès IUPAC 2019 à Paris, par C. Oger, V. Mougel, S. Halbert, S. Carencio, L. Sosa-Vargas et B. Poggi	8
Les couleurs à l'époque de Toutânkhamon, par B. Valeur	10
PIGMENTS ET COLORANTS	13
<i>Coordinateurs : Maguy Jaber et Philippe Walter</i>	
Les pigments et les colorants : on en parle ?, par M. Jaber et P. Walter	13
Les pigments innovants	
Toutes les couleurs du bleu de Prusse, par G. Fornasieri et A. Bleuzen	16
From environmental remediation to artworks: a rescue of colors from dye-wastewater, par S.S.G. Santos, F. Rodrigues et M.G. Fonseca	22
Les pigments intelligents	
Le dialogue intime entre colorants et argiles révélé par la fluorescence résolue dans le temps, par J.-M. Janot et S. Balme	29
Stabilité des pigments	
L'origine des couleurs dans les premières photographies couleur d'Edmond Becquerel, par B. Lavédrine, M.-A. Languille et V. de Seauve	35
Les colorants et la lumière pour transformer la matière, par C. Lefebvre et N. Hoffmann	38
Investigation de la stabilité en solution de colorants naturels : les anthocyanines, par V. Gérard, F. Morlet-Savary et J. Lalevée	44
Étude de la photodécoloration d'un pigment à base d'acide carminique par RPE, par F. Morlet-Savary, V. Gérard, M. Jaber et J. Lalevée	50
L'association étudiante ENSCMulticolore et sa collection de colorants historiques	56
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	61
À l'ombre d'Éros : une chimie de l'amour ?, par M. Hibert et D. Bonnet	61
Prix 2018 de l'interdivision Énergie	
Les cellules photovoltaïques hybrides à la conquête du bâtiment, par R. Demadrille	68
Génération de nouvelles structures de type « rock salt » pour le stockage de l'énergie, par V. Pralong, E. Adamczyk, E. Anger, M. Diaz-Lopez, S. Eichendorff, M. Freire, A. Neveu et J. Thuillier	74

Index des annonceurs

CultureSciences-Chimie	p. 90	Laboratoire CHROMACIM	p. 21
Fondation de la Maison de la Chimie	p. 49, 55, 2 ^e de couv.	Palais de la découverte	p. 67
Forum Horizon Chimie	p. 59	Village de la Chimie	p. 84, 105

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

Principes et substances actifs

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens, une solution d'intérêt pour la prévention et le traitement du cancer, surtout les cancers colorectaux, par J. Guillard et I. Paraïso	80
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et nouvelles substances actives phytopharmaceutiques, par J.-M. Paris et J. Fournier	85

INDUSTRIE

87

Startups

ALYSOPHIL – FC ^{AI} , la chimie en flux augmentée par l'intelligence artificielle, par P. Robin	87
Cinq conseils pour chimistes-entrepreneurs, par I. Retailleau et J. García-Martínez	91

ENSEIGNEMENT

93

Une classe prépa au synchrotron SOLEIL, par S. Clède	93
---	----

HISTOIRE DE LA CHIMIE

97

Le monde des parfumeurs : la thèse de Jean-Pierre Guerlain, par F. Bonté	97
<i>La Table des rapports d'Étienne-François Geoffroy</i>	
Étienne-François Geoffroy et la <i>Table des Affinités</i> , par O. Lafont	99
Origine et fortune du <i>Soufre Principe</i> dans la <i>Table des rapports</i> : de l'alchimie au phlogistique, par B. Joly	101
La <i>Table</i> de Geoffroy, base de la chimie du XVIII ^e siècle, par C. Lehman	102

EN BREF

106

LIVRES ET MÉDIAS

111

AGENDA

116

ACTUALITÉS DE LA SCF

117

UN POINT SUR

121

Fiche n° 69 : Le filet « chiral » d'eau dans des canaux transmembranaires : un procédé de dessalement !, par M. Barboiu	121
Fiche n° 70 : Propriétés et utilisation des fluides supercritiques en milieux industriels : application aux parfums, par C. Santerre , N. Vallet et D. Touboul	123



Couverture :
Photo © L'Oréal.

À noter dès maintenant dans votre agenda : la **5^e journée Sciences et Médias** se tiendra le **16 janvier 2020** à la **Bibliothèque nationale de France** (Paris) sur le thème « **Comment valoriser la représentation des femmes scientifiques dans les médias ?** ».

Les journées Sciences et Médias réunissent tous les deux ans les acteurs de la science et des médias autour de thématiques concernant la place de la science dans les médias. Elles sont organisées par l'Association des Journalistes Scientifiques de la Presse d'Information (AJSPI), la Bibliothèque nationale de France (BnF) et six sociétés savantes : la Société Chimique de France (SCF), la Société Française de Physique (SFP), la Société Française de Statistique (SFdS), la Société Informatique de France (SIF), la Société de Mathématiques Appliquées et Industrielles (SMAI) et la Société Mathématique de France (SMF).

Plus d'informations dans le prochain numéro.

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.

À propos d'huiles

Le latin *oleum* est à l'origine des noms de l'huile en italien *olio*, en allemand *Öl*, en ancien français *oile*, puis *uile*, et en français *huile*, où le <h> initial a été ajouté au XIII^e siècle pour éviter la confusion entre *uile* et *vile*, car à cette époque, le <u> et le <v> ne se distinguaient pas dans l'écriture. Quant à l'anglais *oil*, c'est un emprunt à l'ancien français *oile*.

D'abord l'huile d'olive, puis l'huile en général

Ce nom *oleum* vient du latin *olea*, « olivier, olive », et désigne donc à l'origine une substance tirée de l'olive, c'est-à-dire l'*huile d'olive*, expression qui est, si l'on peut dire, un pléonasme étymologique. On constate d'ailleurs que dans son long chapitre consacré à l'olivier au début du Livre XV de son *Histoire naturelle*, Pline l'Ancien emploie d'abord *oleum* au premier sens de « huile d'olive », puis il désigne par l'expression *ficticium oleum*, de l'adjectif *ficticius*, « artificiel », tout produit ressemblant à l'huile d'olive mais provenant d'une autre origine que l'olive. À partir de là, il emploie *oleum* tout court pour l'huile en général, telle que par exemple l'huile de ricin ou de laurier. Par la suite, les alchimistes et apothicaires ont conservé le latin *oleum* ou *oléum* pour désigner toutes sortes d'huiles tirées de diverses substances, animales et surtout végétales.



Oleum vient du latin *olea*, « olivier, olive ».

De là vient l'élément *oléo-* dans des termes techniques : *oléifère*, « qui contient de l'huile », *oléiforme*, « qui a la consistance d'une huile », *oléomètre*, « appareil mesurant la densité des huiles ». Mais l'*oléiculture* est la culture de l'olivier.

L'éthylène se nommait au XIX^e siècle *gaz oléfiant* car on en tirait un produit huileux, le chlorure d'éthylène (aujourd'hui nommé *dichloroéthane*), d'où le nom d'*oléfine* donné à l'éthylène, et finalement aux alcènes en général, matières premières des polyoléfines. Du latin *oleagineus*, « semblable à l'olive », vient *oléagineux*, « huileux, qui contient de l'huile ».

Enfin, le terme *oleum* s'emploie toujours en chimie, mais dans un sens très particulier.

L'oléum des chimistes

Il se trouve que l'acide sulfurique concentré a une consistance huileuse, c'est pourquoi dans des écrits du XVI^e siècle, l'acide sulfurique est nommé *oleum sulphuris*, c'est-à-dire « huile de soufre », et l'on parlait d'*huile de vitriol* jusqu'à ce que le terme *acide sulfurique* soit établi dans la *Méthode de nomenclature chimique* de 1787. C'est pour désigner l'acide sulfurique concentré, dit *fumant*, que le nom latin *oleum* est attesté en anglais en 1905, appellation reprise dans les autres langues.

On ne peut que s'étonner du fait qu'à partir du latin *oleum*, désignant la douce et savoureuse huile d'olive, l'usage ait retenu *oléum* comme nom de l'un des produits chimiques les plus agressifs qui soient.

L'huile minérale ou « huile de pierre »

Tout hydrocarbure liquide, tel que le naphte, s'écoulant du sous-sol, se nommait en latin médiéval *petroleum*, de *petra*, « pierre, roche », et *oleum*, « huile », d'où en français *pétrole*, en espagnol *petróleo*, en anglais *petroleum*... En anglais, on emploie aussi *oil*, comme dans *crude oil*, « pétrole brut », et dans les milieux pétroliers, on parle familièrement d'*huile* à la place de *pétrole*. En allemand, pétrole se dit *Erdöl*, de *Erd*, « terre », et *Öl*, « huile ».

Remarquons que la *pétrochimie* n'est pas la chimie de la pierre (qui est en quelque sorte la chimie minérale), mais la chimie du pétrole. De même, un *oléoduc* est un tuyau qui ne transporte pas une huile quelconque, mais bien le pétrole.

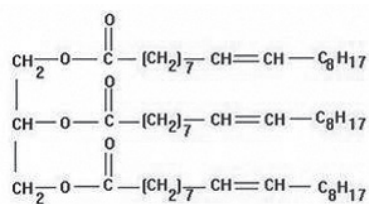
En restant dans le domaine pétrolier, on connaît aussi le mot *gazole*, francisation de l'anglais *gas-oil*... ou encore *CASTROL*[®], la marque des lubrifiants de BP, une réminiscence de *castor oil*, le nom anglais de l'huile de ricin, utilisée jadis comme lubrifiant.

Le cas particulier de l'espagnol

Venant du grec *elaia*, « olivier, olive », *elaion*, « huile », le latin de même sens *olea*, *oleum* se continue dans les langues romanes et germaniques comme on vient de le voir, mais aussi dans les langues celtiques (breton, *olive*, *eoul*) et slaves (polonais, *oliwka*, *olej*). Cependant, l'espagnol *aceituna*, « olive », *aceite*, « huile », est manifestement d'une autre origine : c'est en effet un emprunt à l'arabe hispanique *az.zaytúna*, « l'olive », *az.záy*, « l'huile ». La langue espagnole emploie aussi *oliva* et *óleo*, l'huile dans des usages particuliers. Ainsi, l'huile d'olive se dit *aceite de oliva*. Et remarquons la ressemblance fortuite entre *aceite* et *acético*, alors que l'acide acétique vient du vinaigre et pas de l'huile !

Épilogue chimique

En 1816, Chevreul isole dans les graisses animales une partie fluide et huileuse comportant un nouvel acide gras qu'il nomme *acide oléique*, du latin *oleum*, « huile », d'où aussi *oléine*, *oléate* (il a d'abord pensé à nommer ce corps gras *acide élaïque*, du grec *elaion*, mais il y a renoncé pour éviter le terme *élaate*, imprononçable). L'acide oléique est le plus



Oléine : triester de l'acide oléique et du glycérol.

abondant des acides gras dans la nature, animale et végétale, et il est dominant dans l'huile d'olive, ce qui est bien la moindre des choses du point de vue étymologique !

Pierre AVENAS*,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
*pier.avenas@orange.fr

Trois questions à Jean-Pierre Sauvage



Jean-Pierre Sauvage, professeur émérite de l'Université de Strasbourg, directeur de recherche émérite du CNRS, prix Nobel de chimie 2016, à la tribune de IUPAC 2019 à Paris en juillet dernier.

Quelles ont été les étapes clés et les principales influences au long de votre parcours d'étudiant en chimie, puis de chercheur ?

La première étape de mon parcours est l'entrée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg⁽¹⁾. C'est encore aujourd'hui une excellente école de chimie. C'était important pour moi d'étudier à Strasbourg. Jeune, j'ai beaucoup déménagé ; l'homme qui m'a élevé, que je considère comme mon père, était militaire. Alors que je n'avais que trois ans, notre famille avait déjà changé de domicile quatre fois ! J'ai beaucoup souffert de ces déménagements, alors quand nous sommes arrivés à Strasbourg, je me suis dit : « Là c'est chez moi, je reste là ».

La deuxième étape est ma thèse dans le laboratoire de Jean-Marie Lehn, mon ami et certainement ma plus grande inspiration. Quand je suis entré dans son laboratoire, il n'avait que cinq ans de plus que moi, j'étais son thésard mais j'étais aussi très copain avec lui. Ce fut un modèle pour moi, notamment dans sa manière d'entretenir des relations amicales, directes et franches avec son équipe de recherche. Il m'a évidemment aussi transmis son enthousiasme et sa passion pour la science. C'est un homme qui dit ce qu'il pense et qui « ne la ramène pas ». Il est humble là où d'autres dans sa position seraient bien plus suffisants et distants ! Parmi mes mentors, je pense aussi à Malcolm Green, avec qui j'ai effectué mon stage postdoctoral, et qui m'a appris en grande partie la chimie organométallique et la chimie des métaux de transition, que j'ai énormément utilisées au cours de mes recherches.

La troisième étape marquante est d'avoir eu la chance de devenir jeune directeur de recherche et de monter mon équipe. Mon stage postdoctoral m'avait beaucoup fait gagner en maturité, et à mon retour à Strasbourg, j'ai pu lancer un projet en compagnie de Jean-Marie Lehn portant sur la photoréduction de l'eau en hydrogène. Ce projet a très bien marché, et ce succès a lancé ma carrière. Aujourd'hui, c'est beaucoup plus difficile pour les jeunes scientifiques motivés d'avoir ce privilège à seulement 35 ans. Aux commencements du groupe de recherche, nous n'avions aucune idée de ce qui allait marcher, alors nous avons lancé beaucoup de projets, plusieurs par chercheur. Ils portaient sur des sujets variés tels que la photochimie inorganique, la réduction électro-

chimique du dioxyde de carbone, ou encore la catalyse homogène. Mais c'est lors d'un projet portant sur les complexes du cuivre et le transfert d'électrons à partir d'états excités que nous avons eu une idée de synthèse intéressante permettant *a priori* d'obtenir des caténanes facilement. En appliquant cette idée et, de ce fait, en changeant radicalement de domaine de recherche, nous avons effectivement obtenu un caténane, pour la première fois de manière réellement préparative⁽²⁾. Personne n'arrivait à synthétiser ces molécules de façon satisfaisante à l'époque ; il y avait beaucoup de place dans le domaine, alors nous nous sommes lancés !

Vous défendez le fait que la recherche scientifique doit d'abord faire avancer la connaissance, avant de se préoccuper des applications concrètes ; aujourd'hui, ne devrait-on pas faire de la science autrement ?

Non, pour moi c'est clair. Bien sûr, en travaillant sur de grands projets comme les machines moléculaires, on se pose toujours la question de savoir s'il y aura un jour des applications, mais ce n'est pas le moteur du travail de chercheur. C'est plus la démarche de l'ingénieur, qui est là pour transformer les découvertes en quelque chose d'utile. Cette communication entre le monde académique et le monde industriel doit être protégée et amplifiée. Toutes les applications industrielles viennent de découvertes scientifiques : pour que les hommes préhistoriques se mettent à fabriquer des outils pour aller chasser, il a bien fallu que l'un d'entre eux découvre que les pierres pouvaient être brisées et taillées !

Une passion musicale

Comme son mentor Jean-Marie Lehn, Jean-Pierre Sauvage entretient une passion pour la musique, même s'il ne joue d'aucun instrument. Il décrit ses goûts comme « très éclectiques », allant du jazz – passion entretenue par le passé de son père biologiste, musicien influent – au rock, en passant par le blues, et il est également féru de musique classique et baroque. Il a une pensée pour l'association des « Amis de la musique sur instruments anciens » de Strasbourg (Amia) qu'il connaît bien, ainsi que pour l'œuvre de Debussy, pour lui l'un des plus grands compositeurs français.

Dans ma démarche de faire avancer la connaissance, le travail de communication scientifique et de vulgarisation est essentiel ; il occupe la plupart de mon temps depuis le prix Nobel. À l'Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires (ISIS), nous avons reçu depuis trois ans plus de trente classes de lycée accompagnées de leurs professeurs. Nous leur proposons une présentation générale de l'Institut et une visite des laboratoires. Ensuite, je donne aux élèves une conférence scientifique d'une heure et demie environ, et je discute avec eux de leur avenir, des possibilités qui s'offrent à eux en termes d'emploi et de carrière. C'est un moyen de susciter des vocations, mais surtout de défendre la science, de la présenter sous un jour nouveau, parfois amusant, et de montrer que les scientifiques sont des personnes, certes passionnées, mais normales ! Je pense que ce travail de la communauté scientifique est indispensable. Il faut que nous prenions le temps de discuter avec les non-scientifiques, et surtout avec les jeunes, au lieu de rester enfermer dans nos laboratoires. Je suis en revanche très réservé sur les travaux de vulgarisation que l'on peut trouver sur les réseaux sociaux. Je pense qu'il vaut mieux parler de ce que l'on connaît. Je n'irais pas me lancer à produire des vidéos YouTube sur les meilleures recettes de la cuisine provençale !

Les participants au congrès IUPAC à Paris ont eu le plaisir de vous écouter parler de vos travaux. Qu'avez-vous pensé du congrès ? Quel regard portez-vous sur les revendications sociales et environnementales qui ont été mises au premier plan ?

Ce n'est pas mon premier congrès IUPAC, et je dois dire que je ne suis pas un fan de ces grand-messes de la chimie. Elles me font penser aux congrès d'outre-Atlantique, ceux organisés par l'American Chemical Society (ACS). La multiplication des sessions parallèles est le meilleur moyen de rater celles qui nous intéressent le plus. Je préfère les rassemblements plus confidentiels : 50 à 200 invités, c'est très bien. Ces grands rassemblements permettent néanmoins à beaucoup de chercheurs du monde entier de se rencontrer alors qu'ils n'auraient jamais eu l'occasion de le faire ailleurs, et de faire

un point sur l'avancée des travaux dans tous les domaines de la chimie en même temps ; c'est important.

Concernant les revendications, il faut bien sûr mettre les femmes en avant dans le monde de la recherche ; clairement, elles n'ont pas été traitées comme elles devraient l'être. Mais je pense que récompenser et mettre sur le devant de la scène des chimistes de plus de 50-60 ans, avec déjà une longue et belle carrière derrière elles, n'est pas la seule solution. Pour régler le problème de l'équilibre, tous les efforts doivent être portés sur les jeunes filles, en interrogeant l'intérêt qu'elles portent à la science et en s'assurant que toutes les possibilités leur soient offertes ; restons tournés vers l'avenir ! Mon équipe de recherche a toujours été hors norme vis-à-vis de la mixité, parce que nous avons toujours accordé un intérêt égal aux compétences et aux réalisations de tous les étudiants.

J'ai été agréablement surpris par la table ronde rassemblant de grands industriels ; j'ai trouvé leurs propos intéressants. Sans surprise, ils présentent leurs activités sous un jour favorable ; tout le monde veut paraître « vert », le mot d'ordre, c'est « écolo, écolo, écolo ». C'est normal de faire des efforts dans ce sens. À titre personnel, je pense que leur discours était à la hauteur des enjeux environnementaux, qui me préoccupent bien évidemment. Ce qui me gêne, c'est le « politiquement correct ». Je suis signataire, avec vingt-quatre autres membres de l'Académie des sciences, majoritairement chimistes, d'une lettre s'élevant contre la censure de la chronique de Jean-Claude Bernier sur le changement climatique, qui reflétait son opinion personnelle⁽³⁾. Notre lettre n'avait pas pour but de défendre les opinions du Professeur Bernier, mais nous trouvions que la censure n'est pas tolérable. Le doute devrait être respecté par tous. Le travail du scientifique est fondé sur l'absence de certitude *a priori*. C'est ce qui a permis de faire avancer la connaissance. Aujourd'hui, beaucoup trop de gens mettent en avant leurs certitudes, fondées sur des opinions et non sur des faits, de manière intolérante, sans avoir une connaissance suffisante pour justifier cette attitude.

Cet entretien a été réalisé en juillet 2019 lors du congrès IUPAC Paris 2019 par Ianis RETAILLEAU, stagiaire, étudiant en licence de chimie, Sorbonne Université.

(1) Aujourd'hui ECPM, École européenne d'ingénieurs de chimie, polymères et matériaux de Strasbourg.

(2) Jean-Pierre Sauvage est lauréat du prix Nobel de chimie 2016 « pour la conception et la synthèse de machines moléculaires ». Il est récompensé pour la synthèse et l'étude des propriétés de caténanes, molécules formées de deux chaînes imbriquées l'une dans l'autre (voir ses articles dans *L'Act. Chim.* : **2009**, 327-328, p. 114 ; **2016**, 406, p. 11 et p. 13).

(3) Bernier J.-C., Des histoires belges... , *L'Act. Chim.*, **2019**, 437, p. 5.



Par les jeunes chimistes, pour tous les chimistes

Retour sur le symposium « Jeunes chimistes » du congrès IUPAC 2019 à Paris

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), connue pour ses recommandations sur la nomenclature chimique, tenait en juillet à Paris son congrès biennal. L'édition 2019, qui a regroupé entre 2 000 et 3 000 participants du 7 au 12 juillet, marquait non seulement le centenaire de l'association, mais aussi les 150 ans du tableau périodique. Comme toutes les sociétés savantes, l'Union est attachée à la participation de membres en début de carrière : essentielle au renouvellement de ses forces vives, elle doit aussi permettre de construire une stratégie de long terme en phase avec les besoins et les attentes de la communauté des chimistes au sens large, exerçant dans l'industrie, l'académique et l'enseignement.

Sous l'impulsion de notre équipe menée par Camille Oger et déjà rompue à l'organisation de symposium de ce type (lors des congrès de la Société Chimique de France à Montpellier et de l'EuChemS à Liverpool en 2018), c'est en France qu'a eu lieu le premier symposium « Jeunes chimistes » d'envergure mondiale. De ce titre, il faut comprendre non pas « pour » les jeunes chimistes mais « par » les jeunes chimistes. Autrement dit, l'objectif était de proposer des sessions courtes avec des orateurs invités, en complémentarité avec les sessions scientifiques traditionnelles (figure 1). Les thèmes abordés ?



Figure 1 - Le symposium « Jeunes chimistes » au Palais des congrès.

- *"From the bench to the market"*, avec des témoignages d'entrepreneurs*. Au-delà de leur parcours, ils ont proposé à l'auditoire leur philosophie de la création d'entreprise tout en pointant les pièges communs de cet exercice.

- *"Scientific writing"* a fait intervenir des membres d'agence de financement (ERC), de comités éditoriaux, et de coaching sur les questions de recherche de financement, de publication et de valorisation des parcours professionnels.

- *"Teaching"* a mis en parallèle les contributions de trois professeurs de trois pays différents qui ont exposé les nouvelles pratiques pédagogiques qu'ils mettent en œuvre, via YouTube (avec une intervention de Raphaël Blareau [1]) et des approches interactives.

- *"New channels and challenges for scientific outreach"* s'écartait des approches traditionnelles de la médiation scientifique pour insister sur les nouveaux outils.

- L'*"International Younger Chemist Network"* (IYCN) a donné la parole à des jeunes chimistes au sujet du développement professionnel et du leadership.

- Enfin, *"Redefining scientific excellence in Africa"*, organisé par Afriscitech [2], a mis en avant les parcours de trois collègues issus du continent Africain.

L'organisation du symposium a démarré en 2017 et a permis de renforcer la collaboration entre les jeunes chimistes de France et leurs homologues actifs dans les réseaux internationaux (IYCN) [3], européen (EYCN) [4], ou plus généralement impliqués dans les activités de networking autour des sciences chimiques. Les sessions étaient ouvertes à tous les participants du congrès. Une visite des sites historiques de Paris autour de la vie de Marie Skłodowska-Curie a également été proposée grâce au concours de l'association « Parcours des sciences » [5].

Enfin, en marge du congrès, une soirée spéciale a été proposée à la Maison de la Chimie sur le thème « Les jeunes chimistes et la politique », avec deux invités d'honneur : Zhenan Bao, professeure à l'Université Stanford, lauréate du prix L'Oréal-Unesco « Pour les Femmes et la Science » 2017, et Ken Xie de l'ambassade australienne à Paris, diplomate impliqué notamment dans les négociations de la COP21 (figure 2). Cette soirée a été l'occasion de dévoiler les gagnants du concours vidéo « Chemistry rediscovered » organisé par l'EYCN [6].

Le symposium a ainsi réuni plus d'une vingtaine d'orateurs et plusieurs centaines de participants des cercles académique, industriel et enseignant. Une mesure de son succès est celui de son compte Twitter, @YoungSci_IUPAC, dont le nombre de « followers » a rapidement dépassé celui du compte officiel du congrès pour atteindre plus de 600. Le symposium a été un point de rencontre incontournable pour de nombreux chimistes, jeunes ou moins jeunes, qui aura permis de nouer



Figure 2 - La soirée « Youpack – Jeunes chimistes et politique » dans le grand amphithéâtre de la Maison de la Chimie. De gauche à droite : Camille Oger, Zhenan Bao et Ken Xie.

la Maison de la Chimie et son président Bernard Bigot, ainsi que Henri Dugert, Geneviève Fagès et l'équipe logistique pour l'accueil de la soirée « Youpack », l'association « Parcours des Sciences » pour sa coopération, ainsi que tous les sponsors – IUPAC, Fondation de la Maison de la Chimie, UdPPC, Sibelco, Evonik, ACS, RSC, SCF, GDCh, IYCN – pour leur contribution.

- * NDLR : dont Javier García-Martínez que vous pouvez retrouver dans ce numéro, p. 91.
 [1] Voir ses deux chaînes YouTube : « Raphaël Blareau » pour l'enseignement et « Blablareau au labo » pour la médiation scientifique.
 [2] <https://afriscitech.com>
 [3] www.iycnglobal.com
 [4] www.euchems.eu/divisions/european-young-chemists-network
 [5] <https://parcoursdessciences.fr>
 [6] www.euchems.eu/divisions/european-young-chemists-network/chemistry-rediscovered

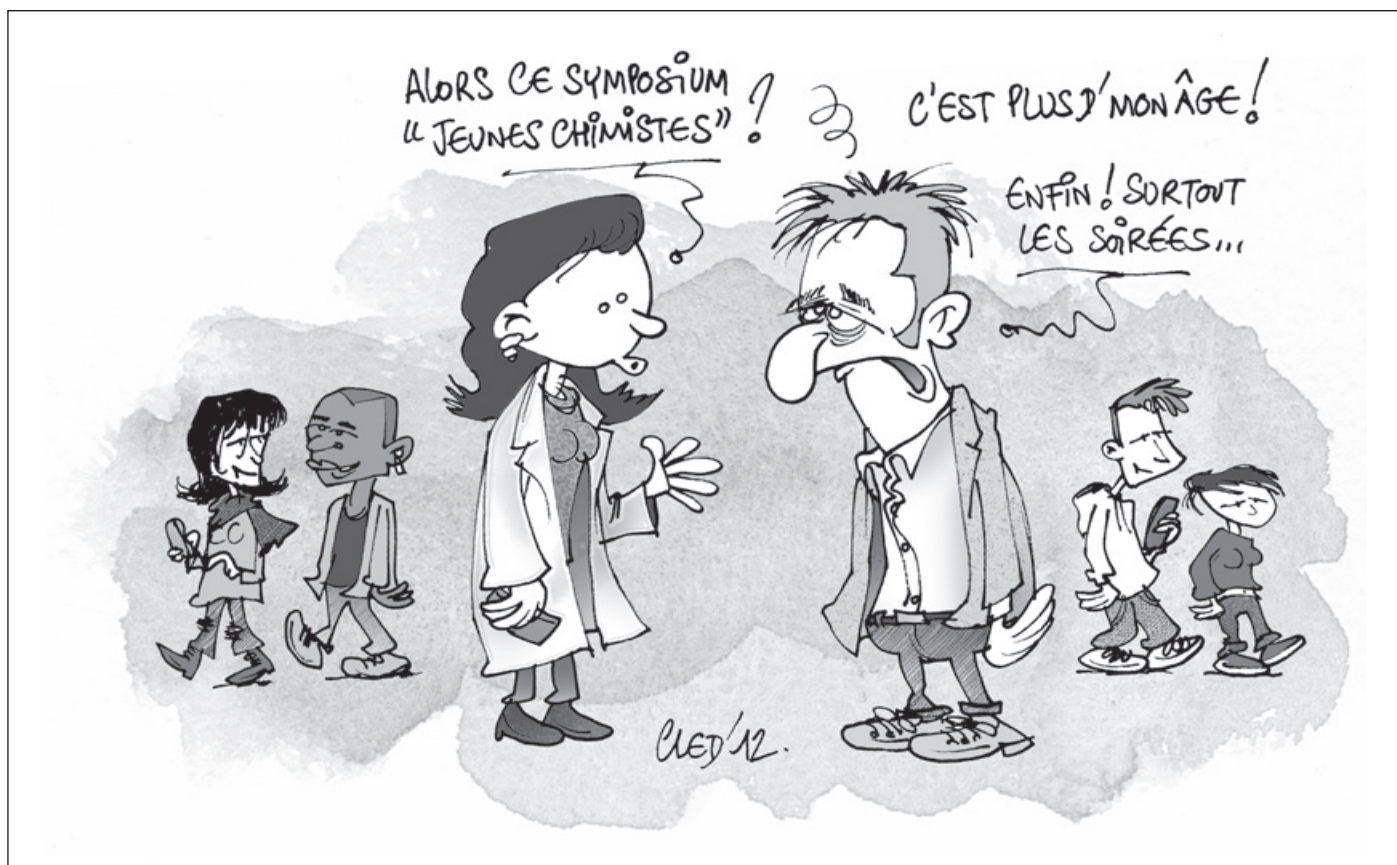
des contacts et d'alimenter des discussions qui n'auraient sans doute pas vu le jour dans les symposiums thématiques, plus traditionnels, de la conférence. Espérons que la voie ainsi ouverte créera des vocations parmi les jeunes chercheurs et les doctorants, et que seront proposées à d'autres occasions des sessions « par les jeunes chimistes », complétant ainsi l'apport scientifique et technique des conférences.

Les auteurs remercient le Comité d'organisation de IUPAC 2019 – en particulier Clément Sanchez, Jean-Pierre Vairon et Stanislas Pommeret – pour l'opportunité d'organiser ce symposium atypique et le soutien au projet, le Bureau de la SCF – en particulier Marc Taillefer et Alexandre Hervé –, l'équipe de la SCF – notamment Pauline Jardin et Minh-Thu Dinh-Audouin – pour son aide et ses encouragements,



Camille OGER, Victor MOUGEL, Stéphanie HALBERT, Sophie CARENCO*, Lydia SOSA-VARGAS et Benjamin POGGI, organisateurs du symposium.

*sophie.carenco@sorbonne-universite.fr



Les couleurs à l'époque de Toutânkhamon

« Toutânkhamon - Le trésor du pharaon », l'exposition à la Grande Halle de la Villette (23 mars-22 septembre 2019) a attiré les foules, offrant une belle occasion de s'intéresser aux couleurs au sein de cette exceptionnelle collection de chefs-d'œuvre dont certains voyageaient pour la première fois. Bijoux, amulettes, parures, témoignent d'une orfèvrerie d'exception où les couleurs, riches de symboles, sont d'une éclatante beauté [1-2], et la magie opère continuellement.

Les gemmes des bijoux, des amulettes et des parures

Diverses gemmes (pierres précieuses, pierres fines et pierres ornementales), montées sur or, ornent abondamment les bijoux, les amulettes et les parures que portait le pharaon et qui étaient destinés à le protéger pendant sa vie terrestre, puis à sa mort, lors de son passage, semé de dangers, vers l'au-delà [3].

Les Égyptiens ne connaissaient ni le diamant, ni le saphir, ni le rubis, mais employaient couramment le lapis-lazuli, la cornaline, la turquoise, l'amazonite, etc. Le bracelet aux trois scarabées (*figure 1*) est un splendide exemple d'agencement des trois premières pierres, les plus prisées dans l'Égypte antique car elles étaient, selon les Égyptiens, dotées de pouvoirs magiques et de vertus prophylactiques. Examinons leur constitution et les symboles dont elles sont porteuses [3].

- Le **lapis-lazuli** est une pierre fine importée d'Afghanistan. Contrairement à la plupart des substances minérales, sa couleur n'est pas due à un composé métallique mais à un groupe de trois atomes de soufre liés entre eux (plus précisément, il s'agit du radical anion trisulfure S_3^{2-}), inséré dans une cage d'aluminosilicate de type zéolithe [4]. Cet ensemble porte le nom de *lazurite*. La pierre est souvent parsemée d'inclusions de petits cristaux jaunes de pyrite (sulfure de fer FeS_2) (*figure 2*). C'est pourquoi le lapis-lazuli était associé à la nuit et à la voûte céleste étoilée, mais aussi à la vie dans l'au-delà,

aux forces obscures d'où « le Soleil doit renaître indéfiniment ». Cette pierre symbolisait également la chevelure des dieux.

- La **cornaline**, provenant du Soudan, est une variété de calcédoine rouge. La calcédoine est un agencement de cristallites de quartz (variété cristalline de silice). La couleur va du rouge orangé au rouge brun selon la teneur en oxyde de fer. Cette pierre était associée au Soleil levant, au sang, à la force, au pouvoir, à la vitalité.

- La **turquoise** était extraite des mines situées dans la péninsule du Sinaï. Il s'agit d'un phosphate hydraté de cuivre et d'aluminium dont la couleur bleu ciel, bleu-vert ou vert dépend des teneurs en sels de cuivre et de fer. Cette pierre symbolise donc le bleu du ciel, le vert de l'eau et de la végétation ; elle évoque de ce fait le printemps, la jeunesse retrouvée, le renouveau de la vie, bref tout ce qui concerne la régénération.

À ces trois pierres de prédilection, il faut ajouter :

- L'**amazonite**, variété de feldspath de couleur verte (aluminosilicate de sodium et de calcium). On a longtemps cru que cette couleur était due à des traces de composés du cuivre. En fait, de petites quantités d'eau et de plomb en seraient responsables [5].

- L'**obsidienne**, roche vitreuse siliceuse volcanique.

- Le **jaspé rouge ou vert**, variété de quartz microcristallin.

Une pierre tombée du ciel ?

Les scarabées ornant les bijoux n'étaient pas exclusivement constitués de lapis-lazuli, comme en témoigne l'élément pectoral exceptionnel, représenté sur la *figure 3*, que Toutânkhamon avait probablement porté. Dans ce bijou, le scarabée, de couleur jaune-vert, a été façonné à partir d'un verre issu du désert de Libye. Ce verre libyque (*Libyan Desert Glass*, ou LDG), composé de 98 % de silice et de 2 % d'alumine, est présent sur 6 500 km². Son origine a fait l'objet



Figure 1 - Bracelet aux trois scarabées constitué de pierres montées sur or : lapis-lazuli, cornaline et turquoise. Les trois scarabées en lapis-lazuli taillé sont séparés par trois motifs représentant un cobra dans une corbeille en turquoise. Au-dessus de sa tête, une pierre de cornaline symbolise le dieu soleil Rê. © Sandrine Merle/thefrenchjewelrypost.com

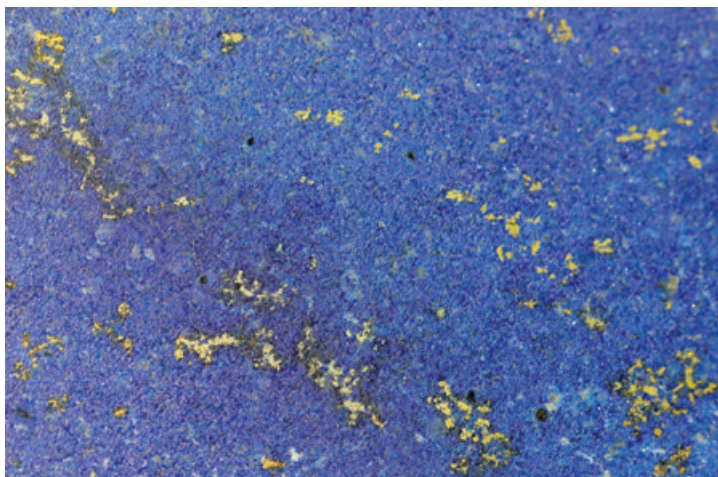


Figure 2 - Gros plan sur une pierre de lapis-lazuli montrant les inclusions de cristaux de pyrite.
© Bernard Valeur.

de controverses. L'hypothèse de l'impact d'une météorite a été écartée en raison de l'absence d'un cratère d'impact clair. Plus vraisemblablement, le verre libyque aurait été formé lors de l'explosion d'une météorite à une altitude de 10 à 20 km provoquant un rayonnement thermique capable de vitrifier le sol à une température de 2 000 °C.

Les pigments de la peinture égyptienne : naturels mais aussi synthétiques

Après les couleurs des bijoux et des parures, il est incontournable d'évoquer celles des peintures des fresques et de l'art statuaire. La figure 4 (p. 3) donne un exemple de peinture murale décorant la chambre funéraire de Toutânkhamon.

Le sol égyptien étant riche en matières minérales colorées, les artistes ne manquaient pas de pigments, mais le nombre de couleurs était relativement limité : jaune, rouge, bleu, vert, blanc et noir [6-7]. Voici les principaux pigments relatifs à ces couleurs (les noms chimiques sont donnés avec les formules dans le tableau p. 3) :

- **Jaune** : ocre jaune ; jarosite et natrojarosite en mélange avec des ocres ; orpiment (jaune vif et brillant imitant l'or).
- **Rouge** : ocres et oxydes de fer rouges ; réalgar ; cinabre.
- **Bleu** : bleu égyptien (voir ci-après son mode de préparation) [8].
- **Vert** : vert égyptien (voir ci-après son mode de préparation) ; mélange de bleu égyptien et d'orpiment ou d'ocre jaune ; malachite (principale source de vert sur les supports en bois ou en pierre).
- **Blanc** : calcaires, craies, ou coquillages broyés ; gypse ; huntite (blanc plus pur que celui de la calcite ou du gypse).
- **Noir** : noir de carbone résultant d'une combustion (charbon de bois, suie) ou d'une calcination (os, ivoire).

Les fameux bleu et vert égyptiens méritent une attention particulière car, contrairement aux autres pigments, ils n'étaient pas naturels mais préparés par des synthèses très élaborées. Ils sont d'ailleurs considérés comme les premiers pigments synthétiques. Il a fallu attendre les années 1980-1990 pour que des chercheurs soient en mesure d'étudier en détail des procédés qui ont vraisemblablement été mis en œuvre à l'époque [9] :

- Le bleu égyptien a pu être obtenu en chauffant entre 870 et 1 100 °C pendant plusieurs heures un mélange de composés calcaires, siliceux et cuivreux en certaines proportions, ce qui conduit à une masse compacte et hétérogène comportant



Figure 3 - Pectoral comportant en son centre un scarabée en verre provenant du désert de Libye. Ce coléoptère, considéré comme sacré par les Égyptiens, est représenté avec des ailes ainsi que des pattes de vautour lui permettant de saisir le signe *chen* de l'éternité.
© Jon Bodsworth/Wikimedia Commons.

des cristaux bleus de cuprorivaïte (CaO-CuO-4SiO_2), ainsi que de la silice sous forme de cristaux de quartz et de tridymite. La couleur varie du bleu foncé au bleu pâle selon les conditions de chauffage.

- Le vert égyptien a pu être préparé avec les mêmes ingrédients que le bleu, mais dans des proportions différentes. Par ailleurs, il doit être cuit entre 900 et 1 150 °C. Le vert égyptien est plus riche en sodium et plus pauvre en cuivre que le bleu égyptien. Dans la phase compacte sont dispersés des cristaux de parawollastonite (CaSiO_3) et de silice (quartz et/ou tridymite ou cristobalite).

Le bleu égyptien connut un succès qui dépassa les frontières de l'Égypte [10]. C'est sous le nom de bleu d'Alexandrie qu'il sera exporté dans tout l'Empire romain, réhabilitant ainsi la couleur bleue considérée jusqu'alors comme dévalorisante.

Ainsi les Égyptiens vivaient-ils dans un monde enjolivé de couleurs révélées par la vénérée lumière solaire. Hautement symboliques, les couleurs étaient à leurs yeux intimement associées à la vie... et à la mort. Leur quête obsessionnelle de l'immortalité s'est traduite par la volonté de créer des œuvres se voulant éternelles, des simples bijoux aux imposantes pyramides. Si le revêtement de la pyramide de Khéops avec des pierres de diverses couleurs s'est dégradé, les bijoux, eux, sont éternels...

Cet article a pour origine un billet du blog de l'auteur, « Questions de couleurs », hébergé par le site Scilogs de la revue Pour la Science (www.scilogs.fr/questions-de-couleurs).



Figure 4 - Peinture murale sur la paroi nord de la chambre funéraire de Toutânkhamon. Photo : Robert Jensen ; © J. Paul Getty Trust.

	Nom du pigment	Nom chimique	Formule chimique
Jaune	Ocre jaune Jarosite Natrojarosite	Goethite (oxyhydroxyde de fer) Sulfate hydraté de fer et de potassium Sulfate hydraté de fer et de sodium	FeOOH $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Rouge	Ocre rouge Réalgar Cinabre	Hématite (oxyde ferrique) Sulfure d'arsenic Sulfure de mercure	Fe_2O_3 As_4S_4 HgS
Bleu	Bleu égyptien	Cuprorivaïte	$CaO-CuO-4SiO_2$
Vert	Malachite	Carbonate hydraté de cuivre	$Cu_2CO_3(OH)_2$
Blanc	Calcaires, craies Gypse Huntite	Calcite Sulfate de calcium Carbonate de calcium et de magnésium	CaO_3 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $Mg_3Ca(CO_3)_4$

Tableau - Noms et formules chimiques de divers pigments employés par les Égyptiens.

Notes et références

- [1] Égypte, invention de l'éternité, *Sciences et Avenir*, Hors-série n° 197, avril-mai 2019 ; Toutânkhamon : révélations sur les mystères du pharaon, *Beaux Arts*, Hors-série, mars 2019.
- [2] Quentin F., *Dans l'intimité de Toutânkhamon. Ce que révèlent les objets de son trésor*, First Éditions, 2019.
- [3] Boquillon A., Couleurs et pierres précieuses, *Techné*, 1996, 4, p. 46.
- [4] La couleur du lapis-lazuli n'a été complètement élucidée que dans les années 1960-1970 grâce à des analyses approfondies du pigment bleu outremer extrait de cette pierre ou obtenu par synthèse (bleu Guimet). Voir : Valeur B., La formule secrète du bleu outremer, *Pour la Science*, 2012, 419, p. 74.
- [5] Homeister A.M., Rossman G.R., A spectroscopic study of irradiation coloring of amazonite: structurally hydrous, Pb-bearing feldspar, *Amer. Mineral.*, 1985, 70, p. 794.
- [6] Colinart S., Delange E., Pagès S., Couleurs et pigments de la peinture de l'Égypte ancienne, *Techné*, 1996, 4, p. 29.
- [7] Walter P., Martinez P., Carnets d'Égypte, *Sciences et Avenir*, 2018 (en ligne sur www.sciencesetavenir.fr/archeo-paleo/archeologie/carnet-d-egypte-le-journal-de-bord-de-2-chercheurs_129465).
- [8] Le simple broyage du lapis-lazuli ne produit qu'une poudre bleu-gris. La technique d'extraction du pigment bleu (lazurite), appelé bleu outremer, n'a pas été mise au point en Égypte mais probablement au Turkménistan vers le II^e siècle avant notre ère. Voir [10].

- [9] Pagès-Camagna S., Pigments bleu et vert égyptiens en question : vocabulaire et analyses, in *La couleur dans la peinture et l'émaillage de l'Égypte ancienne*, Edipuglia, 1998, p. 163-175.
- [10] Delamare F., Le bleu égyptien, premier pigment synthétique, *Pour la Science*, 2011, 406, p. 38.

Pour en savoir plus sur les couleurs des gemmes et des pigments

- Fritsch E., Rossman G., La couleur dans les gemmes, in *La couleur, Dossier Pour la Science*, avril 2000, p. 36-41.
- Schumann W., *Pierres précieuses, fines et ornementales*, Guide Delachaux, Delachaux et Niestlé, 2015.
- Valeur B., La chimie crée sa couleur... sur la palette du peintre, in *La chimie et l'art*, EDP Sciences, 2010, p. 129-167.
- Valeur B., *La couleur dans tous ses éclats*, Belin, 2011.

Bernard VALEUR,
Professeur honoraire du Conservatoire national des arts et métiers.

* valeur.bernard@orange.fr

Les pigments et les colorants : on en parle ?

L'histoire de l'acquisition des pigments utiles pour les arts oscilla longtemps entre l'exploitation de ressources naturelles et la synthèse de substances nouvelles permise par l'évolution des connaissances et des technologies, ainsi que par l'accès à de nouvelles matières premières, par exemple la cochenille découverte dans le Nouveau Monde au début du XVI^e siècle qui permit d'obtenir l'acide carminique nécessaire à la synthèse de pigments laqués de couleur rouge et à la teinture des textiles. Les nouvelles couleurs n'apparaissaient que très progressivement. Après cette phase d'évolution très lente des pratiques artistiques, la chimie a inventé, à partir du début du XVIII^e siècle, un si grand nombre de pigments que les artistes ont commencé à entrevoir des difficultés techniques inattendues lors de leur mise en œuvre. Ils ont dû se résoudre à constater de leur vivant l'existence d'évolutions chromatiques de leurs peintures sur le plus ou moins long terme.

Un pigment employé pour la peinture se doit en effet d'être doté de multiples qualités : une belle couleur, une grande stabilité et un prix relativement raisonnable. Louis Jacques Thénard expliquait ainsi en 1803 que « *quoique les couleurs aient déjà été l'objet d'un grand nombre de recherches, à peine en connaissons nous qui possèdent le degré de perfection qu'exige la peinture.* » Et il constatait avec regret que de nombreux pigments sont « *peu solides, ne pouvant résister aux agents destructeurs qui se trouvent dans l'atmosphère* » [1]. Avec ce jeune savant et les nouveaux concepts de la chimie moderne, la science commençait alors à comprendre, en partant d'analyses de matériaux connus et en imaginant des procédés de synthèse, comment concevoir de nouveaux composés et étudier leurs propriétés.

Illustrons ces propos avec le cas des pigments bleus dans la peinture occidentale. Depuis la fin de l'époque médiévale, le plus beau d'entre eux, nommé bleu outremer, était obtenu à partir de lapis-lazuli, principalement constitué de lazurite, un minéral si coûteux qu'un artiste ne pouvait que difficilement s'en procurer en quantité. De l'azurite naturelle (carbonate de cuivre hydraté), de moins belle couleur, était également employée par les peintres, parfois juste en sous-couche pour diminuer la quantité d'outremer à appliquer. Différents documents indiquent qu'entre le XV^e et le XVIII^e siècle, le prix de l'outremer était proche de celui de l'or, à poids égaux. On imagine dès lors les difficultés que présentait l'emploi d'une telle couleur pour peindre les larges surfaces de vêtements bleus ou du ciel. Recouvrir le tableau d'une couche d'or leur aurait presque coûté moins cher car des feuilles très fines pouvaient être appliquées facilement. Giotto disposait par exemple de feuilles de ce métal précieux aussi fines que 1,5 micromètre pour la réalisation des auréoles autour des têtes des saints dans les peintures murales de la Chapelle des Scrovegni à Padoue. Un autre pigment, le smalt, un verre potassique contenant du cobalt, devint également prisé à partir du XVI^e siècle malgré sa tendance à se décolorer et à prendre une teinte brunâtre dans l'huile. L'indigo et le pastel, extraits

Pigment ou colorant ?

Un *pigment* est un matériau insoluble dans le milieu dans lequel on le disperse, par opposition au *colorant*, soluble dans le milieu dans lequel il est dispersé.

de plantes et principalement employés pour teinter les textiles, convenaient moins bien à la peinture à l'huile car leur couleur pouvait virer au gris.

C'est dans ce contexte qu'il faut imaginer l'importance extraordinaire de l'apparition de nouveaux pigments bleus à partir du début du XVIII^e siècle. En 1704 ou 1705, apparut ainsi à Berlin le bleu de Prusse, découvert accidentellement par le fabricant de couleurs Heinrich Diesbach. L'histoire raconte que cette découverte est le fruit d'une erreur de matières premières. Diesbach travaillait alors dans le laboratoire berlinois de Johann Konrad Dippel pour préparer un pigment laqué rouge appelé *laque florentine*. Un jour, ne disposant plus de potasse, il aurait demandé à Dippel s'il lui en restait et celui-ci lui aurait fourni une solution qui avait déjà été employée pour purifier une préparation médicinale qui portait son nom, *l'huile de Dippel*, obtenue par distillation de cornes de cerf, d'os ou d'autres matières animales. Un premier précipité verdâtre se forma, puis, après diverses manipulations, un pigment bleu exceptionnel apparut. Assez rapidement, Dippel mit en place une procédure de synthèse directe, rapide et efficace, à partir de sang de bœuf, qui lui permit de produire une variété de pigments bleu clair ou sombre. Puis il fit connaître aux artistes son invention et le fait que son pigment pouvait être employé associé à de l'huile. Ceux-ci l'adoptèrent immédiatement.

Cette invention marqua la capacité de la chimie à innover dans la synthèse de produits de grande qualité et moins coûteux. Cette démarche était nouvelle mais la résistance médiocre du bleu de Prusse dans la peinture à l'huile se fit assez rapidement remarquer et son usage pour l'art devint critiqué. En 1830, Jean François Léonor Mérimée décrivait ainsi le bleu de Prusse : « *Cette couleur serait une des plus précieuses si elle avait de la solidité : elle a beaucoup d'intensité, elle se peint facilement, elle sèche promptement ; mais elle perd son éclat, devient verdâtre, et grise lorsqu'elle est exposée à une lumière vive* » [2]. Ce problème de conservation provoqua la recherche d'autres types de pigments synthétiques.

Dès le début du XIX^e siècle, une véritable démarche scientifique a été conduite pour élargir la gamme des pigments disponibles. La société civile réclamait le développement de méthodes de synthèse chimique pour faire face aux demandes de plus en plus importantes de couleurs et d'autres produits tirés des substances naturelles. Certains ministres, l'Académie des sciences et la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, fondée en 1801, organisèrent des concours pour développer l'innovation technologique généralement et les

arts en particulier. Des prix bien dotés poussèrent les chimistes de tous horizons à tenter de trouver de nouvelles solutions techniques. Dans ce cadre et sur une sollicitation du chimiste Jean-Antoine Chaptal, alors ministre de l'Intérieur, un nouveau pigment bleu fut découvert par Thénard en 1804. Son invention fut inspirée par les matières et pratiques employées par la manufacture de Sèvres pour obtenir la couleur saturée des porcelaines imitant le lapis-lazuli. Ce ne fut donc pas par hasard, mais par un raisonnement visant à adapter la recette des céramistes, qu'il élaborait un oxyde mixte d'aluminium et de cobalt qui prit le nom de *bleu Thénard* puis *bleu de cobalt*. Le succès de ce nouveau pigment fut considérable chez les peintres. Vincent Van Gogh utilisa souvent cette couleur qu'il décrivait à son frère Théo comme « *une matière divine [...] il n'y a rien de plus beau pour installer une atmosphère* » [3].

Malheureusement, le bleu de cobalt restait relativement coûteux à produire. Élaborer artificiellement un outremer synthétique apparut alors comme une nouvelle voie envisageable. La Société d'encouragement pour l'industrie nationale décida, en 1824, d'offrir une récompense de 6 000 francs à qui découvrirait un moyen permettant de fabriquer la couleur artificiellement et à un coût raisonnable : « *La société regardera comme économique le procédé qui permettrait de livrer de suite au commerce le kilogramme de cette couleur à 300 francs au plus, persuadée que les perfectionnements ultérieurs de fabrication en abaisseront considérablement le prix* », indiquait le document de présentation du concours. Quelques pistes de synthèse étaient alors ouvertes : dès 1806, Nicolas Clément et Charles Desormes avaient montré que les silicates d'alumine entraient dans la composition du lapis-lazuli naturel, tout comme la soude, le carbonate de calcium et le soufre. Partant de ces caractéristiques chimiques, différents industriels tentèrent donc de synthétiser ce composé à partir d'argile. Même si un chimiste allemand, Christian Gottlob Gmelin, avait obtenu des résultats déjà concluants, c'est Jean-Baptiste Guimet qui fut considéré en 1826 comme son découvreur et qui reçut la récompense et bien d'autres prix, notamment aux Expositions universelles de 1855 à Paris et de 1862 à Londres. La formule du « bleu Guimet » était relativement simple, encore fallait-il la trouver en chauffant à plusieurs centaines de degrés de l'argile, de la soude caustique pour l'apport en sodium, du soufre et du charbon de bois. Utilisé en blanchisserie et comme agent azurant de la pâte à papier, ce bleu outremer synthétique assura la fortune de l'industriel qui installa son usine en 1834 à Fleurieu-sur-Saône, dans la banlieue de Lyon, puis créa, avec l'entrepreneur Henry Merle, la Compagnie des Produits chimiques d'Alais et de la Camargue, qui deviendra par la suite et après diverses fusions Pechiney.

D'autres succès industriels liés aux pigments et colorants marqueront le XIX^e siècle, en particulier ceux issus de la synthèse de composés dérivés des goudrons de houille qui ont, d'un seul coup, supplanté les couleurs naturelles et révolutionné l'art de la teinture en offrant un arc-en-ciel de nouvelles couleurs. Ils ont conduit à la création d'une industrie des matières colorantes artificielles qui s'est alors développée en majeure partie en Allemagne et qui est à l'origine de nombreux grands groupes de la chimie d'aujourd'hui. Alexandre Wurtz soulignait dès 1876 au sujet du goudron de houille que « *l'exploitation de ce produit, qui était autrefois un embarras et une cause de perte, est devenu l'objet d'une industrie puissante et source de bénéfices importants* » [4].

Cette incursion dans l'histoire montre la constance des réflexions qui concernent les pigments employés pour la peinture et la teinture. La beauté d'une couleur et sa stabilité apparaissent comme deux propriétés souvent difficiles à atteindre. Les colorants et les pigments sont cependant employés aujourd'hui dans des domaines bien plus nombreux que ceux de l'art et de l'industrie textile : de nouvelles caractéristiques sont recherchées. À titre d'exemple, des colorants sont utilisés dans des cellules solaires pour fournir de l'énergie et comme photocatalyseurs dans des réactions organiques, combinant deux démarches importantes de la chimie verte pour la transformation de la matière : la catalyse et les réactions photochimiques. D'autres travaux de recherche débouchent sur des pigments employés dans de nombreux domaines, allant de l'industrie des polymères à celles de l'agroalimentaire et des cosmétiques. Certains sont dits *innovants* par les effets optiques nouveaux qu'ils permettent de créer ou par leur durabilité. D'autres sont *intelligents* parce qu'ils réagissent à des modifications de leur environnement, à des stimulations qui peuvent être thermique, lumineuse, mécanique, magnétique, chimique...

Ces recherches sur les pigments ne se limitent pas à leurs synthèses. Pour pouvoir innover dans ce domaine, il est indispensable de bien comprendre leurs structures, leurs couleurs ou leurs dégradations au cours du temps. Une combinaison astucieuse de différentes techniques de caractérisation rend possible ces études : la photodégradation de certains colorants et/ou pigments peut être suivie par résonance paramagnétique électronique (RPE) lorsqu'elle est liée à la présence de radicaux et accélérée en présence d'oxygène. Déterminer la durée de demi-vie d'un colorant, sonder sa mobilité et visionner ses interactions avec le minéral dans le cas de pigments hybrides est rendu possible par la fluorescence résolue dans le temps. Qu'en est-il de tous ces colorants et pigments produits qui, dans certains cas, ne sont pas inoffensifs pour l'environnement ? Une approche originale consiste à les adsorber sur des argiles et à se servir des molécules polluantes transformées en pigments pour la peinture, en ayant cette fois bien vérifié leur stabilité et leur innocuité pour la santé humaine.

Ce dossier rassemble quelques aspects nouveaux de ces recherches. Il montre aussi que la mise en œuvre de méthodes d'analyse chimique et la définition de modèles théoriques permettent de mieux appréhender l'origine de la stabilité – ou de la dégradation – des pigments, aident à la conservation d'œuvres patrimoniales comme des photographies ou conduisent à fabriquer les couleurs de demain.

Regarder le passé pour se tourner vers le futur avec le recul et l'expérience accumulés par l'histoire conduit à une nouvelle démarche scientifique que nous appelons *l'archéomimétisme*, à l'instar des approches qui considèrent le vivant pour fabriquer des matériaux biomimétiques. L'approche archéomimétique consiste, dans un premier temps, à étudier des pigments anciens pour dévoiler leurs procédés de fabrication puis, dans un second temps, à utiliser ces méthodes, en les adaptant avec les connaissances modernes, pour créer de nouveaux pigments aux propriétés améliorées. Par exemple, si l'on considère que les Mayas savaient dès le VIII^e siècle préparer des pigments hybrides organiques-inorganiques qui sont stables et résistants à la lumière et aux solvants grâce au

confinement de l'indigo dans les canaux d'un phyllosilicate fibreux (palygorskite), on peut envisager de développer de nouvelles méthodes de synthèse qui consistent à enrober la surface d'un mélange argile-molécule colorante par des organosilanes : cette pratique, qui ne modifie pas la couleur finale du produit, aboutit à pouvoir fonctionnaliser le composé (hydrophobisation par exemple) tout en garantissant sa photostabilité chimique et thermique. La compréhension au niveau moléculaire de l'origine de cette stabilité a permis récemment d'envisager la généralisation de ce procédé à toutes les couleurs issues de colorants organiques, naturels ou synthétiques [5].

Nous remercions très chaleureusement les auteurs des articles de ce dossier ainsi que la Rédaction et le Comité de rédaction de L'Actualité Chimique pour leurs nombreux conseils et leur aide.

[1] Thénard L.J., Considérations générales sur les couleurs, suivies d'un procédé pour préparer une couleur aussi belle que l'outremer, *Journal des mines*, **1803-4**, 86, p. 128-136.

[2] Mérimée J.F.L., *De la peinture à l'huile, ou Des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jean Van-Eyck jusqu'à nos jours*, Mme Huzard Libraire, Paris, **1830**.

[3] Van Gogh V., *Lettre à Théo*, 28 décembre **1885**.

[4] Wurtz A., *Progrès de l'industrie des matières colorantes artificielles*, G. Masson éditeur, Paris, **1876**.

[5] Zhuang G., Jaber M., Rodrigues F., Rigaud B., Walter P., Zhang Z., A new durable pigment with hydrophobic surface based on natural nanotubes and indigo: interactions and stability, *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, DOI: 10.1016/j.jcis.2019.04.072

Maguy JABER et Philippe WALTER,

Professeurs à Sorbonne Université, CNRS, UMR 8220, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS), Paris.

* maguy.jaber@upmc.fr ; philippe.walter@upmc.fr



Détail du tableau *Paysage avec les funérailles de Phocion* de Nicolas Poussin, 1648, National Museum Cardiff.

Toutes les couleurs du bleu de Prusse

Résumé Le bleu de Prusse est un polymère de coordination d'une couleur bleue très profonde, mais il est également l'archétype d'une famille de composés : les analogues du bleu de Prusse. Après un rappel historique de sa découverte, cet article présente la structure du composé et l'origine de sa couleur, ainsi que les analogues qui, à la différence du bleu de Prusse très foncé, peuvent être de couleurs vives et si variées qu'elles couvrent à elles seules toute la palette d'un peintre. Ces composés sont aussi de bons candidats pour la fabrication de dispositifs électrochromes.

Mots-clés Couleur, bleu de Prusse, pigment minéral, composé de coordination, transitions électroniques.

Abstract All the colors of Prussian blue

Prussian blue is a coordination polymer with a deep blue color, but it is also the archetype of a family of compounds: the Prussian blue analogues. After a historical reminder of its discovery, the structure of the compound and the origin of its color are presented. Then Prussian blue analogues are described; these compounds may be of so various colors that they can cover the entire painter color palette. They can also be used in the manufacture of electrochromic devices.

Keywords Colour, Prussian blue, mineral pigment, coordination compound, electronic transitions.

Histoire du bleu de Prusse

Depuis l'Antiquité, l'homme a utilisé des pigments minéraux pour reproduire les couleurs présentes dans la nature. Les plus anciens sont les pigments naturels employés dans les œuvres préhistoriques qui étaient peintes avec du charbon de bois ou de l'oxyde de manganèse (MnO_2) pour le noir et qui pouvaient être colorées avec des poudres d'argiles et/ou des minéraux de fer broyés. Les oxydes de fer sont en effet très abondants dans la nature et présentent des colorations qui varient selon le taux d'hydratation et le degré d'oxydation du fer. La palette chromatique des minéraux de fer est très large et va du jaune de la goethite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ au noir de la magnétite Fe_3O_4 , en passant par le rouge brun de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (figure 1). Cependant, pour reproduire toutes les couleurs de l'arc en ciel, une couleur manque à la gamme accessible par les minéraux à base de fer : le bleu.

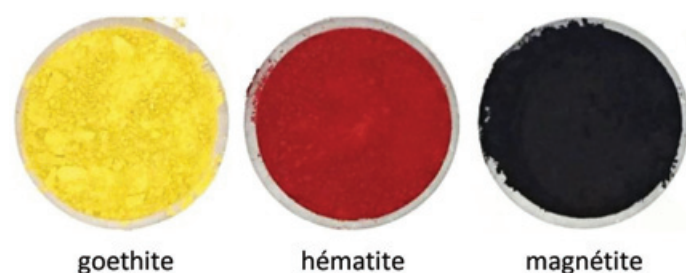


Figure 1 - Oxydes de fer.

Le premier pigment bleu utilisé a été le « bleu outremer », obtenu par broyage d'une pierre semi-précieuse, le lapis-lazuli, provenant d'Afghanistan ; il doit son nom à cette origine lointaine. Le composant bleu de cette roche est la lazurite, un thiosulfate d'aluminosilicate de sodium, $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6[\text{SO}_4\text{S}_2\text{Cl}]_x$. Le lapis-lazuli est cher, et du fait des impuretés présentes, le broyage fournit une poudre bleu-gris pâle. Les Égyptiens le remplacèrent par le premier pigment synthétique de l'histoire : le « bleu égyptien ». Celui-ci est constitué de cristaux d'un silicate double de calcium et cuivre ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) dispersés dans une matrice vitreuse contenant

du cuivre de couleur bleu clair. Le bleu égyptien est obtenu par vitrification en milieu oxydant d'un mélange de sable (SiO_2), de calcaire (CaCO_3), d'un fondant à base de sodium (natron, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et d'un minerai de cuivre, comme la chalcocite et ses sous-produits partiellement oxydés [1]. Cette recette empirique fut perdue au début du Moyen Âge et pendant des siècles, le seul pigment bleu à disposition des artistes peintres resta le lapis-lazuli. À la Renaissance, du fait de son prix, son utilisation et les coûts inhérents étaient formellement mentionnés dans les contrats de commande de tableaux.

La découverte du bleu de Prusse redistribua les cartes. Ce composé de coordination d'un bleu intense, l'hexacyanoferrate(II) de fer(III) de formule chimique $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, est obtenu à partir de matières très peu chères. Découvert par hasard en 1706, il devint vite le pigment bleu de choix pour les peintres du XVIII^e siècle. L'histoire raconte que le teinturier Johann Jacob von Diesbach, qui travaillait à Berlin dans le laboratoire du médecin/alchimiste Johann Conrad Dippel, cherchait à synthétiser de la laque rouge à partir de cochenille. La recette traditionnelle que Diesbach cherchait à reproduire consistait en l'extraction de l'acide carminique $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ par ébullition des insectes dans l'eau, suivie par la précipitation de la molécule colorante sur un mélange de sels inorganiques (alun de potassium $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et sulfate de fer FeSO_4) par ajout de carbonate de potassium. Étant à court de potasse, Diesbach en emprunta à Dippel et à sa grande surprise, il vit apparaître un précipité bleu intense au lieu de la coloration rouge attendue. En effet, la potasse de Dippel était un résidu de préparation de son « huile animale », un médicament universel obtenu par distillation de sang animal décomposé en milieu alcalin. Parmi les produits de décomposition de l'hémoglobine, il y avait de l'hexacyanoferrate qui avait contaminé le sel de potassium et avait pu réagir avec le cation Fe^{II} présent dans la préparation de Diesbach [2]. La synthèse du composé fut optimisée par le chercheur allemand Johann Leonhard Frisch qui commença la commercialisation du pigment sous le nom de « Preussisch Blau » (bleu de Prusse) et/ou « Berlinisch Blau » (bleu de Berlin). La vente était très profitable et le procédé fut maintenu secret jusqu'en 1724, date de publication de deux articles dans le journal anglais *Philosophical*

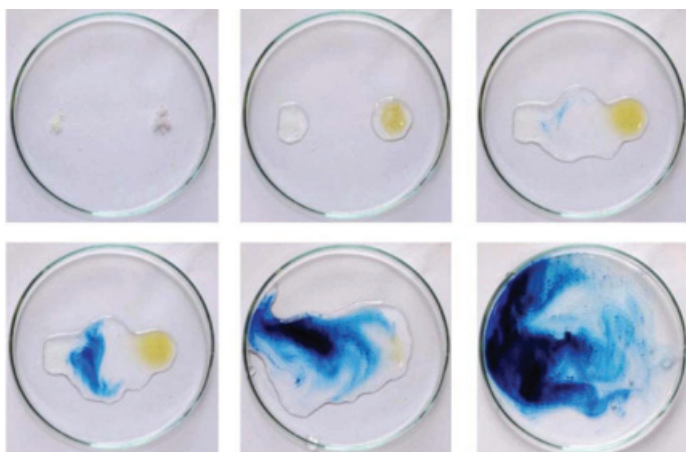


Figure 2 - Apparition du bleu de Prusse par mélange de solutions aqueuses de $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ (à gauche de la boîte de Petri) et $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (à droite).

Transactions, le premier en latin reportant la synthèse du « *Caeruleus Prussiacus* » par le médecin/naturaliste John Woodward [3], et le second avec les détails de différentes expériences conduites par le chimiste John Brown [4]. La méthode établie à l'époque utilisait du sang animal et du vitriol (ancien nom du sulfate de fer) comme matières premières pour la production du pigment bleu de Prusse. Brown essaya également d'autres cations métalliques (argent, mercure, cuivre...) qui donnèrent des pigments de couleurs différentes du bleu en synthétisant les premiers analogues et dérivés du bleu de Prusse.

Bleu de Prusse et analogues

Depuis le milieu du XIX^e siècle, le bleu de Prusse n'est plus synthétisé à partir de sang mais de solutions aqueuses de sels inorganiques. Le mélange d'une solution incolore de ferrocyanure de potassium $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ avec une solution jaune très clair contenant un sel de Fe^{III} produit l'apparition instantanée de la coloration bleue du pigment (figure 2).

Le bleu de Prusse est produit par condensation des précurseurs $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ et $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ via le pont cyano avec formation d'enchaînements $-NC-Fe^{II}-CN-Fe^{III}-NC-$ qui se répètent dans les trois directions de l'espace. Le composé est un polymère de coordination qui cristallise dans le système cubique avec un mode de réseau à faces centrées, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Une maille élémentaire est représentée dans

la figure 3a. Les ions Fe^{II} et Fe^{III} occupent respectivement les positions de Wyckoff 4a (0, 0, 0) et 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Pour assurer l'électroneutralité, la stœchiométrie du composé est $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ et la structure présente des lacunes en entités $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$. Au voisinage des sites vacants, les ions Fe^{III} complètent leurs sphères de coordination par une ou plusieurs molécules d'eau. Le réseau contient également des molécules d'eau zéolitiques autour des positions de Wyckoff 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$).

Dans le bleu de Prusse de formule chimique $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 15H_2O$, l'ion Fe^{III} est entouré en moyenne de 4,5 ligands NC et 1,5 ligands OH_2 .

L'ajout d'un sel de potassium en excès lors de la synthèse modifie la formule chimique du bleu de Prusse qui devient $K_4Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_4 \cdot xH_2O$ ($x = 4-20$), avec une structure non lacunaire (figure 3b). Ces deux composés sont communément appelés bleu de Prusse insoluble (en absence de potassium) et bleu de Prusse soluble (avec du potassium). En réalité, les deux composés sont des polymères réticulés qui ne peuvent pas être dissous par l'eau, mais le deuxième est dit « soluble » car il précipite sous forme de nanoparticules qui forment des suspensions stables dans l'eau (solutions colloïdales).

La chimie des bleus de Prusse est très flexible et l'utilisation de précurseurs de fer avec d'autres degrés d'oxydation donne des couleurs complètement différentes. Nous pouvons recenser : le blanc de Prusse (ou sel d'Everitt) $K_8Fe^{II}_4[Fe^{II}(CN)_6]_4 \cdot xH_2O$ constitué de paires $Fe^{II}-NC-Fe^{II}$; le jaune de Prusse $Fe^{III}_4[Fe^{III}(CN)_6]_4 \cdot xH_2O$ avec des enchaînements $Fe^{III}-NC-Fe^{III}$; mais également le vert de Prusse (ou de Berlin) qui a une formule intermédiaire entre le bleu et le jaune de Prusse $Fe^{III}_4[Fe^{III}(CN)_6]_{4-x}[Fe^{II}(CN)_6]_{x \cdot \frac{3}{4}} \cdot yH_2O$, avec la présence simultanée des paires $Fe^{III}-NC-Fe^{II}$ et $Fe^{III}-NC-Fe^{III}$ (1).

Il est également possible de remplacer les cations fer par d'autres cations métalliques, ce qui permet d'accéder à une gamme très vaste de composés regroupés sous le nom d'« analogues du bleu de Prusse ». Tous ces composés sont des solides qui cristallisent selon le réseau cubique à faces centrées avec des enchaînements $M_1^{k+}-CN-M_2^{j+}$ où les natures chimiques et les degrés d'oxydation des paires de cations dépendent des précurseurs choisis. En général, les cations choisis appartiennent à la première série des métaux de transition avec des degrés d'oxydation de II ou III. Les possibilités sont presque infinies avec des composés qui sont caractérisés par une grande variété de propriétés électroniques et de couleurs pour ce qui nous concerne.

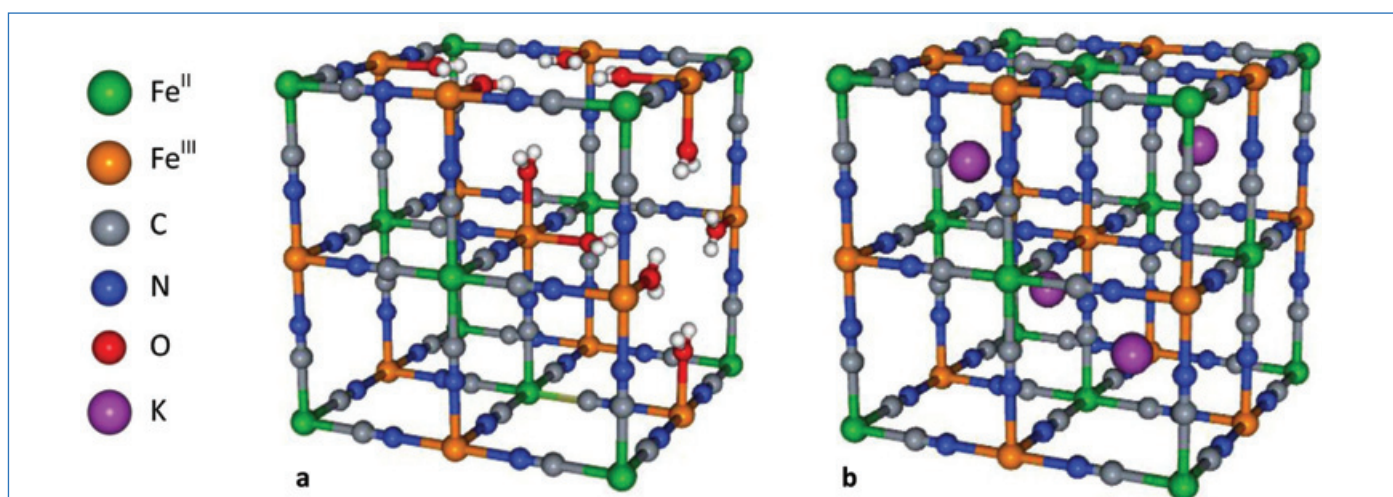
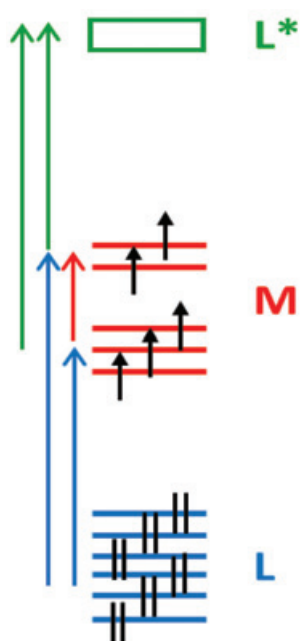


Figure 3 - Schéma de la maille élémentaire du bleu de Prusse : lacunaire ou « insoluble » (a) et non lacunaire ou « soluble » (b).

Origine de la couleur du bleu de Prusse



Les composés de coordination sont généralement colorés car ils ont la particularité d'absorber les radiations électromagnétiques dans la gamme du visible. Plusieurs types de transitions sont attendus, liés à la structure électronique de ces systèmes qui est bien décrite en termes d'orbitales moléculaires (OM). Dans le bleu de Prusse, les métaux de transition sont en site octaédrique, liés à six ligands. Le schéma simplifié des orbitales moléculaires d'un complexe d'un métal de transition est représenté sur la figure 4. Sur le diagramme, les OM peuvent être classées en trois catégories : des orbitales liantes pleines principalement localisées sur les ligands (en bleu), des orbitales frontières partiellement peuplées principalement localisées sur le métal de transition avec une contribution principale d'orbitales d du métal (en rouge), et des orbitales antiliants vides principalement localisées sur les ligands (en vert). Les transitions susceptibles

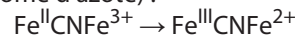
Figure 4 - Schéma simplifié* du diagramme des orbitales moléculaires d'un complexe d'un métal de transition de configuration nd^5 haut spin en géométrie octaédrique avec les catégories des transitions électroniques attendues.

de se produire dans la gamme du visible sont représentées par des flèches sur le diagramme et leur intensité dépend de règles de sélection. Les transferts de charges sont des transitions correspondant à la promotion d'électrons peuplant les OM liantes à caractère ligand vers les OM frontières à caractère métal (flèches bleues, transfert de charge du ligand vers le métal (TCLM)), ou à la promotion d'électrons peuplant les OM frontières à caractère métal vers des orbitales vides des ligands (flèches vertes, transfert de charge du métal vers le ligand (TCML)). Ces transitions sont autorisées et très intenses. Les transitions d-d correspondent à la promotion d'électrons entre des orbitales à fort caractère d du métal de transition (flèches rouges). Ces transitions sont interdites de parité. Lorsqu'elles sont autorisées de spin, leur intensité est nettement plus faible que celle des transferts de charge mais suffisamment intense pour que le composé apparaisse coloré à l'œil. Lorsqu'elles sont également interdites de spin, l'œil ne détecte plus la couleur des composés en concentration usuelle en solution.

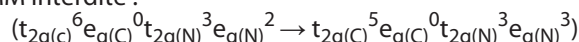
Le bleu de Prusse est préparé par réaction entre les complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ en solution aqueuse. Le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est incolore en solution aqueuse car il présente une bande TCLM située à 240 nm hors du spectre visible et aucune transition d-d autorisée de spin [5-6]. Il est à noter que les solutions aqueuses non acidifiées de cette espèce paraissent jaunes à l'œil. Cette couleur s'explique par le pKa particulièrement faible du complexe et la présence d'espèces issues de l'hydrolyse comme le complexe $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ qui, elles, absorbent dans le visible [5]. L'ajout d'acide déplace l'équilibre vers la forme acide incolore. Une solution de complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ dans la gamme de concentration usuelle est également incolore. Les transitions attendues pour ce complexe sont un transfert de charge TCML dédoublé à 218 nm ($t_{2g\text{d}} \rightarrow \pi_{\text{CN}}^* t_{1u}$, $t_{2g\text{d}} \rightarrow \pi_{\text{CN}}^* t_{2u}$), deux transitions d-d

autorisées de spin et interdites de parité à 270 et 323 nm et une transition d-d interdite de spin et de parité à 422 nm [7-9]. Seule cette dernière transition trop peu intense pour être détectée par l'œil se situe dans la gamme du visible.

L'intense couleur bleue du bleu de Prusse ne trouve donc pas son origine dans l'un des deux précurseurs moléculaires du polymère de coordination. Elle apparaît lors de sa formation et trouve son origine dans une bande de transfert de charge métal-métal (TCMM) autorisé due à la promotion d'un électron d'une orbitale t_{2g} de l'ion Fe^{II} dans l'entité $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ ($t_{2g(\text{C})}^6 e_{g(\text{C})}^0$, où C désigne le site Fe lié à l'atome de carbone) vers une orbitale t_{2g} de l'ion Fe^{III} ($t_{2g(\text{N})}^3 e_{g(\text{N})}^2$, où N désigne le site Fe lié à l'atome d'azote) :



($t_{2g(\text{C})}^6 e_{g(\text{C})}^0 t_{2g(\text{N})}^3 e_{g(\text{N})}^2 \rightarrow t_{2g(\text{C})}^5 e_{g(\text{C})}^0 t_{2g(\text{N})}^4 e_{g(\text{N})}^2$) située à 709 nm, et dans une moindre mesure à une bande TCMM interdite :



située à 408 nm [10-12] (figure 5). Le spectre d'absorption en réflectance diffuse d'une suspension du pigment, obtenu avec un spectromètre UV-visible équipé d'une sphère d'intégration, comporte également une première bande dédoublée de transfert de charge TCML dans l'entité $\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 200 nm ($t_{2g\text{d}} \rightarrow \pi_{\text{CN}}^* t_{1u}$, $t_{2g\text{d}} \rightarrow \pi_{\text{CN}}^* t_{2u}$) et une seconde bande de transfert de charge TCLM du ligand CN vers l'ion Fe^{III} lié à l'azote des ponts à 303 et 233 nm ($\pi_{\text{CN}} t_{1u} \rightarrow t_{2g\text{d}}$, $\pi_{\text{CN}} t_{2u} \rightarrow t_{2g\text{d}}$), mais ces transitions, hors du spectre visible, ne jouent aucun rôle dans la couleur du composé.

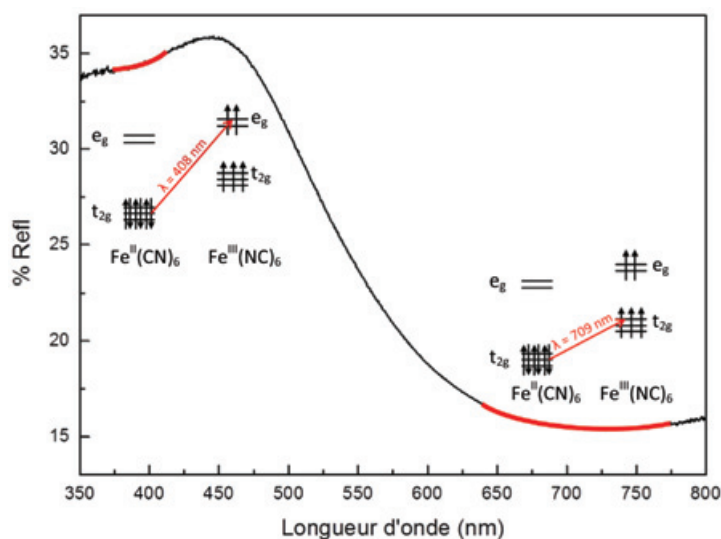


Figure 5 - Spectre de réflectance diffuse dans le domaine du visible du bleu de Prusse (dilué à 5%) avec schémas des transferts de charge métal-métal (TCMM).

Palette de couleurs des analogues

Si le bleu de Prusse est de loin le composé coloré le plus connu, les autres composés de la famille ne sont pas en reste. Les couleurs obtenues par substitution des cations métalliques évoquent une palette de peintre (figure 6). De très pâles à très foncées, quasiment toutes les couleurs peuvent être obtenues en choisissant un cation ou un mélange de cations métalliques, voire en ajustant la stœchiométrie par insertion de cations interstitiels. La couleur a toujours pour origine des transitions entre les orbitales d des cations métalliques sur un même centre métallique ou entre deux centres métalliques différents comme dans le bleu de Prusse. Ces deux cas de figure sont illustrés ci-après.

	Mn ^{II}	Fe ^{III}	Co ^{II}	Ni ^{II}	Cu ^{II}
solution 10 ⁻² M [M(H ₂ O) ₆] ²⁺					
[Co ^{III} (CN) ₆] ³⁻					
[Fe ^{II} (CN) ₆] ⁴⁻					
[Fe ^{III} (CN) ₆] ³⁻					

Figure 6 - Palette de couleurs de quelques analogues du bleu de Prusse obtenus par mélange d'une solution aqueuse d'un nitrate de M²⁺ (M : Mn^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Ni^{II} et Cu^{II}) avec une solution aqueuse d'hexacyanométallate [M(CN)₆]^{y-} (M : Co^{III}, Fe^{II} et Fe^{III}).

Le sel de cobalticyanure de potassium K₃[Co^{III}(CN)₆] est blanc et sa solution aqueuse incolore. En effet, cette entité ne présente aucune transition dans le spectre visible [13]. Son association à un cation divalent de la première série des métaux de transition dans un analogue du bleu de Prusse produit un solide dont la couleur est plutôt prévisible et attribuable aux transitions d-d localisées sur le cation divalent (figure 7) :

- l'ion Mn²⁺, incolore en solution aqueuse sous forme hydratée (aucune transition d-d autorisée de spin), donne un analogue du bleu de Prusse Mn^{II}₄[Co^{III}(CN)₆]_{2,7}·nH₂O blanc ;
- l'ion Co²⁺, rose en solution aqueuse sous forme hydratée (⁴T_{1g} → ⁴T_{1g}(P) à 512 nm), donne un analogue du bleu de Prusse Co^{II}₄[Co^{III}(CN)₆]_{2,7}·nH₂O rose (⁴T_{1g} → ⁴T_{1g}(P) à 500 nm) ;
- l'ion Ni²⁺, vert en solution aqueuse sous forme hydratée (³A_{2g} → ³T_{1g}(F) à 724 nm, ³A_{2g} → ³T_{1g}(P) à 393 nm), donne un analogue du bleu de Prusse Ni^{II}₄[Co^{III}(CN)₆]_{2,7}·nH₂O bleu ciel (³A_{2g} → ³T_{1g}(F) à 612 nm, ³A_{2g} → ³T_{1g}(P) à 374 nm) ;
- l'ion Cu²⁺, bleu ciel en solution aqueuse sous forme hydratée (²E_g → ²T_{2g} autour de 800 nm), donne un analogue du bleu de Prusse Cu^{II}₄[Co^{III}(CN)₆]_{2,7}·nH₂O bleu ciel (²E_g → ²T_{2g} à 725 nm).

La couleur du solide n'est jamais très foncée car elle est due à une transition d-d interdite de parité et son léger déplacement entre le cation divalent en solution aqueuse et l'analogue du bleu de Prusse indique un changement de paramètre de champ cristallin accompagnant le changement de sphère de coordination de l'ion hexacoordonné de [M(H₂O)₆]²⁺ à [M(NC)₄(H₂O)₂]²⁻.

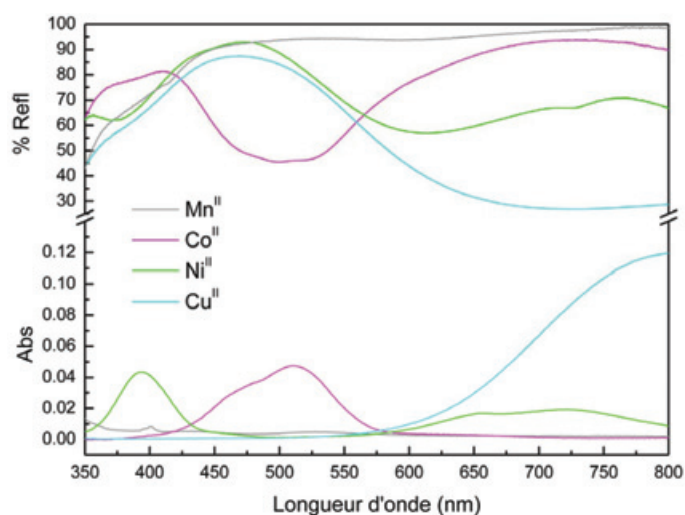


Figure 7 - Spectres d'absorption dans le domaine du visible des solutions aqueuses 10⁻²M (10⁻¹M pour Mn^{II}) de [M(H₂O)₆]²⁺ (en bas) et spectres visibles de réflectance diffuse des analogues du bleu de Prusse correspondants M^{II}₄[Co(CN)₆]_{2,7}·nH₂O (en haut).

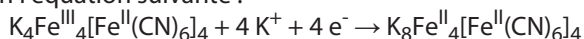
La situation est différente pour les sels de ferricyanure de potassium K₃[Fe^{III}(CN)₆] de couleur jaune et de ferrocyanure de potassium K₄[Fe^{II}(CN)₆] blanc. En présence d'un cation divalent de la première série des métaux de transition en solution aqueuse, un solide se forme et le produit obtenu est un analogue du bleu de Prusse dont la couleur est nettement moins prévisible. Quelques associations produisent un composé nettement plus foncé qui absorbe la lumière sur une

large gamme du spectre visible. Comme pour le bleu de Prusse, cette couleur intense est due à un transfert de charge métal-métal intense qui se situe dans la gamme du visible lorsque les deux états impliqués dans le transfert de charge $M_1^{II}M_2^{III}$ et $M_1^{III}M_2^{II}$ par exemple sont d'énergie suffisamment proche ; c'est le cas pour les couples $Mn^{II}Fe^{III}/Mn^{III}Fe^{II}$, $Fe^{II}Fe^{III}/Fe^{III}Fe^{II}$ et $Co^{II}Fe^{III}/Co^{III}Fe^{II}$.

Films électrochromes multicolores

La possibilité de modifier la couleur du bleu de Prusse simplement en changeant le degré d'oxydation d'un des cations métalliques impliqués dans le réseau de coordination fait de ces pigments des candidats de choix pour la production de dispositifs électrochromes qui pourraient être utilisés par exemple dans la fabrication de « fenêtres intelligentes ». L'idée sous-jacente est de fabriquer des fenêtres pouvant changer de couleur, et donc réguler la lumière du Soleil et la chaleur sous l'action d'un courant électrique.

Le premier travail sur l'élaboration de films électrochromes à base de bleu de Prusse a été publié en 1978 par Vernon D. Neff [14]. Dans cet article, un film mince constitué de nanoparticules de bleu de Prusse sur une électrode de platine immergée dans une solution de K_2SO_4 passe de bleu à incolore par réduction du bleu à blanc de Prusse à un potentiel de 0,195 V selon l'équation suivante :



Cette idée a été développée par Dean M. DeLongchamp et Paula T. Hammond qui ont présenté en 2004 des films multicouches constitués de bleu de Prusse et de polyéthylène imine déposés par la technique de Langmuir-Blodgett. La couleur des films peut être modulée par l'application de différents potentiels électriques avec la suite : blanc, bleu, vert et jaune (figure 8). À -0,2 V, la forme stable est la forme totalement réduite : le blanc de Prusse contenant les paires $Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$; il passe à bleu de Prusse $Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6$ à 0,6 V. Ce dernier peut être totalement oxydé en jaune de Prusse $Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6$ à 1,5 V en passant par le vert de Berlin, un mélange de bleu et jaune de Prusse, autour de 1,0 V. Cependant, ces films ne sont pas stables aux potentiels oxydants auxquels ils se solubilisent partiellement, et seul le passage bleu/blanc est totalement réversible [15].

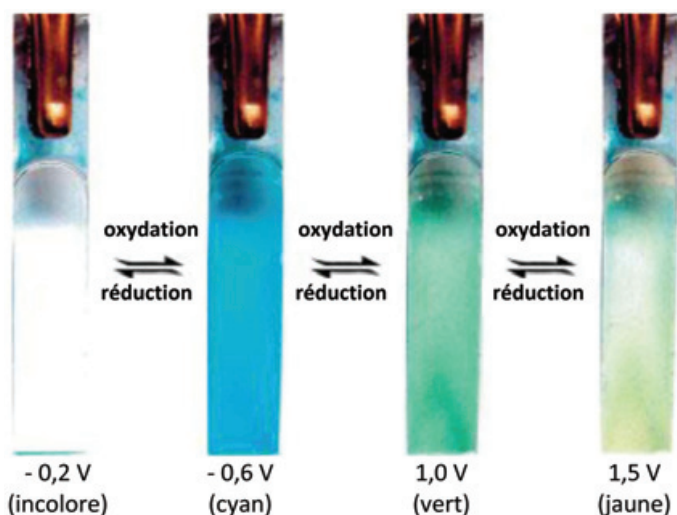


Figure 8 - Photos des films multicouches de bleu de Prusse et de polyéthylène imine à différents potentiels (image adaptée de [15]).

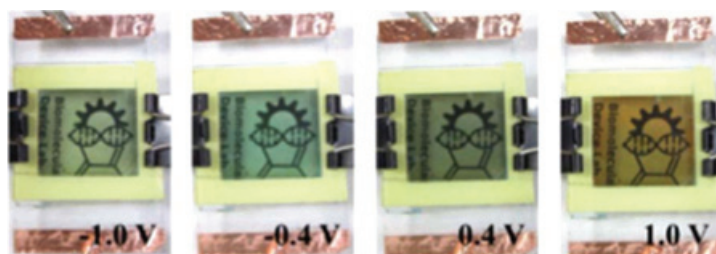


Figure 9 - Photos de la cellule multicolore (électrode de référence constituée de bleu de Prusse et de l'analogue $Ni^{II}Fe(CN)_6$, contre-électrode contenant l'analogue $Cu^{II}Fe(CN)_6$) à différents potentiels (image adaptée de [16]).

Pour élargir la palette des couleurs disponibles, l'équipe de Lin-Chi Chen a développé le dépôt multicouche à la tournette de films constitués de nanoparticules de différents analogues du bleu de Prusse avec des polymères conducteurs. Un prototype de dispositif multicolore a été fabriqué en assemblant deux électrodes, la première contenant du bleu de Prusse et l'analogue $Ni^{II}Fe(CN)_6$, la contre-électrode contenant l'analogue $Cu^{II}Fe(CN)_6$, avec une solution de perchlorate de lithium servant d'électrolyte entre les deux. La combinaison de l'électrochromisme de trois polymères de coordination donne une cellule multicolore complètement réversible (figure 9). À -1,0 V, l'électrode de référence est totalement réduite et contient les composés quasiment incolores $Ni^{II}Fe^{II}(CN)_6$ et $Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6$, tandis que la contre-électrode est complètement oxydée et constituée de $Cu^{II}Fe^{III}(CN)_6$ jaune-vert produisant une cellule jaune-vert. À -0,4 V, le blanc de Prusse est oxydé à bleu de Prusse en donnant la couleur bleue. L'augmentation de la tension à 0,4 V produit la réduction de la contre-électrode qui devient $Cu^{II}Fe^{II}(CN)_6$ rouge et l'électrode de référence est constituée de $Ni^{II}Fe^{III}(CN)_6$ jaune et de bleu de Prusse $Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6$, ce qui donne une couleur globale grise. Finalement, à 1,0 V, la cellule est orange de fait de la superposition de la couleur rouge de l'analogue $Cu^{II}Fe^{II}(CN)_6$ et des $Ni^{II}Fe^{III}(CN)_6$ et $Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6$ jaunes [16].

Profitions de toutes les couleurs

Le bleu de Prusse, ce pigment qui a eu ses heures de gloire dans la peinture du XVIII^e siècle et qui est considéré par beaucoup comme le premier composé inorganique synthétique, est à l'origine d'une vaste famille de composés de coordination, les analogues du bleu de Prusse.

La chimie de ces polymères de coordination est peu chère, très simple à mettre en œuvre (mélange de deux solutions aqueuses de sels) et recense un nombre de composés presque infini. Leurs couleurs trouvent leur origine dans des transitions électroniques localisées sur un des cations ou mettant en jeu un transfert de charge entre deux cations du réseau de coordination. Le grand nombre de combinaisons possibles produit une grande variété de couleurs ; aussi ne nous limitons pas au bleu de Prusse et profitons de toutes les couleurs de ses analogues.

* Le diagramme complet est présenté en annexe téléchargeable librement sur www.lactualitechimique.org à la page liée à cet article.

(1) Il est presque impossible d'isoler le jaune de Prusse $Fe^{III}_4[Fe^{III}(CN)_6]_4$ car ce composé a une forte tendance à se réduire et donner du bleu de Prusse $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ [De Wet J.F., Rolle E., On the existence and autoreduction of iron(III)-hexacyanoferrate(III), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, 336, p.96]. Sa synthèse permet plutôt d'obtenir le vert de Berlin $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_{4-x}[Fe^{III}(CN)_6]_{x-3/4} \cdot yH_2O$.

- [1] Delamare F., *Bleus en poudre*, Presse des Mines, **2008**.
- [2] Kraft A., On the discovery and history of Prussian blue, *Bull. Hist. Chem.*, **2008**, 33, p. 61.
- [3] Woodward J., Praeparatio Caerulei Prussiaci ex Germania missa ad Johannem Woodward, *Phil. Trans.*, **1724**, 33, p. 15.
- [4] Brown J., Observations and experiments upon the foregoing preparation, *Phil. Trans.*, **1724**, 33, p. 17.
- [5] Turner R.C., Miles K.E., The ultraviolet absorption spectra of the ferric ion and its first hydrolysis product in aqueous solution, *Can. J. Chem.*, **1957**, 35, p. 1002.
- [6] Yang Y., Ratner M.A., Schatz G.C., Multireference ab initio study of ligand field d-d transitions in octahedral transition-metal oxide clusters, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, p. 29196.
- [7] Gray H.B., Beach N.A., The electronic structures of octahedral metal complexes. I. Metal hexacarbonyls and hexacyanides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, p. 2922.
- [8] Alexander J.J., Gray H.B., Electronic structures of hexacyanometalate complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p. 4260.
- [9] Lever A., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, **1984**.
- [10] Robin M.B., The color and electronic configurations of Prussian blue, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, p. 337.
- [11] Robin B., Day P., Mixed-valence chemistry: a survey and classification, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, p. 247.
- [12] Itaya K., Uchida I., Nature of intervalence charge-transfer bands in Prussian blues, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, p. 389.
- [13] Shriver D.F., Shriver S.A., Anderson S.E., Ligand field strength of the nitrogen end of cyanide and structures of cubic cyanide polymers, *J. Inorg. Chem.*, **1964**, 4, p. 725.
- [14] Neff. V.D., Electrochemical oxidation and reduction of thin films of Prussian blue, *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, 125, p. 886.
- [15] DeLongchamp D.M., Hammond P.T., High-contrast electrochromism and controllable dissolution of assembled Prussian blue/polymer nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, p. 224.
- [16] Liao T.-C., Chen W.-H., Liao H.-Y., Chen L.-C., Multicolor electrochromic thin films and devices based on the Prussian blue family nanoparticles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2016**, 145, p. 26.

Giulia FORNASIERI*, maitresse de conférences, et **Anne BLEUZEN**, professeure, ICMMO (UMR CNRS 8182), Université Paris-Saclay, Université Paris-Sud.

* giulia.fornasieri@u-psud.fr



www.chromacim.com

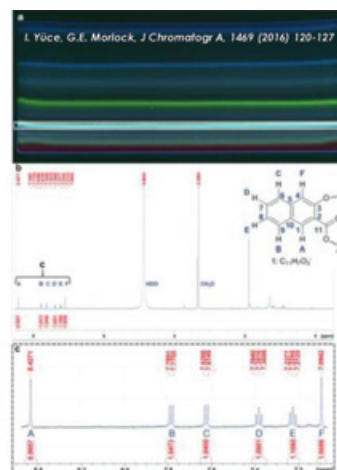


HPTLC

un must
pour les
pigments et
les colorants



G. Morlock, C. Oellig, *J ADAC Int* 92 (2009) 547-554



et maintenant, ouvert depuis 2018, le
Laboratoire CHROMACIM

From environmental remediation to artworks

A rescue of colors from dye-wastewater

Abstract Contaminants such as dyes improperly discharged in the environment are a big problem to overcome. Some technologies have been developed and applied for dye-wastewater treatment before its disposal in the waterbodies. Among them, adsorption is highlighted and a plenty of adsorbents are proposed in the literature. This paper presents some clay minerals-based adsorbents applied for the rescue of colors from dye-wastewater, and the development of new pigments for artworks as an alternative to reuse the dyed adsorbents.

Keywords **Dyes, adsorption, clay minerals-based solids, pigments, photostability.**

Résumé **De la dépollution environnementale aux œuvres d'art, ou comment réutiliser les couleurs des eaux usées de teinture**

Les contaminants, tels que les colorants évacués de manière inappropriée dans l'environnement, constituent un grave problème à résoudre. Certaines technologies ont été développées et appliquées pour le traitement des eaux de teinture avant leur élimination dans les plans d'eau. Parmi ceux-ci, les processus d'adsorption sont mis en évidence et de nombreux adsorbants sont proposés dans la littérature. Cet article présente certains adsorbants à base d'argile appliqués pour la récupération des couleurs des eaux usées de teinture, ainsi que le développement de nouveaux pigments pour œuvres d'art comme alternative à la réutilisation des adsorbants colorés.

Mots-clés **Colorants, adsorption, solides à base d'argiles, pigments, photostabilité.**

Dyestuffs and the color paradox

The use of dyes is very wide and ancient in the world. These dyestuffs are present in many products such as foods, drinks, cosmetics, paintings, clothes, medicines, and confers color to different issues. On the other hand, when the residual dyes from any industrial source are discharged into an aquatic body, color is also conferred. Their presence into the natural water resources may make difficult the sunlight passage and become unfriendly to aquatic life. Furthermore, many of dyes or their decomposed sub-products are toxic, carcinogenic or mutagenic to life-forms mainly due to the presence of benzidine, naphthalene or other aromatic compounds [1-2].

Dyes can be applied in a wide range of manufacturers such as textile industries, paper and pulp industries, dye and dye intermediates industries, pharmaceutical industries, tannery, and Kraft bleaching industries, etc. Actually, the major source of aquatic pollution by dyes comes from textile industries. The chemical nature of textile dyes is depending of the chemical structure. *Table 1* shows the chemical classification groups determined as azo ($-N=N-$), carbonyl ($C=O$) (including anthraquinones), phthalocyanine, aryl carbonium ion (including triphenylmethanes), indigoid, sulfur and nitro chemical classes. Among them, azo dyes constitute the first most important class of textile dyes, followed by anthraquinone dyes. While azo dyes are mostly used for yellow, orange and red colors, anthraquinone dyes are most commonly used for violet, blue and green colors [3].

Modern textile dyes have two keys components: chromophores (which confer colors) and auxochromes (influence hue and solubility of the dye in water and give enhanced affinity to attach with the substrate). Typical chromophores include aromatic rings (benzene, naphthalene or anthracene) and other binding chromophores with double bonding such as azo group ($-N=N-$), ethylene group ($=C=C=$), carbonyl

group ($=C=O$), carbon-nitrogen ($=C=NH$; $-CH=N-$), and carbon-sulphur ($=C=S$; $\equiv CS-S-C\equiv$). The auxochrome groups are ionizable and usually are: $-NH_2$ (amino), $-COOH$ (carboxyl), $-SO_3H$ (sulphonate) and $-OH$ (hydroxyl) [1-2].

The colors of dyes have a strict relationship with the electromagnetic spectrum. It is known that the human eye can normally detect radiations between the wavelengths of 380 and 720 nm [3, 5]. Thus, the colors we perceive for the dyes exhibit a visible range in the electromagnetic spectrum.

Although dyes make the world more colorful, without adequate treatment, these chemicals can remain in the environment for a long period and cause a serious environmental problem. For instance, the half-life of hydrolyzed Reactive Blue 19 is about 46 years at pH 7 and 25 °C [5-6]. Thus, a huge problem emerges and urges for new technologies to remediate this environmental issue.

How to remove color from dye-wastewater?

Color in water and other liquids is classified in terms of true color and apparent color. True color is the color after particulate matter has been removed (turbidity-free), and apparent color is the one measured without previous treatment [5]. Different techniques based on physical, chemical and biological processes are often described for color-free wastewater discharge (*figure 1*). However, a combination of these processes may be more suitable to meet the requirements than each process alone [6].

Some advantages and drawbacks follow the decolorization methods described in *figure 1*, and their selection will depend on the wastewater characteristics. Due to its simple use and relative low cost, adsorption is highlighted as the most applied as non-biological decolorization processes applied to textile wastewaters. However, the destination of the final solid is still a big challenge to overcome.

Table I - Some classification of dyes based on chemical structure [1-2, 4].

CLASS	CHROMOPHORE	EXAMPLE
Azo dyes		<p>Tartrazine</p>
Anthraquinone dyes		<p>Remazol blue RN</p>
Phthalocyanine dyes		<p>Phthalocyanine copper (II) (β-form)</p>
Triphenylmethanes dyes		<p>Cristal violet</p>
Indigoid dyes		<p>Indigo</p>
Sulfur dyes		<p>Acid yellow 3</p>
Nitro dyes		<p>Acid yellow 24</p>
Nitroso dyes		<p>1-Nitroso-2-naphthol</p>

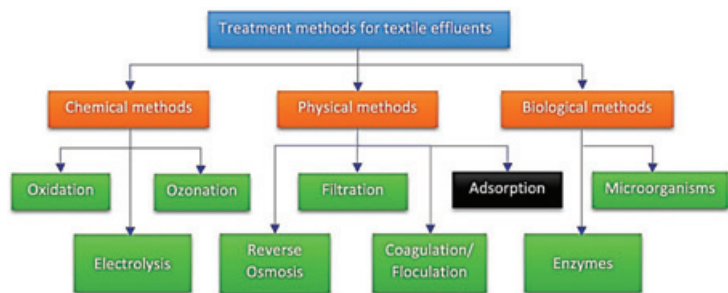


Figure 1 - Treatment methods for the removal of dyes from wastewater effluent. Adapted from [7].

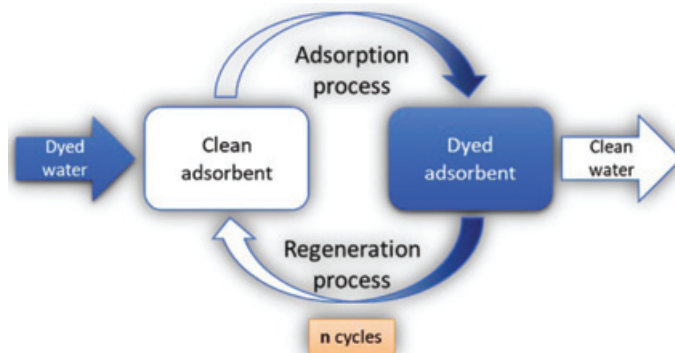


Figure 2 - Adsorption process with adsorbent regeneration step for dyed-water decoloring.

The adsorption approaches

It is known that dyes can be neutral or charged species, then their chemical structures will be important to design of specific solids for their removal. The process of dye removal occurs in a solid/liquid interface and adsorption occupies a prominent place. Therefore, the production of new surfaces for dye interaction is highly dependent of the nature of the dye and the wastewater. Then a custom-made solid involves steps of synthesis and characterization, including the nanometric scale, before application.

Usually, the adsorption study is performed by using the batch technique to obtain equilibrium data. The processes depend of the dye and the solids but also of different experimental conditions as adsorbent dosages, pH, times of contact, initial concentrations of the dye and temperature. The procedure involves the evaluating of the data by experimental isotherms which are modelling to theoretical kinetic and equilibrium isotherms.

Figure 2 shows a typical adsorption process of dye-wastewater discoloration. In this system, clean adsorbents act rescuing the color from dyed-water and stabilizing dyes by physical and/or chemical sorption under solid/liquid interface. This process leads to "clean" water. In their turn, dyed adsorbents may also be regenerated and run other adsorption cycles, depending on their regeneration capacity and stability under the recovery process.

The amount of dye in solution is normally quantified by UV-vis spectrometry at the maximum dye absorption wavenumber. By the difference between the initial (C_0) and final (C_f) dye concentration in a volume of solution (V_s) and a certain mass content of the clay mineral (m), the amount of removed dye is obtained [8]: $q = (C_0 - C_f) \cdot V_s / m$.

A required point in this study is the characterization of the final solid to determine the principal solid/dye interactions and, therefore, to improve the properties of the adsorbents for any specific dye.

How to characterize the adsorbents?

Once the solids are prepared, the use of characterization techniques for solids is necessary to understand the surface modification. Various methods can be pointed out to evaluate the chemical composition, chemical anchored groups, changes in the textural properties and morphology of the particles as summarized in figure 3.

Custom-made clay-based solids for dye removal

Among a plenty of adsorbents available, clay and clay minerals are highlighted, and we will focus on them from now. Their physical-chemical properties, relative abundance and low-cost

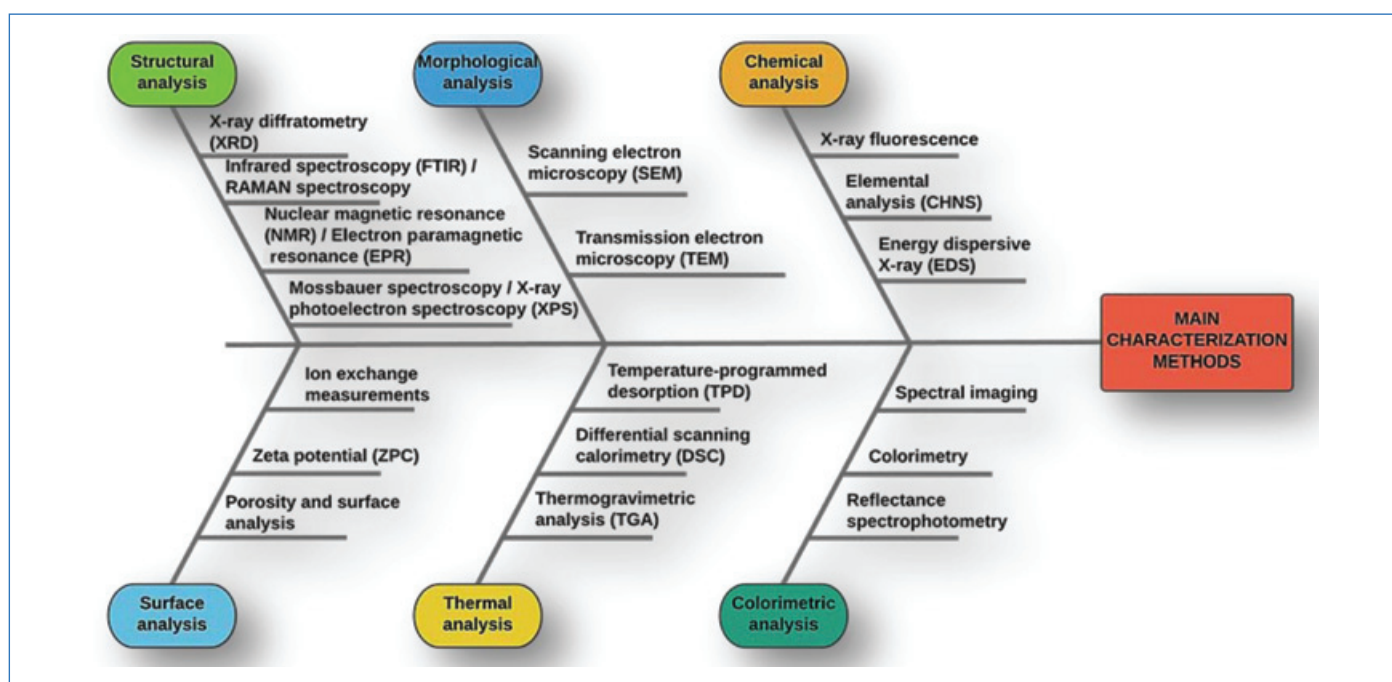


Figure 3 - Main analytical techniques for characterization of adsorbents.

allow them as potential adsorbents for dye recovery from wastewaters. Three relevant characteristics of clay minerals in this field are their specific area, their ion exchange capability and the possibility of physical-chemical modification on their surface.

The negative charged clay surfaces and their ion-exchange sites allow them to associate directly with cationic dyes such as methylene blue and thiazine blue. Although other types of chemical forces can occur, the electrostatic interaction between the species is preponderant. Methylene blue/clay minerals is a classic topic of research, and various adsorbents based on clay minerals have been developed using methylene blue as a probe molecule.

Although some clay surfaces present naturally sites for dye accommodation, further modifications may be necessary to improve the dye removal from wastewater. The modification of clay surface involves a large number of chemical, physical or combination of procedures based on top-down (post-synthesis methods) or bottom-up approaches including the use of organic or inorganic ensembles: intercalation, ion exchange, pillarization, etc. The use of discrete organic neutral molecules such as amino acids, amines, charged organic species (ammonium derived from quaternary ammonium salts) or large molecules as biopolymers, proteins is widely studied.

In the literature, functionalized clay minerals and clay-based composites are widely used as adsorbents for dye-wastewater. Clay-based adsorbent are obtained by replacing the original exchanged cations with organic compounds such as alkylammonium derivatives resulting in organic-inorganic hybrid materials. In its turn, clay-based composites are mainly prepared with polymers or biopolymers, such as chitosan. *Table II* summarizes some clay-based adsorbents as examples for Remazol blue dye removal.

Table II - Examples of clay and clay-based solids as adsorbents for Remazol blue dye.

ADSORBENTS	CONDITIONS	REMOVAL CAPACITY (mg g ⁻¹)	REF.
Montmorillonite-dodecylamine	50 mg, pH 4, 40 min, 100 ppm	39	[9]
Bentonite/3-aminopropyltrimethoxysilane-EG	50 mg, pH 2, 50 min, 100 ppm	107	[10]
Bentonite/C14-200%CEC	75 mg, pH 7, 60 min, 300 ppm	211	[11]
Bentonite/C16-200%CEC	100 mg, pH 7, 60 min, 300 ppm	163	
Bentonite/C18-200%CEC	75 mg, pH 7, 60 min, 300 ppm	287	
Montmorillonite	50 mg, pH 3, 60 min, 800 ppm	0	[12]
Chitosan-montmorillonite (5% m/m)	50 mg, pH 3, 480 min, 800 ppm	335	

Silva and co-workers prepared intercalated hybrid materials based on KSF-montmorillonite and protonated dodecylamine for Remazol brilliant blue dye removal [9]. The adsorbents were characterized by using CHN elemental analysis, thermogravimetry and FTIR spectroscopy. Some adsorption effects, such as the dosage of adsorbent, contact time, initial dye concentration, pH and temperature were evaluated. Both kinetic and thermodynamic parameters of the adsorption

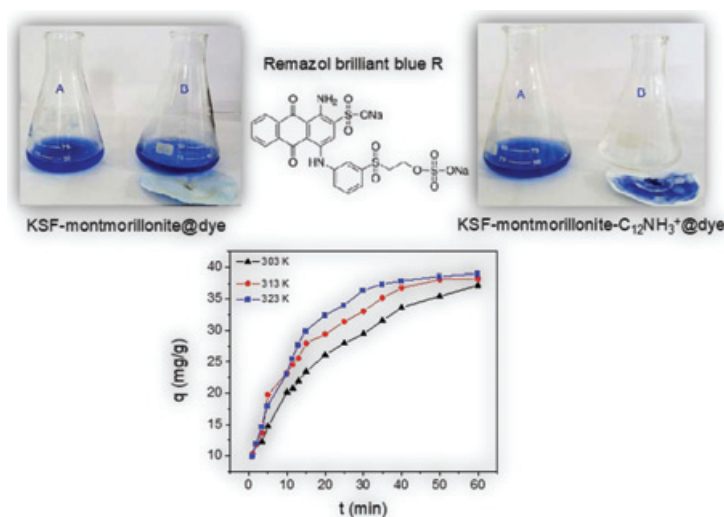


Figure 4 - Effect of the time in the dye removal for KSF-montmorillonite-C₁₂NH₃⁺ hybrid. Adapted from [9].

process were obtained. The adsorption process revealed an exothermic and spontaneous reaction and the data were well-adjusted to the pseudo-second-order model. The results showed that functionalized montmorillonite improves the anionic dye removal from aqueous solution (*figure 4*).

The prepared charged amino-montmorillonite was used for dye removal; however, the adsorption capacity is not higher as other adsorbents. Among other strategies for chemical modification of clays, a composite with polymers may appear attractive. The clay properties associated to the polymer ones may act in a synergic way and result in composites with improved properties. As example, montmorillonite-chitosan composites have been prepared and applied for dye removal [12]. Chitosan is a biopolymer obtained from the deacetylation reaction of chitin, a second biopolymer more abundant in the world. In this way, a green biosorbent is proposed as an alternative to dye removal from wastewaters.

In order to improve the pH stability of chitosan in acid medium, chitosan-clay beads have been synthesized and the clay content was also investigated. The use of beads is important for adsorption because at the end of the process, a facile recovery of the solids is possible by filtration. In this context, Pereira and co-workers prepared KSF-montmorillonite/chitosan beads by using a commercial montmorillonite (KSF) and sodium tripolyphosphate as crosslinking agent [12]. This work shows the increasing of montmorillonite content from 1 to 25 % leads to an improvement of composite properties. Remazol blue RN dye was used as anionic dye probe in different conditions at pH (2-8), contact time (0-660 min) and dye concentration (100-1600 mg L⁻¹). The results were very promising and suggested the prepared adsorbents to remove anionic dyes from wastewater even in acidic medium. Furthermore, this modification has made montmorillonite available to anionic dyes adsorption (*figure 5*).

Although chitosan/montmorillonite beads presented high dye removal capacity, the equilibrium was reached for long times. This fact may increase the dye removal process costs and the use of this adsorbent should be well-evaluated.

Other example of modified bentonite (Bent, a rich montmorillonite clay) is concerned to alkyl ammonium clays obtained using three cationic surfactants tetradecyl- (C14), hexadecyl- (C16) and octadecyl-trimethylammonium (C18)

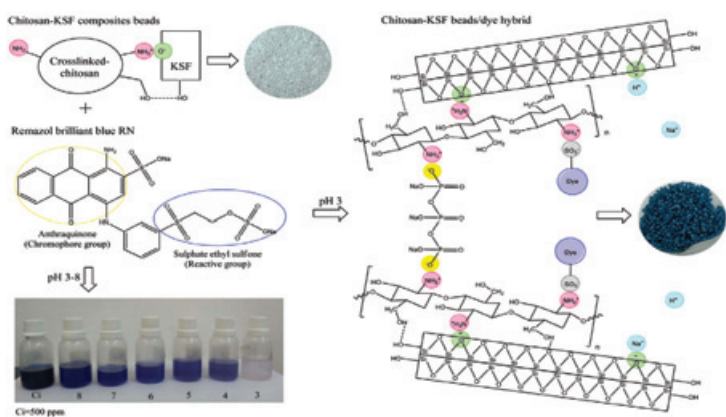


Figure 5 - KSF-montmorillonite/chitosan beads as adsorbent for Remazol blue dye. Adapted from [12].

bromides by using ammonium salts at 50 °C for 5 min over microwave heating [11]. The ammonium salts were used in the proportions of 100 and 200 % of the cationic exchange capacity [13] of the clay sample. The solids were applied for Remazol blue RN dye removal from a single and synthetic effluent sample. The influences of the pH, adsorbent dosage, contact time and initial dye concentration were investigated. The adsorption data were fitted to pseudo-second order and Langmuir models. The maximum retentions were 195, 199 and 209 mg g⁻¹ for Bent-C14-100 %, Bent-C16-100 % and Bent-C18-100 %, as well as 211, 163 and 287 mg g⁻¹ for Bent-C14-200 %, Bent-C16-200 % and Bent-C18-200 %, respectively, at 60 min and pH 2.

The organobentonites were also used in a simulated dye effluent containing three Remazol dyes and a mixture of inorganic salts. For all of the hybrids, the absorbance in the monitored wavelength ($\lambda_{\text{max}} = 412$ nm, Remazol yellow GR dye; $\lambda_{\text{max}} = 540$ nm, Remazol red RB dye; and $\lambda_{\text{max}} = 609$ nm, Remazol blue RN dye) decreased significantly after adsorption. The best results were found for Bent-C14-100 % and Bent-C14-200 %, with removals close to 98 and 99 %, respectively. Bent-C16-200 % and Bent-C18-200 % hybrids presented less efficiency to remove all of the dye in the mixture; however, both hybrids were selective for Remazol yellow GR, which has a maximum absorbance at 412 nm.

Although increasing the amount and the length of organic alkyl chain for hybrids prepared with 100 and 200 % of the CEC did not result in a higher efficiency of the solids, the organosolids have shown good performances for dye removal from aqueous solution. The change in the surface charge of organobentonites contributed to high Remazol blue RN removal as well as good removal of the dyes in the synthetic effluent.

The aforementioned examples illustrated the use of three different synthetic routes for the synthesis of amino modified clay minerals and the improvement of the designed surfaces to work at solid/dye interface. However, the research in field of dye/solid chemistry is wide and not only for development of new adsorbents with high performance and selectivity.

What about the adsorbents after dye removal? How to discharge them?

A big problem involving adsorption processes for environmental remediation is related to the final solid destination. Some processes may involve waste incineration, chemical

desorption, photodegradation, etc. However, they also need additional treatment to not release contaminants or sub-products in the environment that sometimes are more aggressive than the original dye.

Although the literature has proposed a plenty of adsorbents for dye removal, the discharge of the dyed adsorbents is usually neglected. Thus, new technologies to treat or to reuse this special trash is highly desired.

Dyed adsorbent as new pigments

Findings on applied clay science discussed by French researchers from Sorbonne University in Paris prepared lake pigments based on montmorillonite dyed with carminic acid and characterized by a multi-technical approach [14]. The nature of the cation associated to the clay mineral and the pH were investigated as key parameters in the preparation of the hybrids. Aluminum and tin(II) were used as exchanged cations in calcium-montmorillonite in order to evaluate the chelate effect with the organic dye. *Figure 6* evidenced that colors of the hybrid materials were pH dependent and varied based on the pKa's of the carminic acid (3.1, 5.9 and 8.1). Furthermore, the nature of the cation associated to the clay mineral and the amount of retained organic matter were also evidenced. The results showed the dye removal capacity and the intensity of colors followed the order: tin-montmorillonite > Al-montmorillonite > Ca-montmorillonite.

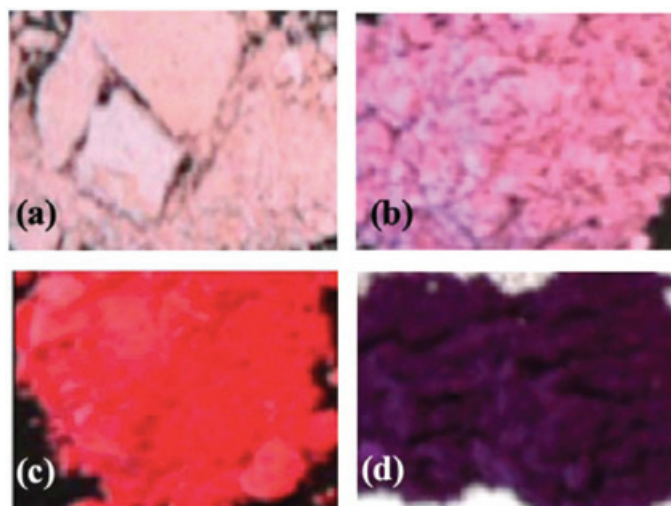


Figure 6 - Color variation of the hybrids as a function of the exchanged cation: (a) Ca-Mt-carminic acid; (b) Al-Mt-carminic acid pH 3.7; (c) Al-Mt-carminic acid pH 7.0; and (d) Sn-Mt-carminic acid. Adapted from [14].

Following the steps of development of clay-based pigments, the same French group makes arrangements with a Brazilian group of researchers to prepare new pigments. They developed some hybrid pigments by stabilization of organic dyes onto Ti- and Al-pillared montmorillonite [15]. Carminic acid (CA) and alizarin (Aliz) were used as colorants. Researchers point out carminic acid and alizarin as indigo-type dyes with archeological interests. Results showed that different parameters such as pH, the amount of the adsorbed dyes and the nature of metallic cations in the interlayer space had influenced the color and hue of the hybrids. Oil paint formulations were prepared to simulate real inks applied for oil-based paintings. Although both lake pigments showed stable under light exposure, the pigments based on Al-pillared

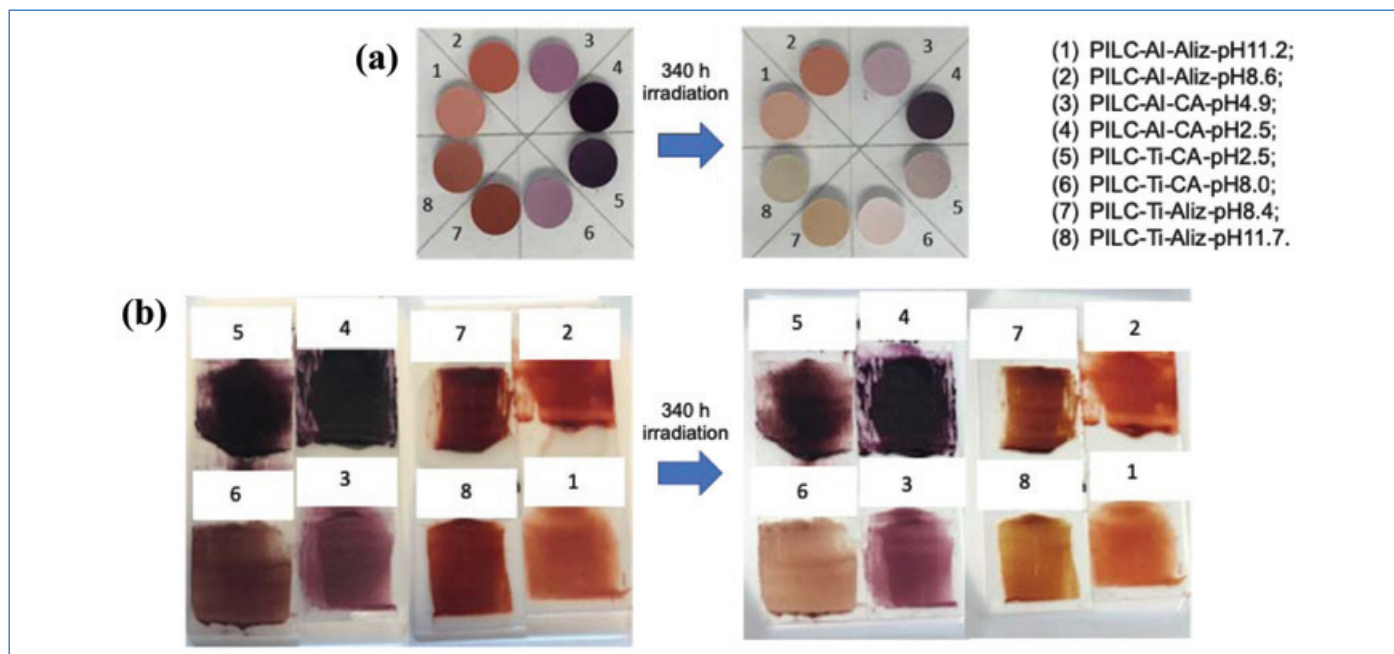


Figure 7 - Solid pigments based on alizarin and carminic acid adsorbed onto Al-pillared clay and Ti-pillared clay (a) and oil paint formulations based on these pigments (b) before and after light irradiation. Adapted from [15].

montmorillonite (PILC-Al) were more stable than Ti-based hybrids (PILC-Ti), even in oil painting formulations (figure 7). In order to inverse the montmorillonite surface and to improve carminic acid adsorption, a cationic polymer was applied. Guillermin and co-workers used montmorillonite modified with polydiallyldimethylammonium chloride to prepare lake pigments with carminic acid [8]. Molecular interactions were underlined thanks to spectroscopic characterizations that proposed hydrogen bonding as the main adsorption mechanism between modified clay hybrids and the dye. Different dyed samples were submitted to ageing under light and all fading curves showed close to each other (figure 8).

Although the presence of the cationic polymer in the hybrids seemed to prevent the dye from being released in different solvents, it does not affect the photostability of the samples.

Towards new stable and environmentally friendly pigments

The above-mentioned examples showed three different pathways to prepare hybrid pigments based on carminic acid (CA) and/or alizarin (Aliz) onto exchanged-Al(III) and -Sn(II) montmorillonite/CA, Al- and Ti-pillared montmorillonite/CA or Aliz and polydiallyldimethylammonium-montmorillonite/CA. The solid pigments exhibited beautiful quite-stable colors able to prepare ink formulations for paintings. However, the routes to follow the archeological pigments steps are considered under research and other colors should be raised by modifying the inorganic surfaces and the dye-kind to new stable pigments.

Considering again the problematic of dyestuff and the color paradox: if we asked you: "Do you like colors?" Your answer should probably be: "Of course, I do". But at what cost? Have you ever thought about the amount of clean water necessary to dye your beautiful clothes? And what about the dyed wastewaters from textile industries and the negative impacts from their inappropriate discharge on the environment? Therefore, the rescue of colors from dye-wastewater and the reuse of dyed adsorbents as pigments appear to be a smart way to reduce some environmental problems. Thus, color paradox is solved and the final solids after adsorption are well-destinated. This proposed route minimizes the negative impacts of the improperly discharge of the dyes in the environment and develops high-value technologic products from "trash". Furthermore, the prepared pigments may be applied in different ink formulations for paintings and may help consolidate our cultural heritage from artworks.

As example, Jacopo Tintoretto, (1518-1594), an Italian Renaissance artist, used an aluminum salt with carminic acid (carmine lake) as a pigment to obtain a bright-red color in several of his paintings, including *Christ washing the Feet of*

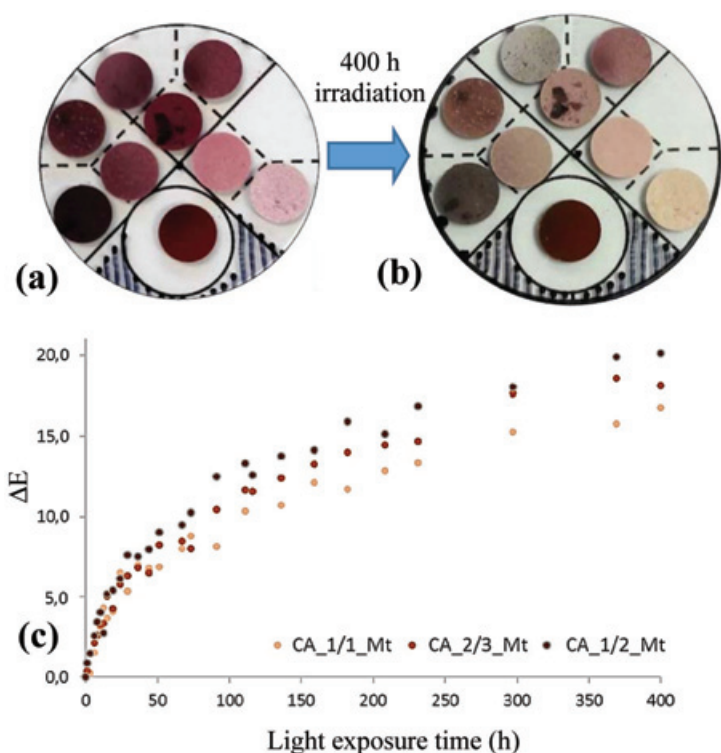


Figure 8 - Color of the pigments before (a) and after (b) 400 h under light exposure. (c) Represented ageing of pigments followed by color change observations. Adapted from [8].



Figure 9 - *Christ washing the Feet of the Disciples*, an oil painting on canvas performed by Jacopo Tintoretto in 1575-1580. © The National Gallery, London.

the Disciples (figure 9). Likewise, new hybrid pigments may be useful to help new artists or to restore great ancient artworks.

- [1] Suteu D. *et al.*, Using of industrial waste materials for textile wastewater treatment, *Environ. Eng. Manag. J.*, **2009**, 8, p. 1097.
- [2] Zaharia C. *et al.*, Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide, *Environ. Eng. Manag. J.*, **2009**, 8, p. 1359.
- [3] Christie R., *Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **2014**.
- [4] Rajabi M., Mahanpoor K., Moradi O., Removal of dye molecules from aqueous solution by carbon nanotubes and carbon nanotube functional groups: critical review, *RSC Adv.*, **2017**, 7(74), p. 47083.
- [5] Dos Santos A.B., Cervantes F.J., van Lier J.B., Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour. Technol.*, **2007**, 98(12), p. 2369.
- [6] Hao O.J., Kim H., Chiang P.-C., Decolorization of wastewater, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, **2000**, 30(4), p. 449.
- [7] Saratale R. *et al.*, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2011**, 42, p. 138.
- [8] Guillermin D. *et al.*, New pigments based on carminic acid and smectites: a molecular investigation, *Dyes and Pigments*, **2019**, 160, p. 971.
- [9] Silva M.M.F. *et al.*, Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data, *Chem. Eng. J.*, **2012**, 203, p. 259.
- [10] Fernandes F.M., Baradari H., Sanchez C., Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: an integration challenge, *App. Clay Sci.*, **2014**, 100, p. 2.
- [11] Brito D.F. *et al.*, Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2018**, 6(6), p. 7080.

- [12] Pereira F.A.R. *et al.*, Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2017**, 5(4), p. 3309.
- [13] Pedreira-Segade U. *et al.*, Adsorption of nucleotides onto ferromagnesian phyllosilicates: significance for the origin of life, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2016**, 176, p. 81.
- [14] Fournier F. *et al.*, Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid, *Appl. Clay Sci.*, **2016**, 130, p. 12.
- [15] Trigueiro P. *et al.*, When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: stability or fading upon exposure to light?, *Dyes and Pigments*, **2018**, 159, p. 384.

Saloana Santana Gomes SANTOS,

PhD student at Federal University of Paraíba – UFPB, NEP-Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM, Conj. Pres. Castelo Branco III, João Pessoa, Paraíba, 58033-455, Brazil.
Email : saloanasantina.quimica@gmail.com

Francisco RODRIGUES,

Adjunct professor and technician at State University of Paraíba (UEPB), Technology and Science Center (CCT), Chemistry Department, Laboratório de Síntese e Análise de Materiais Avançados (LabSAMA), Paraíba, Brazil.

Email: francisco.rodrigues@cct.uepb.edu.br

Maria Gardênnia FONSECA,

Full professor at Federal University of Paraíba (UFPB), NPE-Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Paraíba, Brazil.

Email: mgardennia@quimica.ufpb.br

Le dialogue intime entre colorants et argiles révéle par la fluorescence résolue dans le temps

Résumé La fluorescence résolue dans le temps est un outil puissant pour la caractérisation de molécules et biomacromolécules aux interfaces liquide/solide. Elle permet de rendre compte du confinement mais aussi de la mobilité des espèces. L'utilisation de cette technique a permis de résoudre des questions autour de l'orientation et des interactions entre ions et colorants dans différents matériaux de structure lamellaire. Elle a également permis d'identifier le devenir d'un colorant séquestré dans une matrice lamellaire lorsqu'il est remis en suspension dans l'eau, et enfin de mieux comprendre les interactions entre protéines et matériaux en se focalisant sur leurs sites actifs.

Mots-clés Fluorescence, durée de vie de fluorescence, confinement, anisotropie de fluorescence, adsorption, colorant.

Abstract Intimate dialogue between dyes and clays: the role of time-resolved fluorescence

The time-resolved fluorescence is a powerful tool to characterize molecules and biomacromolecules at solid/liquid interfaces. It allowed investigating the confinement and the mobility of molecules. Using such methods has allowed solving questions about the orientation and the interaction ion/dyes inside layered materials as clay minerals. It also allowed investigating the release in water of dyes confined in materials and to understand the interaction between proteins and materials with a focus on active sites.

Keywords Fluorescence, fluorescence lifetime, confinement, fluorescence anisotropy, adsorption, dyes.

La fluorescence révèle les interactions

Extrêmement sensibles, les méthodes de caractérisation basées sur l'émission de fluorescence sont utilisées dans une large gamme d'applications [1]. En biologie, l'utilisation de marqueurs spécifiques est essentielle pour obtenir des images de la distribution des objets auxquels on s'intéresse (protéine, ADN, etc.). L'interaction spécifique entre un marqueur fluorescent et une structure permet des mesures de cinétique ; ce principe a été utilisé par exemple pour l'étude de la formation d'amyloïdes grâce à l'emploi des propriétés d'intercalation de la molécule fluorescente thioflavine T dans les structures de feuillet β [2]. Les propriétés de transfert de fluorescence sont largement utilisées pour rendre compte d'interactions spécifiques de type protéine-protéine, ligand-protéine, ou encore pour doser des traces de molécules [3]. Des études plus sophistiquées par spectroscopie de corrélation de fluorescence permettent de mesurer le coefficient de diffusion de molécules ou macromolécules spécifiquement marquées [4]. Bien que beaucoup d'expérimentations de routine soient basées sur des mesures de fluorescence, celle-ci reste un processus complexe.

Après excitation, un fluorophore peut relaxer vers son état de moindre énergie selon plusieurs processus, chacun ayant sa propre dynamique (figure 1). L'énergie absorbée peut être restituée par des voies non radiatives, comme dans l'exemple des processus de conversion interne (constante de vitesse k_i), ou par voies radiatives, avec émission d'un photon. Le mécanisme de fluorescence est un processus radiatif ; il correspond au retour vers le niveau fondamental S_0 à partir du premier niveau excité de même multiplicité S_1 avec une constante de vitesse k_f (figure 1). Les constantes de vitesse des différentes voies de relaxation impliquées déterminent le rendement quantique de fluorescence et la durée de vie de fluorescence d'une molécule.

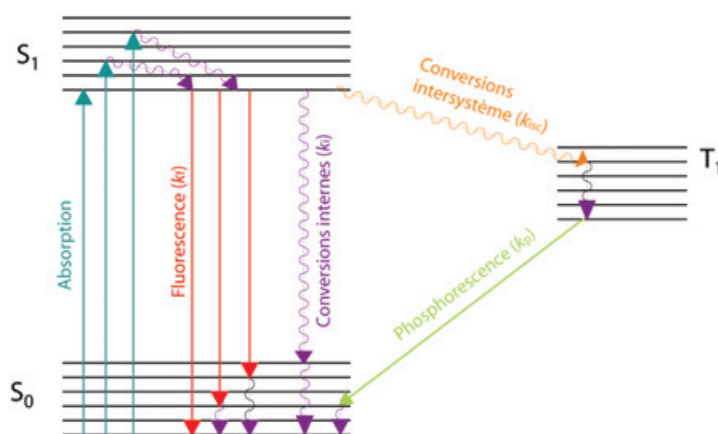


Figure 1 - Diagramme de Jablonski illustrant les différentes voies de relaxation entre les niveaux S_1 et S_0 .

Le rendement quantique de fluorescence Φ est défini par le rapport entre l'énergie restituée par fluorescence et l'énergie totale absorbée. Ceci correspond au rapport entre la constante de désactivation par fluorescence k_f et la somme des constantes de tous les processus de relaxation :

$$\Phi = \frac{k_f}{\sum_i k_i} = \tau_f k_f \quad (1)$$

Ce rapport rend compte de la compétition entre les différentes voies de relaxation d'une molécule excitée.

La durée de vie de fluorescence (τ_f) correspond au temps que met une molécule excitée pour relaxer de son état S_1 vers son état fondamental S_0 . Ce retour est un processus rapide, qui prend de quelques picosecondes à quelques nanosecondes. La durée de vie et le rendement de fluorescence sont liés : ainsi tout processus qui modifie τ_f modifie également Φ (équation 1).

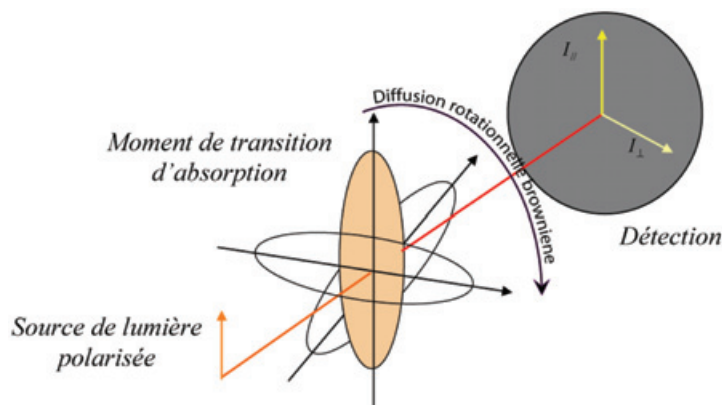


Figure 2 - Illustration de l'anisotropie de fluorescence.

Dans le cas d'une population de molécules excitées simultanément, la décroissance de la population de molécules fluorescentes s'exprime sous la forme :

$$I_F(t) = I_0 \sum_i A_i e^{-t/\tau_i} \quad (2)$$

Un fluorophore excité par une lumière polarisée absorbe préférentiellement les ondes dont le vecteur de polarisation est parallèle au moment de transition dipolaire d'absorption. Ainsi, lorsqu'une molécule fluorescente est soumise à une radiation polarisée, il s'effectue une photosélection ; la répartition des états excités est anisotrope et de ce fait, l'émission de fluorescence l'est également. Suite au mouvement brownien des molécules en solution, le système retourne progressivement vers un état isotrope (figure 2). Si l'on observe l'émission de fluorescence à travers un polariseur, il est possible de mesurer la quantité de molécules orientées suivant l'axe du polariseur. Une mesure de polarisation de fluorescence consiste à exciter une molécule par une lumière polarisée et à observer l'émission suivant les axes parallèle et perpendiculaire à la direction de polarisation de l'excitation. L'émission de fluorescence observée selon chacun de ces axes dépend, d'une part, de la cinétique de réorientation des molécules, et d'autre part, de la durée de vie de l'état fluorescent. Pour un angle d'observation parallèle à l'angle de polarisation de l'excitation, la contribution de l'émission des molécules excitées décroît selon leur réorientation, tandis que pour une observation perpendiculaire à l'angle d'excitation, cette contribution augmente. En polarisation parallèle, on voit les molécules disparaître ; en polarisation perpendiculaire, on les voit apparaître. Pour un angle particulier du polariseur, dit « angle magique », les contributions dues à la rotation s'annihilent et la décroissance de fluorescence n'est due qu'à la seule durée de vie de l'état excité. Expérimentalement, les mesures de

durée de vie de fluorescence sont effectuées en collectant les photons émis avec un polariseur placé à « l'angle magique » (54,73° par rapport à la polarisation de l'excitation).

Les propriétés de fluorescence d'une molécule dépendent étroitement de son microenvironnement. La durée de vie de fluorescence étant liée aux caractéristiques des niveaux électroniques de la molécule, toute interaction physique qui influera sur les transitions électroniques aura un effet : variation du pH, de la polarité du solvant ou d'interactions intermoléculaires. L'anisotropie va permettre de sonder la viscosité ou encore l'adsorption d'une sonde sur un matériau. Ainsi, la fluorescence résolue dans le temps est une technique de choix pour l'étude et la caractérisation d'homomorphes confinés dans des structures poreuses et pour comprendre les interactions entre molécules et hôtes.

Nous illustrons ici à travers trois exemples l'apport de la spectroscopie de fluorescence résolue dans le temps à l'étude des interactions entre colorants et matériaux et entre protéines et matériaux. La première partie traite des questions autour de l'orientation et des interactions entre ions et colorants dans différents matériaux de structure lamellaire de type argile. Ces questions sont importantes pour comprendre et caractériser de nouveaux pigments mais aussi des formulations anciennes de peinture. La seconde est dédiée à l'identification du devenir d'un colorant séquestré dans une matrice lamellaire lorsqu'il est remis en suspension dans l'eau. Cette question est cruciale pour des applications environnementales car les matériaux argileux sont considérés comme une solution pour dépolluer à moindre coût les rejets de l'industrie textile. Enfin, nous discuterons des interactions entre protéines et matériaux en nous focalisant sur les sites actifs des protéines.

Les interactions chromophores/matériaux

Effet du confinement sur la durée de vie de fluorescence

L'émission de fluorescence est extrêmement sensible à son environnement. Ainsi, l'adsorption et le confinement de molécules fluorescentes dans des matériaux vont pouvoir être directement caractérisés par une modification de la durée de la fluorescence. La tétracycline et l'oxytétracycline (figure 3) sont des antibiotiques polycycliques fluorescents. Leurs déclins de fluorescence sont complexes (figure 4) et leurs durées de vie moyennes pour une longueur d'onde d'émission de 504 nm sont estimées respectivement à 0,488 et 0,788 ns. Confinées dans des hydroxydes doubles lamellaires, ces durées de vie moyennes sont considérablement allongées : 2,40 et 2,16 ns respectivement [5]. De façon générale, l'allongement de la durée de vie moyenne d'un chromophore au sein d'un matériau est souvent reporté dans la littérature

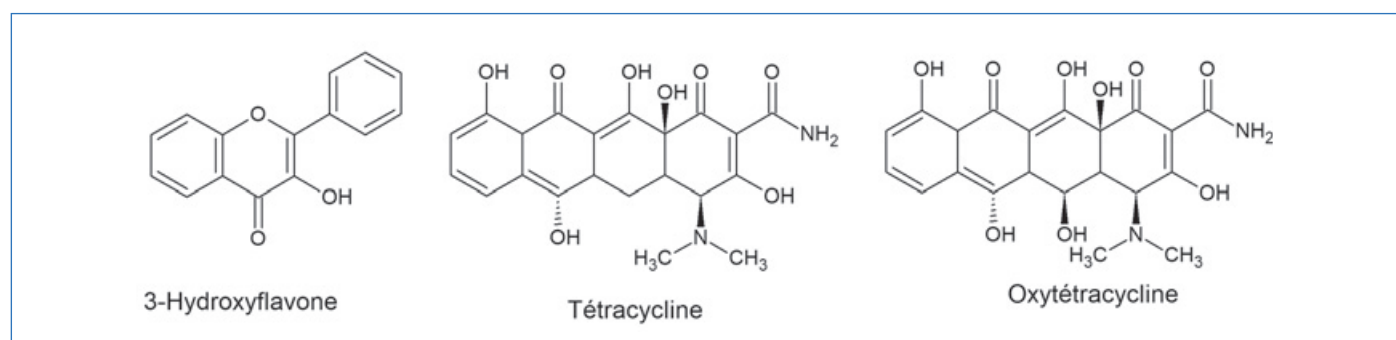


Figure 3 - Formules chimiques de la 3-hydroxyflavone, la tétracycline et l'oxytétracycline.

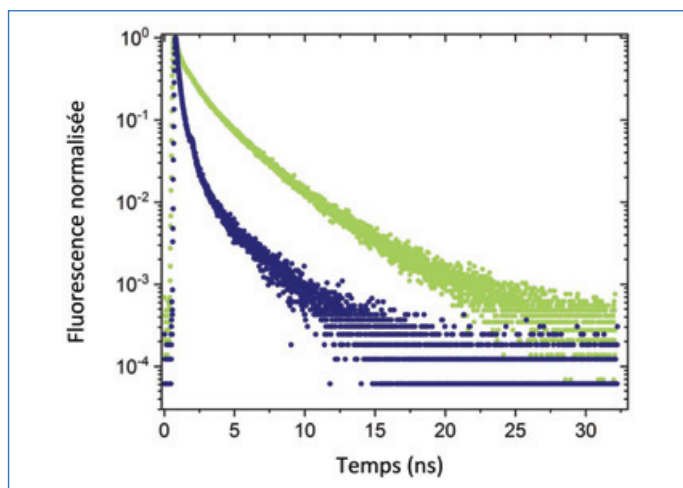


Figure 4 - Déclin de fluorescence de l'oxytétracycline libre en solution (points bleus) et confinée dans des hydroxydes doubles lamellaires (points verts).

comme une signature du confinement des fluorophores. Le cas de la 3-hydroxyflavone est particulièrement intéressant (figure 3) : dans l'éthanol, le déclin de fluorescence est décrit par une seule durée de vie de l'ordre de 0,3 ns ; confinée dans une zéolithe, deux composantes sont nécessaires pour l'analyse. Ces composantes de 4,4 et 1,8 ns représentent respectivement 90 et 10 % du déclin [6] ; elles sont associées à deux populations d'hydroxyflavone qui interagissent avec des sites différents du matériau.

Adsorption et confinement des rhodamines

Outre les informations obtenues sur les interactions colorants/matériaux, les mesures de durées de vie de fluorescence peuvent donner des indications sur l'orientation et l'état d'agrégation des colorants. Les colorants laser tels que les rhodamines (figure 5) sont extrêmement stables et ont été particulièrement étudiés. Parmi eux, la rhodamine 6G a une durée de vie unique, dans l'eau, de 3,95 ns. Confinée dans des films de laponite, cette durée de vie augmente jusqu'à 4,2 ns pour un faible taux d'intercalation (0,1 %). Avec l'augmentation de charge en rhodamine, la durée de vie décroît pour atteindre des

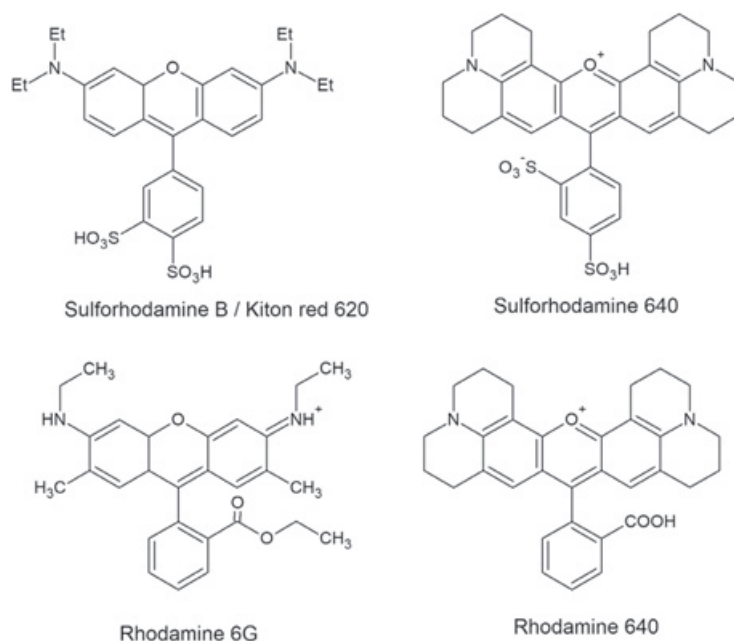


Figure 5 - Formules chimiques des rhodamines et sulforhodamines.

valeurs inférieures à 1 ns [7-8]. Cette réduction de durée de vie est attribuée à l'agrégation des molécules dans les espaces interlamellaires des films de laponite. En effet, l'agrégation des noyaux fluorone induit un transfert du processus de relaxation radiatif vers un processus non radiatif qui entraîne une réduction de la durée de vie de fluorescence. Ce phénomène est également observé dans le cas de la sulforhodamine B qui, dans l'eau, a une durée de vie plus courte (1,45 ns) que la sulforhodamine 640 (4,1 ns) du fait de son organisation sous forme de dimère [9].

Les matériaux 2D tels que l'oxyde de graphène et le nitrure de bore interagissent avec les colorants laser, comme par exemple la sulforhodamine 640, en induisant une extinction de fluorescence [10]. La durée de vie de fluorescence de ce colorant en présence d'oxyde de graphène est de 4,1 ns, identique à celle de sa solution. La mesure du temps de corrélation par anisotropie de fluorescence résolue en temps, qui est une mesure de la mobilité de l'émetteur, donne une valeur de 182 ps, identique à celle obtenue pour une solution du colorant. Ces résultats permettent de penser que dans la solution colorant-oxyde de graphène, la fluorescence observée n'est due qu'aux seules molécules libres en solution. Les molécules de chromophores qui sont adsorbées ont leur émission totalement éteinte ; cela est probablement dû à un empilement π . Le cas du nitrure de bore permet de mieux illustrer cette notion. En effet, le déclin de fluorescence de la sulforhodamine 640 mis en contact avec des feuillettes de nitrure de bore nécessite une analyse en trois composantes. La première, de 3,9 ns, est couplée avec un temps de corrélation court de 207 ps. Elle est attribuée aux molécules libres en solution et représente 10 % de la fluorescence globale. Les deux composantes de durée de vie plus courte, 1,37 et 0,4 ns, représentent 90 % de la fluorescence. Elles sont associées à un temps de corrélation beaucoup plus long de 80 ns et peuvent donc être attribuées à une population adsorbée sur le matériau.

Adsorption et confinement de l'acide carminique

Les colorants qui présentent plusieurs états de protonation peuvent avoir des propriétés photophysiques très différentes en fonction du pH ou encore de la complexation de cations métalliques. Parmi eux, l'acide carminique (figure 6) est un triacide communément utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme colorant rouge, ou encore comme constituant de peinture. Pour cette dernière utilisation, l'une des problématiques est la sensibilité du colorant à la lumière, mais aussi au changement de pH. Le confinement dans des matrices argileuses est une solution simple pour stabiliser le colorant en fixant sa couleur et éviter sa photodégradation. En tant que composé anionique, l'acide carminique ne va pas s'intercaler par un échange simple ; il va se complexer avec différents cations présents dans la matrice argileuse. Ainsi, chaque type de complexe va avoir des propriétés de durée de vie

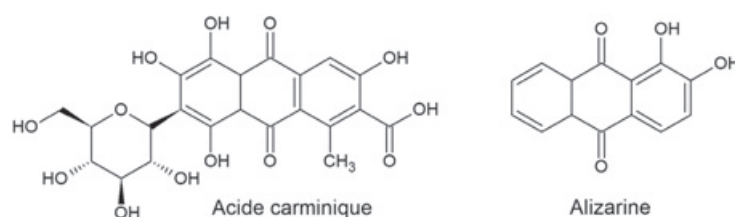


Figure 6 - Formules chimiques de l'acide carminique et l'alizarine.

de fluorescence propres. En solution, la fluorescence de l'acide carminique se décompose en trois durées de vie : 0,09 ns, 0,46 ns et 1,33 ns, avec une durée de vie moyenne de 0,2 ns. Lorsqu'il est intercalé dans de la montmorillonite, cette durée de vie moyenne augmente à 1,62 ns, 0,34 ns, et 0,72 ns si l'argile est échangée avec du calcium, de l'étain ou de l'aluminium [11]. Une étude plus détaillée a montré que le pH (acide ou neutre) va aussi jouer un rôle sur le type d'interaction entre l'acide carminique et l'aluminium. Ainsi, à pH acide, l'acide carminique interagit avec l'aluminium libre, alors qu'à pH neutre l'interaction se fait préférentiellement avec les atomes d'aluminium présents sur les bords des feuillettes. L'impact sur les propriétés photophysiques de l'acide carminique est largement visible puisque, si son environnement est principalement le solvant, sa durée de vie est courte, alors que s'il est entouré de matériaux, sa durée de vie moyenne s'allonge à 1,52 ns.

Un second exemple est le cas des argiles à pilier dans lesquelles ont été adsorbés l'acide carminique et l'alizarine. Il a été montré que les cations d'oxydes métalliques utilisés dans l'architecture d'argiles dites « à pilier » mais également le degré de protonation de l'acide carminique ont un impact sur les propriétés photophysiques. Pour le titane, il a été montré qu'à pH 5, les fonctions carboxylate de l'acide carminique vont créer des interactions électrostatiques. Il résulte de ces interactions une durée de vie de fluorescence moyenne de 0,945 ns avec une composante longue de 2,2 ns qui représente 25 % du déclin. À pH 2,5, lorsque le colorant est totalement protoné, les interactions vont se faire par le site anthraquinone riche en électrons π . Dans ce cas, la durée de vie moyenne est plus courte (0,47 ns) ; ceci est dû à une diminution de la composante longue qui passe à 1,72 ns et qui représente moins de 10 % de l'émission totale de fluorescence [12].

L'analyse de durée de vie de fluorescence peut aussi être une méthode simple pour vérifier si, lors de la mise en solution du matériau chargé, le colorant reste séquestré. Elle permet ainsi de caractériser de nouveaux pigments. Par exemple, l'acide carminique a été confiné dans des matrices de montmorillonite modifiées par des polymères. L'allongement de la durée de vie a permis dans ce cas de confirmer que le colorant était bien séquestré dans la matrice. Une mesure complémentaire d'anisotropie de fluorescence a également permis de démontrer cela. En effet, le temps de corrélation de l'acide carminique en solution a été mesuré à 0,3 ns, alors qu'il est supérieur à 50 ns quand il est séquestré dans l'argile [13].

Il est intéressant de séquestrer l'acide carminique ou l'alizarine dans des matériaux lamellaires pour plusieurs raisons. Ces colorants sont photosensibles et de ce fait, blanchissent avec le temps. Cela est aussi le cas pour un certain nombre de pigments rouges. Ainsi, les études présentées précédemment peuvent trouver des applications dans la formulation de pigments ou la compréhension de pigments utilisés dans des peintures anciennes. La technique de fluorescence résolue dans le temps vient compléter le large panel de caractérisations plus classiques dans le domaine telles que la diffraction des rayons X ou la résonance magnétique nucléaire. Il est évident que tous les composés lamellaires n'auront pas le même effet sur la stabilité des colorants puisque le type d'interaction va être le principal paramètre. Outre l'amélioration de leur stabilité, l'acide carminique ou l'alizarine sont aussi utilisés dans l'industrie textile. Des pays comme l'Inde, confrontés à ce type de pollution, développent une activité visant à utiliser des

matériaux lamellaires naturels comme séquestrant dans des procédés de dépollution, l'intérêt étant leur faible coût et leur abondance.

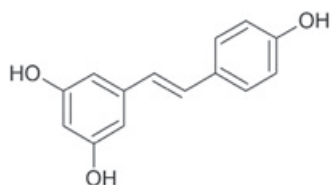
Devenir des colorants adsorbés

Les argiles ont été largement étudiées pour la séquestration des colorants dans le cadre d'applications dans le domaine de l'environnement. Afin d'optimiser l'adsorption des colorants, les argiles sont généralement modifiées [14-16]. Pour ce type d'étude, la fluorescence résolue dans le temps peut apporter un certain nombre de réponses. La première porte sur la modification de durée de vie induite par la séquestration du colorant. Par exemple, la fluorescéine, qui a une durée de vie de fluorescence unique (3,82 ns) en solution dans l'eau, devient plus complexe puisque le déclin requiert trois composantes (3,71 ns, 0,57 ns et 0,09 ns) quand elle est séquestrée dans une argile échangée avec un liquide ionique. En revanche, si l'argile est échangée avec du lithium, la durée de vie de fluorescence de la fluorescéine est similaire à celle en solution. L'une des interprétations est qu'en mettant l'argile contenant les colorants en suspension dans l'eau, ces derniers seraient relargués dans la solution [17]. Une étude similaire portant sur trois colorants (kiton red 620, sulforhodamine 640 et rhodamine 640) a été effectuée sur deux argiles (montmorillonite et saponite) échangées avec du sodium et du bromure de cétrimonium (CTAB). Dans l'eau, les trois colorants ont une durée de vie unique de 1,85 ns, 4 ns et 4,1 ns respectivement. Adsorbés aux matériaux, l'émission de fluorescence est plus complexe ; les déclins sont composés de trois durées de vie. Toutefois, il a été montré que dans la plupart des cas, une composante identique à la durée de vie en solution et très majoritaire est présente : ceci laisse penser que le colorant est majoritairement relargué dans l'eau. Dans cette étude, le cas du kiton red est le plus intéressant. La durée de vie de ce colorant est plus courte que celle de la sulforhodamine ; ceci est dû à la formation d'un dimère en solution. Après adsorption dans l'argile, une composante de l'ordre de 4 ns est observée, ce qui suggère que le kiton red est relargué dans l'eau sous forme de monomère [9]. Les études sur le devenir des colorants adsorbés dans les argiles sont encore rares. Toutefois, les résultats montrant que les colorants peuvent être relargués posent des questions sur l'utilisation même des matériaux argileux comme agent séquestrant.

Caractérisation des interactions protéines/matériaux

Comme nous l'avons mentionné en introduction, les techniques de fluorescence sont largement utilisées pour la caractérisation de processus biologiques impliquant notamment des protéines. Ces techniques sont également des méthodes de choix pour caractériser des interactions de type protéines/matériaux. Les protéines possèdent une fluorescence intrinsèque dès lors qu'elles contiennent des acides aminés tryptophanes (Trp). Ces derniers ont un processus de relaxation complexe ; une analyse des déclins de fluorescence avec trois à quatre composantes est généralement nécessaire. Ces durées de vie sont extrêmement sensibles à la modification de l'environnement de l'émetteur, comme par exemple dans le cas d'une modification, même minime, de la structure de la protéine, voire d'un sous-domaine. Une mesure simple de décalage de la bande de Stocke permet de faire la différence entre une protéine dite « molle », comme l'albumine de sérum

bovin, et une protéine dite « dure », comme le lysozyme [18]. Par exemple, le spectre d'émission du lysozyme adsorbé sur de la montmorillonite reste sensiblement identique à celui de sa solution, alors que pour l'albumine, il est décalé vers des longueurs d'onde plus courtes [19]. Ce comportement est attribué à une modification de la structure de la protéine. Il est associé à un changement de la durée moyenne de fluorescence qui passe de 5,8 ns dans l'eau à 3,7 ns en présence de montmorillonite [20]. La durée de vie de fluorescence permet aussi de comprendre des processus d'interaction entre ligands et protéines lors du processus d'adsorption. Par exemple, le



Resvératrol

Figure 7 - Formule chimique du resvératrol.

resvératrol (figure 7), un polyphénol communément présent dans le vin, est un ligand qui vient se loger dans la poche de l'albumine. L'interaction entre le polyphénol et le tryptophane en position 212 (trp212) de l'albumine de sérum bovin (BSA) se traduit par un phénomène de transfert de fluorescence. L'analyse par durée de vie

de fluorescence a permis de montrer que le processus d'interaction entre la BSA et le resvératrol était plus rapide que l'adsorption de la protéine sur l'argile [20].

Le lysozyme est une enzyme connue pour garder sa structure et son activité une fois adsorbée sur un matériau. Il est intéressant de noter que pour cette protéine, 92 % de sa fluorescence provient de deux tryptophanes impliqués dans la structure du site enzymatique. Il a été montré que la durée de vie de fluorescence de la protéine était légèrement modifiée après adsorption sur des hydroxydes doubles lamellaires ; ceci s'accompagne également d'une petite perte d'activité antibactérienne. Ainsi, la protéine subit une petite modification de structure lors de son adsorption [21]. Cette modification structurale peut être également caractérisée par anisotropie de fluorescence. L'analyse de la dépolarisation de la fluorescence du lysozyme en solution requiert deux temps de corrélation (figure 8). Le premier, de 4 ns, peut être associé au mouvement global de la protéine, celui de 0,15 ns, au mouvement local des tryptophanes sur la chaîne peptidique. En présence d'hydroxydes doubles lamellaires, la composante longue est estimée à plus de 40 ns ; ceci confirme bien le processus d'adsorption de la protéine. En revanche, la composante courte peut rester identique si la chaîne contenant le tryptophane n'est pas bloquée, ou disparaître dans le cas inverse. Ainsi, en couplant l'étude d'anisotropie avec des techniques de diffusion des rayons X, l'orientation du lysozyme dans différents matériaux lamellaires (argile et hydroxyde double lamellaire) a pu être élucidée [22]. L'intérêt d'avoir une information sur la localisation et l'orientation du lysozyme est de pouvoir interpréter les modifications d'activité antibactérienne souvent observées. En effet, cette dernière peut avoir comme origine une modification significative de la structure ou de l'inaccessibilité du site enzymatique.

Les mesures de fluorescence dynamique réalisées en mode confocal permettent des études d'adsorption de protéine sur des surfaces ou au sein de matériaux. La configuration confocale permet une localisation précise du volume excité/observé de l'ordre du micron. Ces mesures nécessitent le marquage des protéines par un fluorophore [23]. La technique de spectroscopie de fluorescence en mode confocal a permis de résoudre une question fondamentale dans le domaine de la détection des protéines par la technique du nanopore unique.

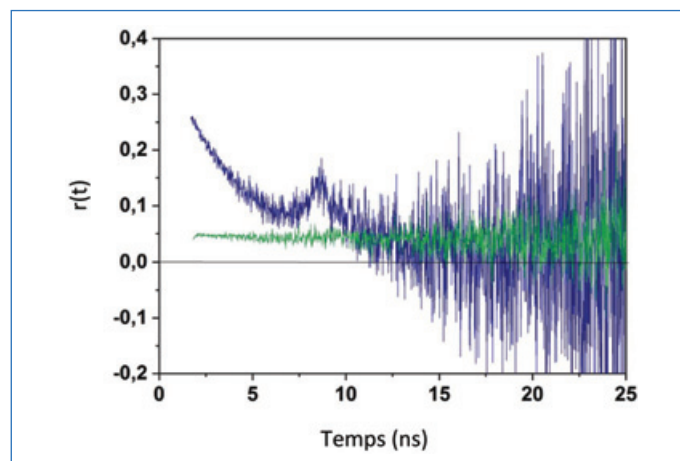


Figure 8 - Fonction d'anisotropie de fluorescence de lysozyme libre en solution dans l'eau (courbe bleue) et adsorbée sur des hydroxydes doubles lamellaires (courbe verte).

Cette dernière méthode, basée sur le principe du compteur Coulter, consiste à enregistrer les fluctuations de courants induits par le passage d'une protéine (ou autre macromolécule) à travers un nanopore percé dans un film mince de nitrure de silicium [24]. Dans la littérature, plusieurs groupes ont reporté qu'il existait un biais entre les prédictions théoriques sur le calcul du temps de résidence des protéines dans le nanopore et le taux de capture mesuré expérimentalement. Il a pu être démontré que ce biais expérimental était dû aux interactions entre protéines et matériaux [25]. En effet, il a été mis en évidence une corrélation entre l'affinité des protéines et la surface de nitrure de silicium traitée avec une solution piranha et la fréquence des fluctuations de courant observée expérimentalement.

La fluorescence intrinsèque des protéines due aux tryptophanes est utile comme sonde locale de la modification de l'environnement ou encore de la mobilité des chaînes. Toutefois, afin de pouvoir rendre compte le plus parfaitement possible de la mobilité de la protéine, il est préférable que le fluorophore soit immobilisé au sein de celle-ci. Dans cette situation, l'anisotropie de fluorescence se limite à un seul temps de corrélation. Ceci peut être réalisé en utilisant le complexe avidine-biotine ; le fluorophore est attaché à la biotine avec un contrôle du nombre d'atomes qui les relie [23]. L'utilisation de ce complexe pour des études réalisées en mode confocal permet l'enregistrement de cinétiques d'adsorption. Ces mesures peuvent être réalisées en tous points d'une membrane poreuse, en surface comme à l'intérieur du matériau. Les enregistrements réalisés dans la solution, au voisinage immédiat de la membrane, permettent de mettre en évidence la zone de déplétion qui se forme au cours du processus d'adsorption. Les mesures de durée de vie peuvent rendre compte des interactions entre protéines et matériaux, et les mesures d'anisotropie, de la mobilité au sein ou au voisinage du matériau [26]. La méthode de spectroscopie de fluorescence en mode confocal permet également d'avoir accès à une mesure rapide et précise de la concentration interfaciale [27]. Il existe de nombreux champs d'application qui requièrent de caractériser la cinétique d'adsorption des protéines sur des surfaces. Par exemple, les revêtements anti-bio-adhérents sont communément utilisés pour consommables de laboratoire tels que les plaques à puits, les tubes ou encore les membranes de filtration quelle que soit l'échelle. Ainsi, le suivi cinétique permet de caractériser les performances des revêtements [28-29]. À l'inverse, il existe des applications qui visent

à optimiser le greffage de protéines sur des surfaces. Cela est par exemple le cas pour la fixation de protéines pour des biocapteurs, ou encore pour obtenir des matériaux catalytiques par enzymes supportées. L'accès à des mesures quantitatives permet de connaître les concentrations interfaciales de protéines, ce qui est indispensable pour l'optimisation des procédés de fabrication ou l'étalonnage des biocapteurs.

Et demain ?

En résumé, les techniques de fluorescence résolue dans le temps sont une véritable boîte à outils performante pour la caractérisation des interactions colorants/matériaux. Elles permettent à la fois d'obtenir des informations sur la localisation et l'orientation des molécules dans le matériau. Dans ce domaine, un sujet particulièrement intéressant serait de corrélérer les propriétés photophysiques et celles de relaxométrie afin de comprendre l'impact de la complexation des colorants sur leur couleur et leur stabilité. Pour les interactions protéines/matériaux, la fluorescence résolue dans le temps est aussi un outil puissant dès lors que les tryptophanes peuvent être utilisés comme sonde locale afin de résoudre les questions en lien avec les relations structure/propriétés. Enfin, les études effectuées en mode confocal permettent de réaliser le suivi des cinétiques d'adsorption à la fois sur la surface mais aussi dans la solution proche de l'interface.

[1] Valeur B., Berberan-Santos M.N., *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, **2012**.

[2] Biancalana M., Koide S., Molecular mechanism of thioflavin-T binding to amyloid fibrils, *Biochim. Biophys. Acta*, **2010**, 1804, p. 1405.

[3] Piston D.W., Kremers G.-J., Fluorescent protein FRET: the good, the bad and the ugly, *Trends Biochem. Sci.*, **2007**, 32, p. 407.

[4] Hess S.T., Huang S., Heikal A.A., Webb W.W., Biological and chemical applications of fluorescence correlation spectroscopy: a review, *Biochemistry*, **2002**, 41, p. 697.

[5] Bouaziz Z., Soussan L., Janot J.-M., Jaber M., Ben Haj Amara A., Balme S., Dual role of layered double hydroxide nanocomposites on antibacterial activity and degradation of tetracycline and oxytetracycline, *Chemosphere*, **2018**, 206, p. 175.

[6] Doussineau T., Smāiħi M., Balme S., Janot J.-M., Fluorescent hydroxyflavone-zeolite nanoparticles: ship-in-a-bottle synthesis and photophysical properties, *ChemPhysChem*, **2006**, 7, p. 583.

[7] Martínez V. *et al.*, Characterization of rhodamine 6G aggregates intercalated in solid thin films of laponite clay. 1. Absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 20030.

[8] Martínez V., López Arbeloa F., Bañuelos Prieto J., López Arbeloa I., Characterization of rhodamine 6G aggregates intercalated in solid thin films of laponite clay. 2. Fluorescence spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, p. 7443.

[9] Tangaraj V., Janot J.-M., Jaber M., Bechelany M., Balme S., Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant, *Chemosphere*, **2017**, 184, p. 1355

[10] Thangaraj V. *et al.*, Fluorescence quenching of sulforhodamine dye over graphene oxide and boron nitride nanosheets, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 2016, p. 2125.

[11] Fournier F., de Viguerie L., Balme S., Janot J.-M., Walter P., Jaber M., Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid, *Appl. Clay Sci.*, **2016**, 130, p. 12.

[12] Trigueiro P. *et al.*, When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: stability or fading upon exposure to light?, *Dyes and Pigments*, **2018**, 159, p. 384.

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

[14] Espantaleón A.G., Nieto J.A., Fernández M., Marsal A., Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters, *Appl. Clay Sci.*, **2003**, 24, p. 105.

[15] Kausar A. *et al.*, Dyes adsorption using clay and modified clay: a review, *J. Mol. Liq.*, **2018**, 256, p. 395.

[16] Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2014**, 209, p. 172.

[17] Belbel A. *et al.*, Preparation and characterization of homoionic montmorillonite modified with ionic liquid: application in dye adsorption, *Colloids Surf. A*, **2018**, 558, p. 219.

[18] Coglitore D., Janot J.-M., Balme S., Protein at liquid solid interfaces: toward a new paradigm to change the approach to design hybrid protein/solid-state materials, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 270, p. 278.

[19] Lepoitevin M. *et al.*, BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: influence of the interlayer cation, *Appl. Clay Sci.*, **2014**, 95, p. 396.

[20] Trigueiro P. *et al.*, Going through the wine fining: intimate dialogue between organics and clays, *Colloids Surf. B*, **2018**, 166, p. 79.

[21] Bouaziz Z. *et al.*, Structure and antibacterial activity relationships of native and amyloid fibril lysozyme loaded on layered double hydroxide, *Colloids Surf. B*, **2017**, 157, p. 10.

[22] Balme S. *et al.*, Structure, orientation and stability of lysozyme confined in layered materials, *Soft Matter*, **2013**, 9, p. 3188.

[23] Balme S., Janot J.-M., Déjardin P., Seta P., Highly efficient fluorescent label unquenched by protein interaction to probe the avidin rotational motion, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2006**, 184, p. 204.

[24] Lepoitevin M., Ma T., Bechelany M., Janot J.-M., Balme S., Functionalization of single solid state nanopores to mimic biological ion channels: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 250, p. 195.

[25] Balme S. *et al.*, Influence of adsorption on proteins and amyloid detection by silicon nitride nanopore, *Langmuir*, **2016**, 32, p. 8916.

[26] Balme S., Janot J.-M., Déjardin P., Vasina E.N., Seta P., Potentialities of confocal fluorescence for investigating protein adsorption on mica and in ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.*, **2006**, 284, p. 198.

[27] Sodzel D. *et al.*, Continuous sensing of hydrogen peroxide and glucose via quenching of the UV and visible luminescence of ZnO nanoparticles, *Microchim. Acta*, **2015**, 182, p. 1819.

[28] Ferez L. *et al.*, Interface of covalently bonded phospholipids with a phosphorylcholine head: characterization, protein nonadsorption, and further functionalization, *Langmuir*, **2011**, 27, p. 11536.

[29] Tauk L., Thami T., Ferez L., Kocer A., Janot J.-M., Déjardin P., Thin phosphatidylcholine films as background surfaces with further possibilities of functionalization for biomedical applications, *Colloids Surf. B*, **2013**, 101, p. 189.

Jean-Marc JANOT, chargé de recherche au CNRS, et **Sébastien BALME**, maître de conférences à l'Université de Montpellier, Équipe Interfaces bio-inspirées, Institut européen des membranes, UMR 5635, Université de Montpellier-ENSCM-CNRS.

*Courriels : jmjanot@univ-montp2.fr ; sebastien.balme@umontpellier.fr

L'origine des couleurs dans les premières photographies couleur d'Edmond Becquerel

Résumé L'image photochromatique produite par Edmond Becquerel en 1848 constitue la première photographie couleur. Depuis lors, l'origine des couleurs de ces images n'a cessé d'interroger photographes et chercheurs et a été sujet à controverse, les scientifiques du XIX^e siècle s'opposant sur sa nature pigmentaire ou interférentielle. Peu d'études expérimentales ont essayé de trancher la question. Une hypothèse plasmonique, s'appuyant sur les résultats d'expériences de spectroscopie et de microscopie électronique, est proposée dans cet article pour expliquer l'origine des couleurs de ces images photochromatiques.

Mots-clés Photographie couleur, image photochromatique, Edmond Becquerel, microscopie électronique, plasmons.

Abstract **The origin of the colours in the Edmond Becquerel's first colour photographs**

The photochromatic image produced by Edmond Becquerel in 1848 constitutes the first color photograph ever produced. Since then, the origin of the colours of these images never ceased to question photographers and researchers. While the controversy focused on a pigmentary or interferential origin as early as the 19th century, few experimental studies have tried to resolve the issue. A plasmonic hypothesis to explain the origin of the colours of photochromatic images based on the results of spectroscopy and electron microscopy experiments is presented in this paper.

Keywords Colour photography, photochromatic image, Edmond Becquerel, electron microscopy, plasmons.

En 1848, Edmond Becquerel réussit à fixer, sur une couche sensible composée de *sous-chlorure d'argent*, les couleurs du spectre solaire décomposé par un prisme ; cette découverte conduira à la production des premières photographies couleur. Pour expliquer l'origine de ces couleurs, deux camps se sont opposés : les partisans d'une hypothèse pigmentaire et ceux d'une hypothèse interférentielle. Pour mieux appréhender la nature de ces colorations, le procédé Becquerel a été répliqué en laboratoire et des échantillons ont été réalisés. Les propriétés optiques des couches sensibles et colorées ont été caractérisées en spectroscopie UV-visible et mises en relation avec leurs compositions chimiques et leurs morphologies, de l'échelle micro- à nanométrique, ont été étudiées en microscopie électronique. La grande sensibilité des échantillons aux faisceaux photoniques (UV-visible et rayons X) et électroniques a imposé un développement méthodologique afin de comprendre et de limiter les effets de sonde. Les résultats de cette caractérisation permettent de réfuter l'origine interférentielle des couleurs, hypothèse qui prévaut dans la littérature depuis la fin du XIX^e siècle. Les couches sensibles et colorées sont constituées de grains de chlorure d'argent micrométriques décorés de nanoparticules d'argent qui sont responsables de l'absorption dans le visible par résonance de plasmons⁽¹⁾ de surface. Ceci conduit à proposer une origine plasmonique des couleurs.

Les premières photographies couleur

Les premiers procédés photographiques, dans les années 1830, sont incapables de restituer la couleur, et pour de nombreux scientifiques comme François Arago : « *Ce problème sera résolu le jour où l'on aura découvert une seule et même substance que les rayons rouges coloreront en rouge, les rayons bleus en bleu etc.* » [1]. Les recherches s'attachent donc à identifier une substance caméléon capable d'enregistrer et de restituer toutes les longueurs d'ondes de la lumière. La *lunea cornea*

(aujourd'hui chlorure d'argent) suscite alors de grands espoirs. S'il est connu que celle-ci noircit au Soleil – propriété qui sera mise à profit pour réaliser des tirages photographiques monochromes sur papier –, Johann Thomas Seebeck observe qu'un papier imprégné de chlorure d'argent prend une teinte particulière selon la couleur de la lumière à laquelle il est exposé [2]. Ainsi, il vire au bleu sous une lumière bleue, parfois au jaune sous une lumière jaune et au rose exposé à la lumière rouge. Le chlorure d'argent pourrait donc jouer ce rôle de substance caméléon conservant la couleur de la lumière à laquelle elle est exposée ! C'est l'avis de John Herschel qui écrit à propos du chlorure d'argent : « *Another and highly important practical conclusion which seems to be pointed to by this experiment, is the possible future production of naturally coloured photographic images* » [3].

Dans le cadre de ses recherches sur la lumière, Edmond Becquerel, alors aide naturaliste au Muséum, travaille dans cette direction et élabore un procédé. La première étape consiste à photosensibiliser une plaque d'argent. Il essaye plusieurs méthodes, soit par exposition à des vapeurs de chlore, soit par immersion dans une solution de chlorure de cuivre ou par électrochimie. Une couche sensible se forme de ce que l'on nomme alors « sous-chlorure d'argent ». Cette plaque sensible est exposée derrière un prisme qui diffracte la lumière solaire. Becquerel relate qu'après l'exposition, il « *aperçut comme un souvenir du spectre fixé sur la lame et dont les nuances correspondaient exactement aux parties lumineuses de même couleur du spectre solaire ; la place où le rouge avait frappé était rouge pâle, le jaune était jaune, le bleu, bleu, etc.* » [4]. Ces résultats sont transmis à l'Académie des sciences le 28 janvier 1848 [5]. Il dénomme « *images photochromatiques* » les photographies en couleur obtenues par ce procédé. Malgré tous les espoirs suscités par le procédé de Becquerel et les efforts de Niépce de Saint-Victor pour l'améliorer, les temps d'exposition sont trop longs (quelques heures) et les images s'effacent à la lumière.

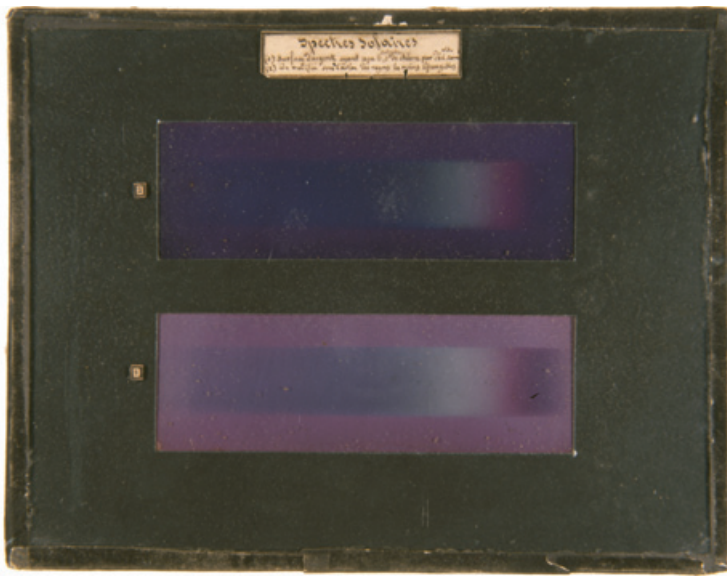


Figure 1 - Edmond Becquerel, *Spectres solaires*, 1848, images photochromatiques, musée Nicéphore Niépce, Chalon-sur-Saône. Ces deux reproductions de spectres solaires ont été obtenues sur deux plaques sensibles préparées par électrochimie : celle du haut n'a pas subi d'étape de pré-exposition aux rayons infrarouges, contrairement à celle du bas comme décrit dans le cartouche.

Becquerel délaisse les recherches sur ce sujet en 1854. Il nous reste aujourd'hui, malgré tout, des images du spectre solaire de Becquerel (figure 1) et des clichés de Niépce de Saint-Victor, conservés à l'abri de la lumière, dans les collections du Conservatoire national des arts et métiers, du musée Nicéphore Niépce et du Muséum national d'Histoire naturelle. Les couleurs ont perduré après plus de cent cinquante ans.

La question de l'origine des couleurs

Cependant, l'origine des couleurs de ces images photochromatiques n'a cessé d'intriguer les scientifiques. Edmond Becquerel reste d'abord circonspect : « *Maintenant, comment doit-on expliquer ce fait, vraiment étonnant, d'une impression photographique du spectre solaire avec des couleurs qui rappellent les siennes ? Je l'ignore...* » [6]. Deux hypothèses s'opposent alors : celle d'une origine pigmentaire contre celle d'une origine interférentielle des couleurs.

E. Becquerel, puis son fils Henri, penchent pour une origine pigmentaire avec Abney [7]. Les colorations que ce dernier produit selon un principe similaire dans une couche de collodion sont visibles aussi bien en lumière réfléchie qu'en lumière transmise, plaidant ainsi en faveur de l'origine pigmentaire. Les physiciens Rayleigh et Zenker suggèrent une origine

interférentielle [8]. Dans son ouvrage *Lerhrbuch der photochromie, Photographie in natürlichen Farbe* de 1868 [9], Zenker suppose que lors de la prise de vue, la lumière est réfléchie par la couche d'argent sous-jacente ; il se crée alors une onde stationnaire quand l'onde réfléchie interfère avec l'onde incidente. Ces ondes stationnaires provoquent la formation de lames minces d'argent métallique espacées de la moitié de la longueur d'onde. On trouve ici clairement formulée l'idée même de la photographie couleur interférentielle qui sera développée par Lippmann en 1891. Pour Wiener [10], l'hypothèse interférentielle ne suffit pas à expliquer l'origine des couleurs dans les images photochromatiques : il s'agit d'une combinaison entre interférences et formation de pigments. La question n'ayant pas été réexaminée à l'aube du XXI^e siècle, une recherche a été conduite au Centre de recherche sur la conservation [11-12].

La réplique des images et leur analyse

Le procédé a d'abord été répliqué en suivant les indications de Becquerel afin d'obtenir des échantillons de diverses couleurs qui ont été caractérisés optiquement, chimiquement et morphologiquement. L'objectif était d'appréhender d'éventuelles variations de compositions élémentaires, d'espèces chimiques ou de structures fines qui puissent expliquer les couleurs. La difficulté majeure réside dans la grande sensibilité de ces images aux photons (UV-visible et X), ainsi qu'aux électrons qui peuvent conduire à des modifications de structure ou de composition en cours d'analyse. Une étude préalable approfondie des effets de sonde fut nécessaire pour parvenir à s'affranchir de ces effets. La morphologie, c'est-à-dire l'organisation relative des matériaux formant l'image (argent et chlorure d'argent) au sein des couches, a été caractérisée en vue plane et sur des coupes par microscopie électronique (figure 2) associée à des spectroscopies électronique et de rayons X. L'absence de périodicité dans la morphologie des couches colorées, étudiées en vue plane et en coupe transversale (figure 2), ainsi que l'absorption dans le visible caractéristique de la longueur d'onde d'exposition ont permis d'infirmer l'hypothèse interférentielle.

Il restait alors à vérifier l'hypothèse pigmentaire formulée par Abney et Carey Lea [13] où un composé, appelé photochlorure d'argent, aurait la propriété de changer de degré d'oxydation, et ainsi de couleur, lors de l'exposition à un rayonnement visible ; ce changement serait dépendant de la longueur d'onde d'exposition [14]. Cependant, nous avons montré que les espèces chimiques restent identiques quelles que soient les couleurs.

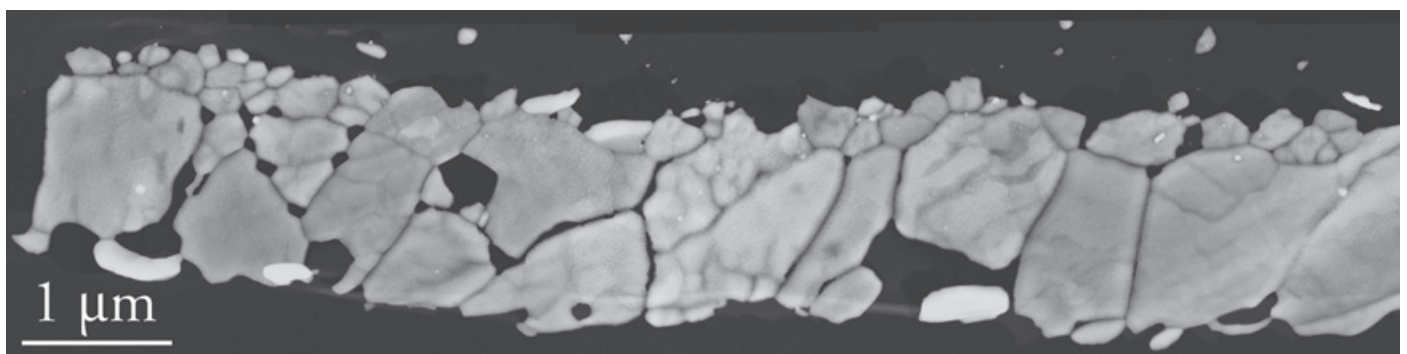


Figure 2 - Vue en coupe transversale en STEM-HAADF de la couche de sous-chlorure d'argent d'un échantillon bleu (JEOL 2100FEG, 200 kV, STEM-HAADF, taille de sonde 0,2 nm, diaphragme 50 μm ; série d'images à 50 k raboutées).

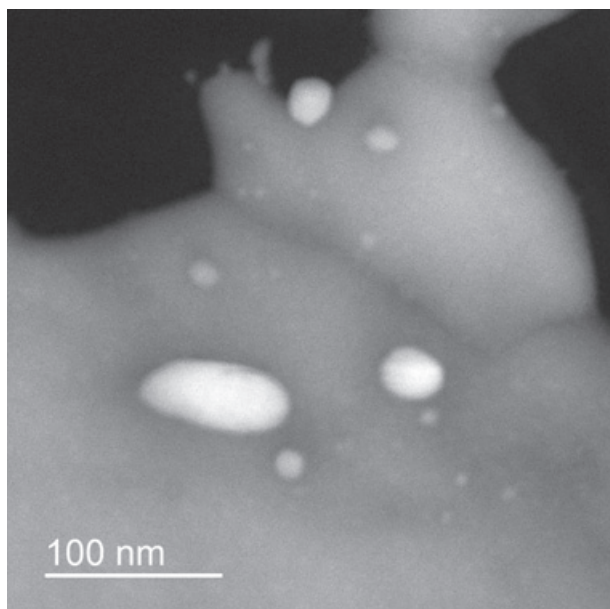


Figure 3 - Détail d'un échantillon bleu en coupe transversale en STEM-HAADF. Les nanoparticules d'argent apparaissent en blanc sur cette image présentant un contraste chimique (JEOL 2100FEG, 200 kV, STEM-HAADF, taille de sonde 0,2 nm, diaphragme 50 μm).

L'hypothèse plasmonique

Ayant écarté les deux hypothèses formulées au XIX^e siècle, il restait à évaluer le rôle des nanoparticules d'argent décelées dans les couches sensibles. Ces nanoparticules de 15 à 150 nm de diamètre pourraient être responsables des couleurs en absorbant sélectivement certaines gammes de longueur d'onde (figure 3). Cette hypothèse a été formulée une première fois en 1910 [15], peu de temps après la publication de la théorie de Gustav Mie (1868-1957) [16]. Les cortèges de nanoparticules d'échantillons sensibles et colorés ont été observés en microscopie électronique en transmission (TEM, « transmission electron microscopy »). L'étude statistique en microscopie électronique en transmission à balayage-imageur en champ sombre avec détecteur annulaire à grand angle (STEM-HAADF, « scanning transmission electron microscopy-high-angle annular dark-field ») montre que les cortèges de nanoparticules d'argent sont caractéristiques des couleurs des échantillons ; l'exposition à une lumière colorée agirait donc sur les nanoparticules en modifiant leur nombre, leur localisation et leurs distributions de taille et de forme. Par exemple, nous avons vu qu'un échantillon bleu présentait un grand nombre de petites nanoparticules (< 30 nm) incluses dans les grains d'AgCl. Les propriétés plasmoniques des nanoparticules ont été explorées en utilisant la spectroscopie de perte d'énergie des électrons en pertes proches mise en œuvre dans un microscope électronique en transmission (TEM) [17], qui permet de cartographier les plasmons d'une nanoparticule dans son environnement [18]. Pour chaque type de nanoparticule, il a été possible d'étudier la diversité des modes de résonance existants qui couvrent une grande partie de la gamme du visible.

Ces travaux ont permis d'expliquer certains aspects de la coloration des images photochromatiques dans le cadre de l'hypothèse plasmonique et d'écarter les hypothèses interférentielle et pigmentaire. Cette origine de la couleur explique la difficulté à fixer les couleurs de façon stable à la lumière et les échecs rencontrés par Becquerel puis Niépce de Saint-Victor pour éviter que ces images ne disparaissent au cours

de leur exposition. Il faudra une approche pragmatique s'appuyant aussi bien sur les lois de la physique et de la chimie que sur celles de la physiologie pour enfin disposer de procédés de photographie couleur qui répondent aux aspirations du public avec les plaques autochromes, mais ce sera seulement cinquante ans plus tard.

Cette recherche a pu être conduite grâce aux soutiens (par ordre chronologique) du programme Convergence de Sorbonne Universités, de l'Université Paris Sciences et Lettres via le programme doctoral SACRe (Sciences, Art, Création, Recherche), de l'Observatoire des Patrimoines de Sorbonne Universités dans le cadre d'un programme collaboratif pour la microscopie électronique en transmission avec N. Menguy de l'IMPIC, et du réseau METSA du CNRS pour la spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

(1) Oscillations collectives des électrons libres dans des nanostructures métalliques pouvant résulter en une absorption sélective dans le visible.

[1] Arago F., Rapport de M. Arago sur le daguerréotype, lu à la séance de la Chambre des députés, le 3 juillet 1839, et à l'Académie des sciences, séance du 19 août, Paris, Bachelier, 1839, p. 53 (<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1231630/f55.image>, consulté en juin 2019).

[2] Von Goethe J.W., Zur Farbenlehre; zweiter band, Tübingen, 1810, p. 716-723 (https://books.google.at/books?id=7UY7AAAAcAAJ&printsec=frontcover&hl=de&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false, consulté en juin 2019).

[3] Herschel J.F.W., On the chemical action of the rays of the solar spectrum on preparations of silver and other substances, both metallic and non-metallic, and on some photographic processes, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1840, 130, p. 18.

[4] Becquerel E., *La lumière, ses causes et ses effets*, Fermin Didot, Paris, 1859, p. 211.

[5] Correspondance d'Edmond Becquerel à l'Académie des sciences, Collection du Musée Nicéphore Niépce.

[6] Becquerel E., Reproduction des couleurs par l'action de la lumière, Chap. IV, in *La Lumière, ses causes et ses effets, Tome 2 : Effets de la lumière*, F. Didot frères, fils et Cie, Paris, 1867, p. 458.

[7] Abney Sir W. de W., On the production of coloured spectra by light, *Proceedings, Royal Society of London*, 1879, 29, p. 190.

[8] Strutt J.W. (Lord Rayleigh), On the maintenance of vibrations by forces of double frequency, and on the propagation of waves through a medium endowed with a periodic structure, *Phil. Mag.*, 5.5, 24(147), Aug. 1887, p. 145. (<http://optoelectronics.eecs.berkeley.edu/LordRayleighA.pdf>, consulté en juin 2019).

[9] Zenker W., *Lehrbuch der photochromie, Photographie der Natürlichen Farbe, Gelbsterlag des Versassers*, Berlin, 1868.

[10] Clerc L.P., *La photographie des couleurs*, Gauthier-Villars, Masson, Paris, 1900 (<http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?12KE210/134/100/223/0/0>, consulté en juin 2019).

[11] Languille M.-A., Gervais C., Lavédrine B., Early photographic processes and new scientific challenges: scrutinizing Herschel and Becquerel processes, *Proceedings International conference « Current research on photography »*, Saint-Petersbourg, Russie, 2014.

[12] de Seauve V., À l'origine des couleurs des images photochromatiques d'Edmond Becquerel : étude par spectroscopies et microscopies électroniques, Thèse de doctorat de l'Université PSL préparée à l'École Normale Supérieure, Centre de recherche sur la conservation, dans le cadre du programme doctoral Sciences, Arts, Création, Recherche (SACRe), 2018.

[13] Carey Lea M., On red and purple chloride, bromide and iodide of silver; on heliochromy and on the latent photographic image, *Am. J. Sci.*, 1887, 33(197), p. 349 (<https://doi.org/10.2475/ajs.s3-33.197.349>).

[14] de W. Abney W., The acceleration of oxidation caused by the least refrangible end of the spectrum, *Proc. R. Soc. Lond.*, 1878, 27(185-189), p. 291 (<https://doi.org/10.1098/rspl.1878.0050>).

[15] Lüppo-Cramer H., Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren, in *Ausführliches Handbuch der Photographie*, 3^e éd., vol. 2, W. Knapp, Halle a.S. (ed.), 1927.

[16] Mie G., Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.*, 1908, 330(3), p. 377 (<https://doi.org/10.1002/andp.1908330302>).

[17] Kociak M. et al., Seeing and measuring in colours: electron microscopy and spectroscopies applied to nano-optics, *C. R. Phys.*, 2014, 15(2-3), p. 158 (www.stem.lps.u-psud.fr/sites/default/files/1-s2.0-S1631070513001515-main_3.pdf).

[18] Kociak M., Stéphan O., Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(11), p. 3865 (<https://doi.org/10.1039/c3cs60478k>).

Bertrand LAVÉDRINE*, professeur du Muséum national d'Histoire naturelle, **Marie-Angélique LANGUILLE***, ingénieure de recherche au CNRS, et **Victor de SEAUVE**, chercheur associé, Centre de Recherche sur la Conservation, Muséum national d'Histoire naturelle, Ministère de la Culture, CNRS, Paris.

* lavedrin@mnhn.fr ; marie-angelique.languille@mnhn.fr

Les colorants et la lumière pour transformer la matière

Résumé Les colorants jouent un rôle important dans de nombreux domaines de la vie quotidienne et dans l'économie. Leur propriété d'absorber de la lumière visible permet de les utiliser comme photocatalyseur dans des réactions chimiques. Beaucoup de ces réactions sont effectuées dans des conditions de la chimie durable (chimie verte). Cet article présente des réactions avec des colorants naturels et synthétiques comme la chlorophylle (vert), la tétraphénylporphyrine (violet), le rose Bengale (rouge), le bleu de méthylène, la flavine (jaune orange) et le triphénylpyrillium (jaune), ainsi qu'avec un dérivé du pérylènetétracarboxydiimide (PDI). Dans le dernier cas, le colorant neutre (orange) et son radical anion (bleu) absorbent de la lumière visible dans un procédé catalytique. La réactivité photochimique des différents colorants est discutée en fonction de leurs potentiels redox à l'état fondamental et à l'état excité, et des réactions photoredox catalysées et de photo-oxygénation sont détaillées.

Mots-clés Colorants naturels et synthétiques, photochimie, catalyse, chimie durable (verte), synthèse organique.

Abstract Dyes and light for chemical reactions

Dyes play an important role in many domains of daily live and economy. As they absorb visible light, they can be used as photo-catalyst in chemical reactions. Many of these reactions are performed under conditions of sustainable chemistry (green chemistry). This article presents reactions with natural and synthetic dyes such as chlorophyll (green), tetraphenylporphyrin (violet), rose Bengale (red), methylene blue, flavine (yellow orange), triphenylpyrylium (yellow), as well as perylenetetracarboxydiimide (PDI). In the latter case, the neutral dye (orange) and its radical anion (blue) absorb visible light in a catalytic procedure. The photochemical reactivity of different dyes is discussed as depending on the redox-potentials at their ground state and at their excited state. Photo-redox catalytic reactions and photooxygenations are discussed in detail.

Keywords Natural and synthetic dyes, photochemistry, catalysis, sustainable (green) chemistry, organic synthesis.

Les colorants comme outils de la chimie

Les couleurs se trouvent partout dans la nature et dans notre environnement. Elles font partie des propriétés de la matière et résultent d'une absorption partielle ou sélective de la lumière. Beaucoup d'organismes biologiques ont développé une sensibilité pour les couleurs afin de s'orienter dans leur environnement. L'absorption de la lumière plus ou moins contrôlée et sélective leur permet également de se servir de l'énergie solaire pour maintenir des fonctions vitales. Ainsi, la photosynthèse des plantes vertes est à l'origine de la fabrication d'une grande partie de la biomasse. Ce procédé est pris comme modèle pour établir une chimie durable, une « chimie verte », en particulier pour la transformation de la matière. Ce domaine de la chimie connaît actuellement une véritable renaissance en recherche académique et industrielle [1]. Dans ce contexte, ce sont surtout les réactions photoredox catalysées qui sont actuellement beaucoup étudiées. Dans ces réactions, en absorbant de la lumière, l'activité des catalyseurs est augmentée, c'est-à-dire que le transfert d'électron à partir ou vers le catalyseur est facilité. Très souvent, des catalyseurs à base de complexes de ruthénium ou d'iridium sont utilisés [2]. Cependant, beaucoup de colorants simples sont capables d'effectuer la même tâche avec la même efficacité.

Les colorants sont des composés chimiques capables d'absorber de la lumière visible ($\lambda = 400-700$ nm) [3]. L'utilisation comme photosensibilisateur ou photocatalyseur [4] est recommandée par le fait qu'ils sont peu chers et abondamment disponibles. Beaucoup de ces composés ne sont pas toxiques puisqu'ils se trouvent dans des aliments comme la chlorophylle ou sont utilisés comme colorants alimentaires. Pour les différentes réactions, ils sont choisis en fonction de leur absorption (couleur) et de leur potentiel redox.

La transformation de la matière par photosynthèse dans les plantes vertes s'effectue dans des structures biologiques complexes et un certain nombre d'étapes de transfert d'énergie sont impliquées avant qu'une réaction chimique puisse se dérouler. Dans le cas des réactions photochimiques utilisées en synthèse organique, la lumière est immédiatement absorbée par un catalyseur ou par un produit de départ. De ce fait, ces réactions sont souvent plus efficaces que la photosynthèse biologique concernant la transformation de l'énergie de la lumière en énergie chimique [5].

Cet article présente des applications de colorants organiques naturels et synthétiques comme photocatalyseurs dans la synthèse organique.

La chlorophylle, un colorant naturel pour faire de la chimie verte

Les couleurs dominantes de notre planète sont le blanc, le bleu et le vert. Cette dernière est due à un pigment que la majorité des végétaux possède : la chlorophylle. Cette molécule, qui appartient à la famille des chlorines (porphyrine partiellement hydrogénée), absorbe très peu dans les longueurs d'onde où le vert est dominant, d'où sa teinte caractéristique. Pour les végétaux, la chlorophylle sert à capter l'énergie lumineuse pour la convertir en énergie chimique lors du processus de la phase claire de la photosynthèse. Au cours de ce phénomène, des complexes protéiques et de pigments regroupés en ce que l'on appelle le photosystème absorbent l'énergie des photons. Cette dernière est transmise par transferts d'énergie successifs jusqu'au centre du photosystème appelé centre réactionnel. Au sein de celui-ci, l'énergie lumineuse est convertie en énergie chimique : il y a une photo-oxydation, l'eau est oxydée en fournissant un électron amorçant un

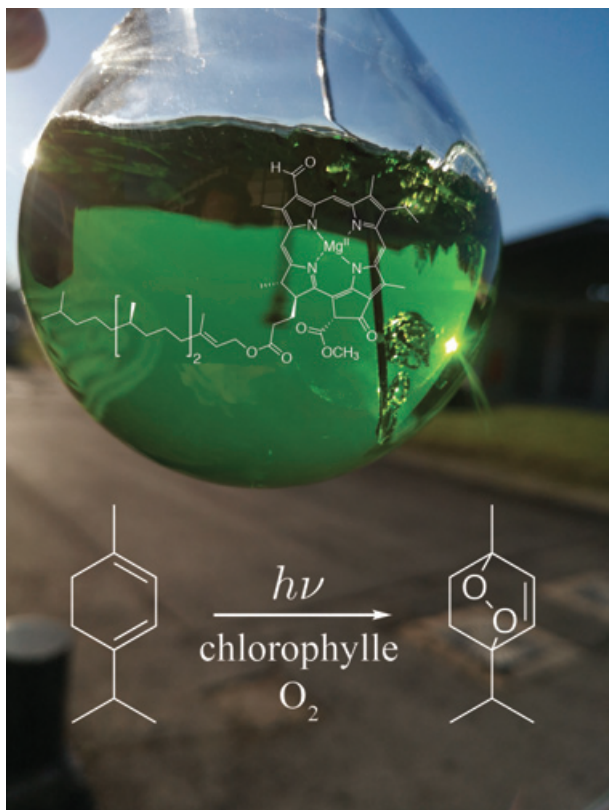


Figure 1 - Préparation de l'ascaridole à partir de l' α -terpinène par photo-oxygénation sensibilisée avec de la chlorophylle et de la lumière solaire.

processus de production d'énergie utilisable par la plante. Le déchet produit par la phase claire de la photosynthèse est le dioxygène, essentiel à de nombreux êtres vivants. Les chimistes, en apprenant des plantes, peuvent aussi utiliser la chlorophylle pour réaliser des réactions chimiques. En photochimie organique, il est possible d'utiliser la capacité de la chlorophylle à absorber l'énergie lumineuse pour réaliser des synthèses. Une expérience historique est celle de Schenck et Ziegler en 1954 pour la photo-oxygénation de l' α -terpinène en ascaridole (figure 1) [6].

Ce type de réaction consiste en la sensibilisation de l'oxygène à l'état triplet naturellement en état singulet réactif par transfert d'énergie à partir du colorant à l'état excité. En utilisant

simplement la chlorophylle extraite des plantes, l'air que nous respirons et l'énergie du Soleil, Schenck et Ziegler ont réussi à synthétiser une molécule que l'on retrouve naturellement chez *Dysphania ambrosioides*, une plante d'Amérique latine. À faible dose, cette molécule possède des propriétés anthelminthiques, permettant l'expulsion de vers parasites. En comprenant le mécanisme de transfert d'énergie, les chimistes ont été amenés à améliorer le rendement des réactions de photo-oxygénation. Dorénavant, ces dernières sont réalisées classiquement avec du bleu de méthylène et du rose Bengale, ayant un état triplet excité plus haut que celui de la chlorophylle, ce qui rend le transfert d'énergie plus efficace (figure 2).

Loïn d'être aussi verts que la chlorophylle, ces colorants organiques n'en sont pas moins « verts » au sens durable : étant plus efficaces, ils peuvent être utilisés en plus faible quantité et leur toxicité est pratiquement nulle. Ils se retrouvent classiquement dans de nombreux traitements du domaine médical.

Les colorants organiques : une réactivité ambiguë en photochimie organique

La photochimie organique, par l'utilisation du photon comme un réactif ne laissant pas de traces [7], s'inscrit directement dans les directives de la chimie verte [8-9]. Par irradiation directe, certaines molécules ou parties de molécules peuvent réagir consécutivement à l'absorption d'une énergie lumineuse et leur passage par un état excité. Toutefois, il n'est pas tout le temps possible pour la molécule d'atteindre cet état excité, ce qui est le cas du dioxygène qui a été traité brièvement dans le paragraphe précédent. L'utilisation du rose Bengale et du bleu de méthylène ne se limite pas seulement à la conversion de l' α -terpinène en ascaridole. La photo-oxygénation est une méthode puissante et propre pour la conception de molécules à haute complexité structurale et d'une diversité moléculaire accrue. Ce type de réaction a de nombreuses fois montré son implication dans la synthèse de produits naturels ou biologiquement actifs [10]. Dans le cas de la photo-oxygénation de structures type furane (1) en présence d'une amine primaire et du rose Bengale en photosensibilisateur comme présenté en figure 3, la synthèse de motifs pyrrolidinone est facilitée (2) [11]. Ces structures se retrouvent notamment dans des alcaloïdes extraits de légumineuses

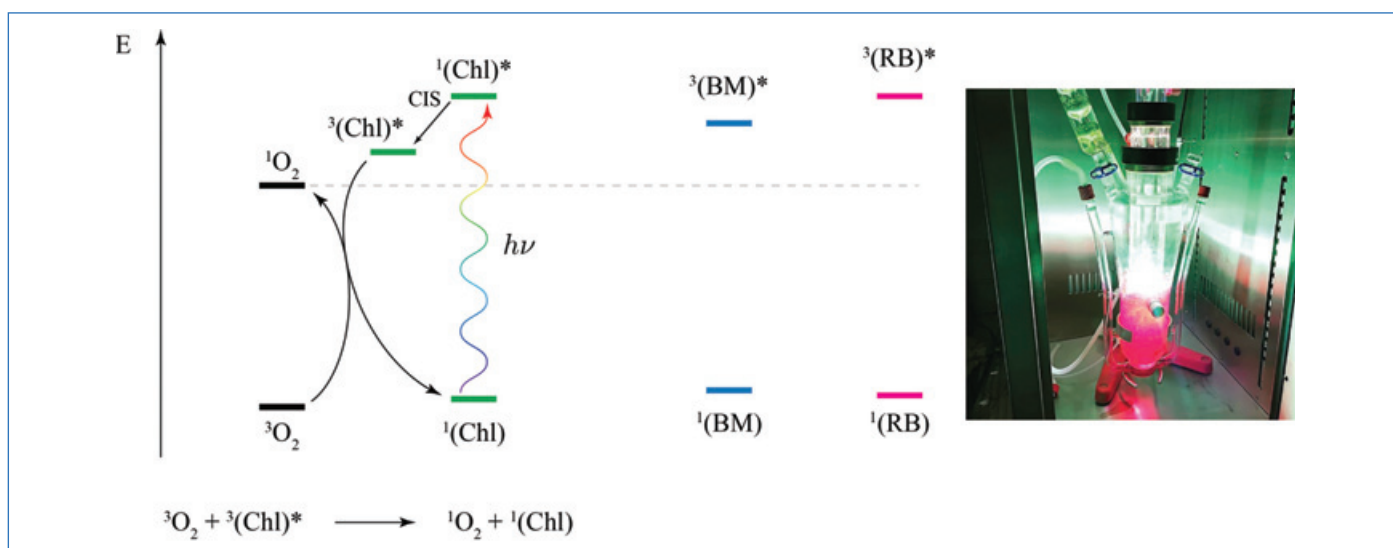


Figure 2 - Photosensibilisation du dioxygène triplet en dioxygène singulet à partir de la chlorophylle à son état excité triplet (CIS : conversion inter-système). Niveaux relatifs d'énergie des états excités triplets du bleu de méthylène (BM) et du rose Bengale (RB) et réalisation d'une photo-oxygénation en laboratoire avec ce dernier.

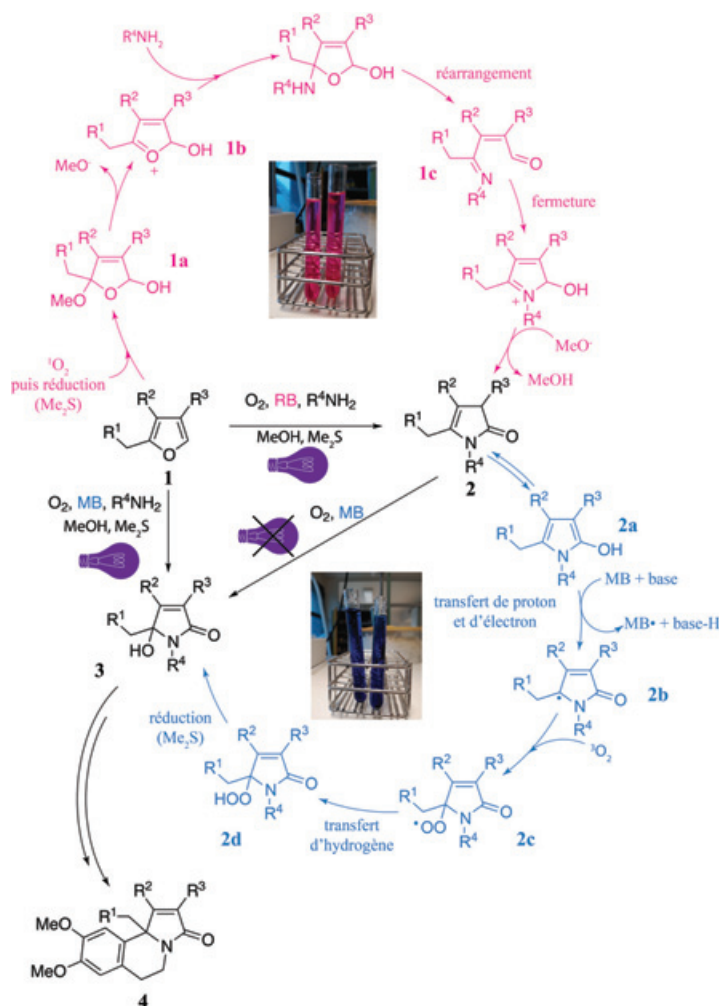


Figure 3 - Réaction de photo-oxygénation d'un dérivé furane avec deux photosensibilisateurs différents : le rose Bengale (RB) et le bleu de méthylène (MB), et obtention de deux produits différents. Après réaction avec le dioxygène à l'état singulet et réduction avec le diméthylsulfure (Me_2S), la structure **1a** est obtenue. Cette dernière élimine le méthanoate par réarrangement de ses électrons. L'amine primaire vient ensuite se fixer sur le carbone au pied de l'oxygène le plus réactif de **1b** via une addition nucléophile. Cette dernière engendre une ouverture de cycle via un réarrangement des doubles liaisons (**1c**). Il y a ensuite fermeture par addition nucléophile de l'imine sur le carbone de l'aldéhyde, et le méthanoate précédemment formé récupère un hydrogène par réaction acido-basique. L'obtention de la structure **3** se fait dans les premières étapes, de la même façon que pour l'obtention de la structure **2**. En revanche, et contrairement au rose Bengale dans le cas présent, le bleu de méthylène possède une réactivité d'oxydoréduction à l'état fondamental. Suite à l'équilibre tautomérique cétonolique engendrant **2a**, une base vient capter le proton du OH et MB se fait réduire en MB^\bullet en captant un électron de la molécule (**2b**). Cette dernière peut alors capter l'oxygène de l'air et former **2c**. Après transfert d'hydrogène, on obtient l'hydroperoxyde **2d** qui, suite à la réduction par Me_2S , fournit l'alcool correspondant **3**.

(structure **4**). En revanche, l'utilisation du bleu de méthylène comme photosensibilisateur permet d'accéder à un tout autre type de produit (**3**).

Il est important de noter que dans cet exemple, le photosensibilisateur joue deux rôles : engendrer le dioxygène singulet nécessaire à la réaction, mais aussi oxyder la molécule, cette fois-ci sans l'intervention de la lumière et sans oxygène singulet, mais de l'oxygène triplet. Lors de la réalisation d'une réaction photochimique, il est essentiel de prendre en compte la réactivité redox des photosensibilisateurs employés : un photocatalyseur initialement utilisé pour la photo-oxygénation comme les porphyrines (chlorine dans le cas de la chlorophylle) et les colorants organiques peut, en plus de transférer de l'énergie, transférer une particule à leur état excité. Dans cet exemple du bleu de méthylène, la réactivité redox se passait à l'état fondamental, mais il n'est pas exclu que cette

réactivité se produise à l'état excité de ce colorant, propriété utilisée dans ce que l'on appelle catalyse photoredox.

Catalyse photoredox avec les colorants : vers une complexité moléculaire haute en couleur

Par définition, les colorants organiques possèdent une couleur. Cette propriété vient du fait qu'ils sont capables d'absorber la lumière visible. Cette absorption de l'énergie lumineuse leur permet d'atteindre un niveau excité, et donc de nouvelles propriétés chimiques, dont la réactivité redox. En effet, suite à l'excitation lumineuse, les molécules possèdent de nouvelles propriétés redox : elles sont exaltées (figure 4).

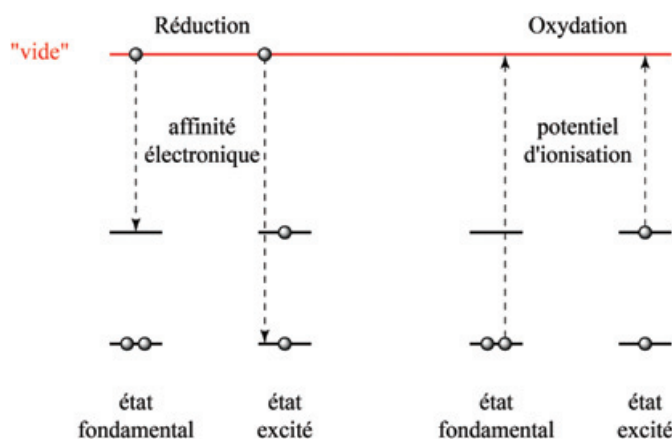


Figure 4 - Exaltation des propriétés redox des molécules par absorption d'un photon.

Suite à la promotion d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée (la plus haute en énergie) vers une orbitale moléculaire vacante (la plus basse en énergie), une molécule peut être plus facilement réduite car son affinité électronique augmente. De même, elle peut être plus facilement oxydée car son potentiel d'ionisation diminue. Ces propriétés redox sont utilisées dans un domaine de la synthèse organique que l'on appelle catalyse photoredox [12]. Dans cette discipline, de nombreux colorants naturels, organiques et inorganiques, peuvent être utilisés pour faire de la chimie. La chlorophylle n'est pas couramment utilisée en catalyse photoredox car elle se dégrade rapidement. En revanche, des porphyrines plus solides sont employées comme la tétraphénylporphyrine [13] (classiquement utilisée pour les photo-oxygénations dans des solvants apolaires) et d'autres colorants biologiques comme les flavines [14]. La chimie organique a permis d'obtenir de nouvelles structures comme le bleu de méthylène et le rose Bengale, mais aussi un nombre conséquent d'autres colorants dont regorge la littérature scientifique. Ces derniers sont conçus pour répondre à une problématique fondamentale : obtenir des molécules possédant des potentiels photoredox suffisamment importants pour fonctionnaliser à souhait les molécules, et notamment des liaisons chimiques difficilement réactives comme la liaison C-H. La figure 5 présente quelques colorants organiques utilisés classiquement en catalyse photoredox avec leur couleur, leur potentiel photoredox et le spectre de la lumière visible pour montrer l'étendue des couleurs prises par les colorants organiques. Quelques potentiels redox de fonctions chimiques sont également présentés [15]. Le cas de la chlorophylle est un exemple concret : son potentiel de réduction à l'état excité est très faible et son potentiel d'oxydation est moyen. Il faut donc une espèce très réductrice pour la réduire mais beaucoup de composés peuvent

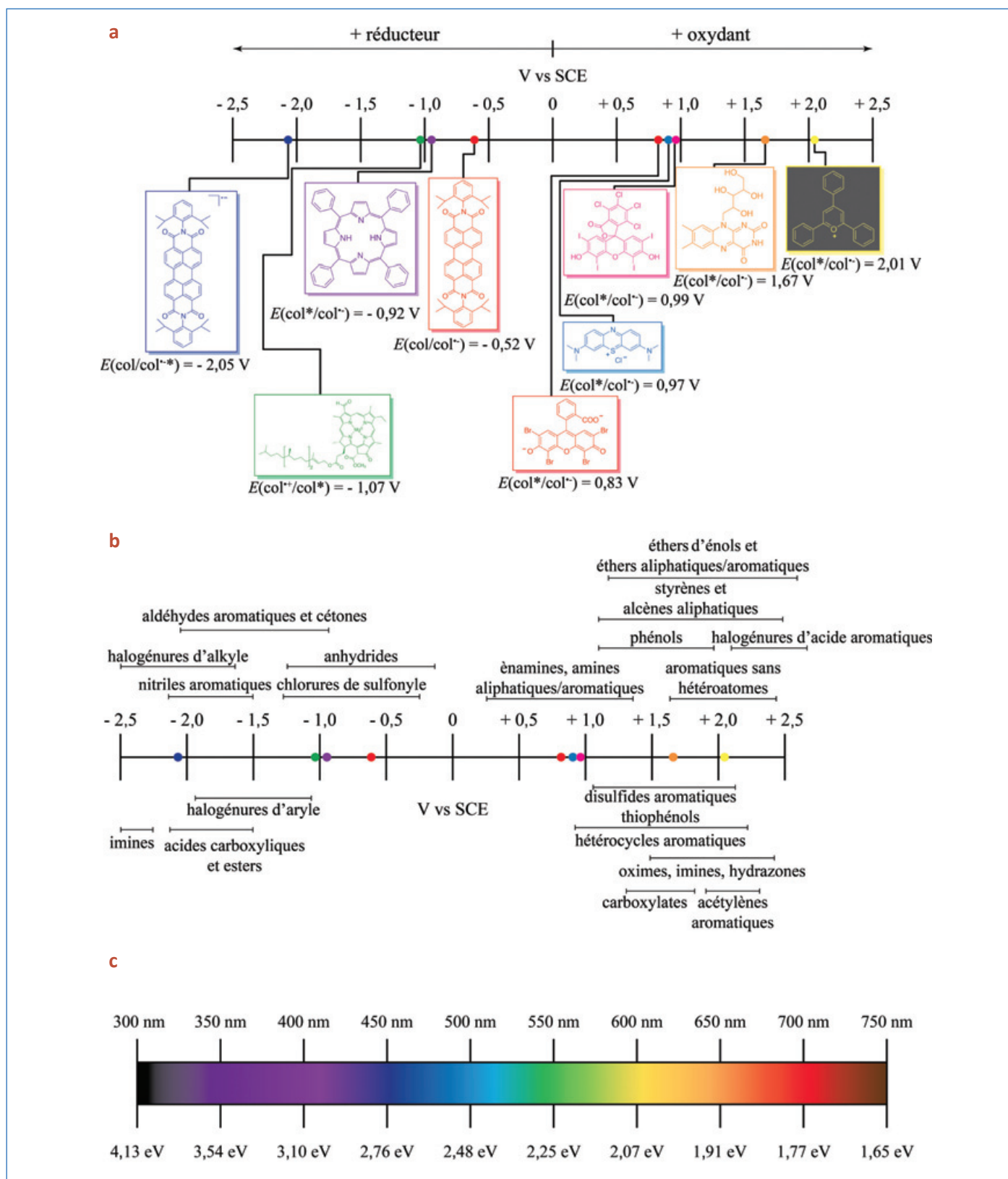


Figure 5 - (a) Potentiels d'oxydoréduction à l'état excité de certains colorants organiques classiques étudiés dans cet article. L'anion du pérylène diimide (PDI⁻) est en bleu, la chlorophylle en vert, la tétraphénylporphyrine en violet, le pérylène diimide (PDI) en rouge, l'éosine en rouge orangée, le rose Bengale en rose, le bleu de méthylène en bleu, la riboflavine (vitamine B2) en orange et le triphénylpyrillium en jaune. (b) Potentiels d'oxydoréduction de fonctions chimiques usuellement rencontrées en chimie organique avec ceux des colorants de (a). (c) Spectre de la lumière visible avec les longueurs d'onde et l'énergie d'excitation associée aux longueurs d'onde ; lien entre photochimie et électrochimie.

facilement l'oxyder. Elle se retrouve généralement dégradée suite à l'oxydation. Prenons le cas du triphénylpyrillium [16] : à l'état fondamental, son potentiel de réduction est $E_{\text{red}}(\text{col}/\text{col}^{\cdot-}) = -0,29 \text{ V}$. En revanche, à son état excité, cette molécule a pour potentiel de réduction $E_{\text{red}}(\text{col}^*/\text{col}^{\cdot-}) = 2,01 \text{ V}$; elle est devenue difficilement oxydable mais

facilement réductible. Il est possible de savoir dans quel sens les électrons seront transmis *via* les potentiels redox des molécules en photochimie. Le transfert d'électron photo-induit (TEP) doit être exergonique pour que le transfert puisse avoir lieu ; cela signifie que la quantité ΔG_{TEP} doit être négative.

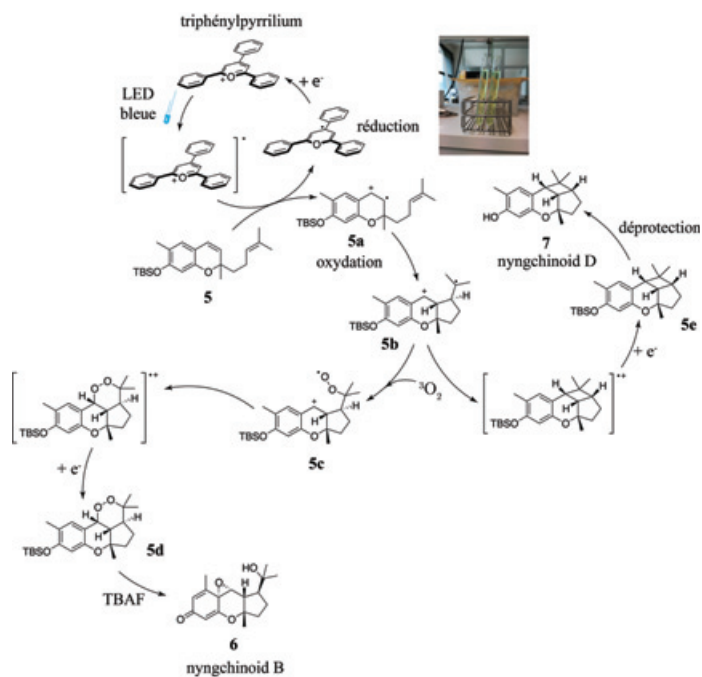


Figure 6 - Synthèse photochimique des nyingchinoid B et D, des monoterpènes présents dans le rhododendron (TBAF : fluorure de tétra-n-butylammonium).

Pour un transfert d'électron du substrat au colorant à l'état excité,

$$\Delta G_{TEP} = F(E_{Ox}(sub^{+/sub}) - E_{red}(col^*/col^{*+}))$$

doit être négatif. En d'autres termes, $E_{red}(col^*/col^{*+})$ doit être supérieur à $E_{Ox}(sub^{+/sub})$.

Pour un transfert d'électron du colorant à l'état excité vers le substrat,

$$\Delta G_{TEP} = F(E_{Ox}(col^{+/col^*}) - E_{red}(sub/sub^{*+}))$$

doit être négatif. En d'autres termes, $E_{Ox}(col^{+/col^*})$ doit être inférieur à $E_{red}(sub/sub^{*+})$.

Ces connaissances électrochimiques permettent de réaliser des synthèses en chimie organique en utilisant simplement un colorant en catalyseur et la lumière visible en général pour élaborer de nouvelles voies de synthèse et de nouveaux composés. La catalyse photoredox, encline à la conception de structures difficilement voire impossibles à obtenir par les voies classiques de la chimie organique, se dirige peu à peu vers la synthèse totale de molécules naturelles et pharmaceutiques. Dans l'exemple présenté en figure 6, le chromène **5** peut être converti en nyingchinoid **6** et nyingchinoid **7** (des monoterpènes trouvés dans le rhododendron) par catalyse photoredox en présence de dioxygène de l'air ou non et de triphénylpyrillium [17]. La première étape consiste en l'oxydation du composé **5** en structure **5a**. Après recombinaison radicalaire, **5b** peut capter le dioxygène de l'air pour former **5c** puis **5d** par réduction. Une dernière étape de déprotection permet d'obtenir le nyingchinoid B. S'il n'y a pas de dioxygène dans le milieu, **5b** réalise de nouveau une recombinaison radicalaire pour former **5e** puis le nyingchinoid D par déprotection.

Ici, il est facile d'obtenir une structure complexe sans l'intervention du dioxygène singulet ni même de l'oxygène de l'air. À noter que cette photocycloaddition [2 + 2] ne se fait pas par absorption directe de la lumière par le composé **5**.

Deux couleurs pour la catalyse

Les colorants à base du pérylènetétracarboxydiimide, connus depuis plus de cent ans, sont utilisés comme colorants de

cave. On les trouve également dans des peintures et des revêtements industriels, par exemple pour l'industrie automobile [18]. Ces dérivés du pérylène sont également utilisés dans le domaine des matériaux, par exemple pour la synthèse des semi-conducteurs organiques [19] ou dans la chimie supramoléculaire [20]. Plus récemment, ils étaient également employés comme catalyseurs photoredox. Le pérylènetétracarboxydiimide PDI a été utilisé pour la réaction du 2-chlorocyanobenzène **8** avec le pyrrole **9** (figure 7) [21]. Dans cette réaction photochimique, deux photons visibles sont engagés pour casser une liaison C-halogène forte. Ce même type de réaction peut être effectué en utilisant la lumière UV plus riche en énergie [22]. Dans ce cas, uniquement un photon est nécessaire et un sensibilisateur absorbant la lumière dans ce domaine spectral est utilisé.

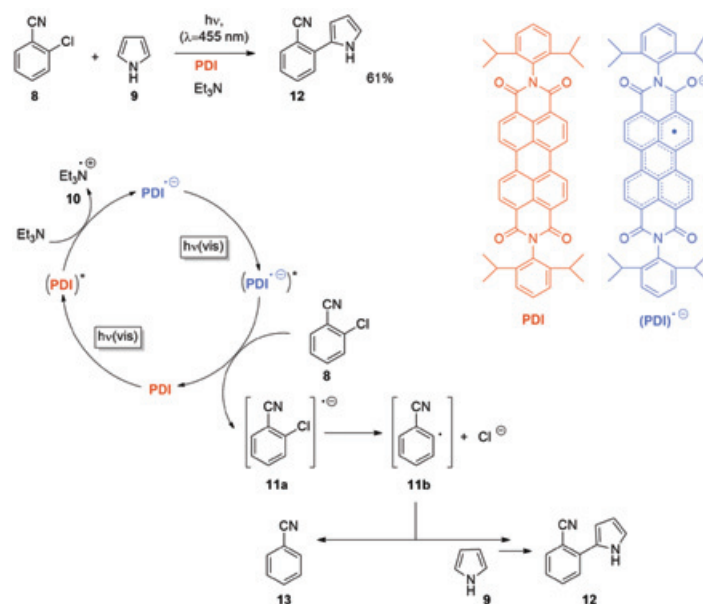


Figure 7 - Couplage entre le 2-chlorobenzonitrile **8** et le pyrrole **9** par catalyse photoredox avec le dérivé de pérylène PDI. La réaction commence par l'absorption de la lumière par le PDI, un colorant orange (Lumogen F Orange 240). À son état excité, il peut arracher un électron pour former un radical anion. La triéthylamine est utilisée comme donneur sacrificiel d'électron et est oxydée en radical cation **10**. Contrairement à d'autres espèces réduites des catalyseurs photoredox, $PDI^{\bullet-}$ ne peut pas réduire **8** par transfert d'électron. Cet intermédiaire est bleu et peut donc absorber de la lumière visible. De cette manière, $PDI^{\bullet-}$ devient capable de réduire le chlorocyanobenzène **8** en radical anion **11a**. Dans cette étape, le catalyseur PDI est régénéré et regagne sa couleur orange. Le radical anion **11a** dégage un anion chlorure et le radical **11b** s'additionne sur une molécule de pyrrole **9**, ce qui amène à la formation du produit final **12**. En absence d'une espèce oléfinique ou aromatique, le radical **11b** réagit par arrachement d'hydrogène et le benzonitrile **13** est formé.

Le rôle du PDI et les propriétés du radical anion peuvent être facilement décrits par les expériences suivantes (figure 8) [21] : la solution a contient du PDI, on remarque la couleur orange ($\lambda_{max} = 524$ nm). La solution b contient du PDI et du 2-chlorocyanobenzène **12** et la solution c du PDI et de la triéthylamine. La solution d contient du PDI, du **8** et de la triéthylamine. Aucune transformation (changement de couleur) n'est observée sans irradiation des solutions. La solution e contient du PDI et de la triéthylamine ; elle a été irradiée 2 min à $\lambda = 455$ nm. On remarque bien l'apparition de la couleur bleue du radical anion $PDI^{\bullet-}$ ($\lambda_{ma} = 700$ nm). La même espèce est observée dans la solution f qui contient en plus du **8** et qui a été traitée de la même façon. Quand cette dernière solution est exposée à l'air (g), la couleur bleue disparaît et la couleur orange du PDI réapparaît. L'oxygène de l'air oxyde le radical anion $PDI^{\bullet-}$ en PDI.

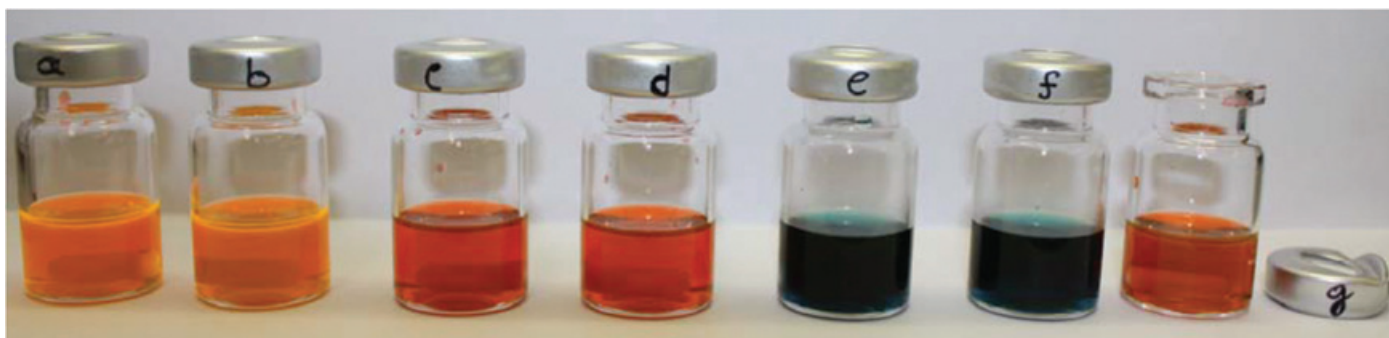


Figure 8 - Différentes solutions contenant du pérylène-tétracarboxydiimide PDI sous atmosphère d'azote (sauf g). Les solutions e et f contenant du PDI et de la triéthylamine ont été irradiées pendant 2 min à $\lambda = 455$ nm (figure adaptée avec permission de l'American Association for the Advancement of Science) [21].

Nous avons présenté des applications des colorants comme photocatalyseur dans des réactions organiques. Ce domaine combine deux démarches de la chimie verte pour la transformation de la matière qui sont peu coûteuses et modulables : la catalyse et les réactions photochimiques. La synthèse organique est capable de préparer des colorants avec une grande variété de groupements fonctionnels. Ainsi, un grand nombre de ces composés avec des potentiels redox et des absorptions variables sont disponibles. Beaucoup de ces réactions photocatalysées sont en cours d'étude en vue d'applications, notamment la synthèse de produits biologiquement actifs. En recherche académique mais surtout en industrie chimique et pharmaceutique, ce domaine de recherche est vivement travaillé.

[1] Michelin C., Lefebvre C., Hoffmann N., Les réactions photochimiques à l'échelle industrielle, *L'Act. Chim.*, **2019**, 436, p. 19 et réf. citées.

[2] *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry*, C.R.J. Stephenson, T.P. Yoon, D.W.C. MacMillan (eds), Wiley-VCH, **2018**.

[3] Zollinger H., *Color Chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments* (3rd ed.), Verlag Helvetica Chimica Acta, Wiley-VCH, **2003**.

[4] Michelin C., Hoffmann N., Photosensitization and photocatalysis: perspectives in organic synthesis, *ACS Catal.*, **2018**, 8, p. 12046.

[5] Michel H., The nonsense of biofuels, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 2516.

[6] Schenck G.O., Ziegler K., Die Synthese des Ascaridols, *Naturwissenschaften.*, **1944**, 32, p. 157.

[7] Hoffmann N., Photochemical reactions of aromatic compounds and the concept of the photon as a traceless reagent, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2012**, 11, p. 1613.

[8] Albini A., Fagnoni M., Green chemistry and photochemistry were born at the same time, *Green. Chem.*, **2004**, 6, p. 1.

[9] Protti S., Dondi D., Fagnoni M., Albini A., Assessing photochemistry as a green synthetic method: carbon-carbon bond forming reactions, *Green. Chem.*, **2009**, 11, p. 239.

[10] Ghogare A.A., Greer A., Using singlet oxygen to synthesize natural products and drugs, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 9994.

[11] Kalaitzakis D., Kouridaki A., Noutsias D., Montagnon T., Vassilikogiannakis G., Methylene blue as a photosensitizer and redox agent: synthesis of 5-hydroxy-1H-pyrrol-2(5H)-ones from furans, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 127, p. 6381.

[12] *Visible Light Photocatalysis*, C.R.J. Stephenson, T.P. Yoon, D.W.C. MacMillan (eds), Wiley-VCH, **2018**.

[13] Rybicka-Jasińska K., König B., Gryko D., Porphyrin-catalyzed photochemical C-H arylation of heteroarenes, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, 2017, p. 2104.

[14] März M. et al., Azodicarboxylate-free esterification with triphenylphosphine mediated by flavin and visible light: method development and stereoselectivity control, *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, 16, p. 6809.

[15] Roth H.G., Romero N.A., Nicewicz D.A., Experimental and calculated electrochemical potentials of common organic molecules for applications to single-electron redox chemistry, *Synlett*, **2016**, 27, p. 714.

[16] Miranda M.A., Garcia H., 2,4,6-trephenylpyrylium tetrafluoroborate as an electron-transfer photosensitizer, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, p. 1063.

[17] Hart J.D. et al., Visible-light photoredox catalysis enables the biomimetic synthesis of nyingchinoids A, B, and D, and Rasumatranin D, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, p. 2791.

[18] Herbst W., Hunger K., Wilker G., Ohleier H., Winter R., *Industrial Organic Pigments – Production, properties, applications*, 3rd ed., Wiley-VCH, **2004**.

[19] Gsänger M., Bialas D., Huang L., Stolte M., Würthner F., Organic semiconductors based on dyes and color pigments, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, p. 3615.

[20] Würthner F. et al., Perylene bisimide dye assemblies as archetype functional supramolecular materials, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 962.

[21] Ghosh I., Ghosh T., Bardagi J.I., König B., Reduction of aryl halides by consecutive visible light-induced electron transfer processes, *Science*, **2014**, 346, p. 725.

[22] Hoffmann N., Efficient photochemical electron transfer sensitization of homogeneous organic reactions, *J. Photochem. Photobiol. C*, **2008**, 9, p. 43.

Corentin LEFEBVRE, doctorant, et **Norbert HOFFMANN***, directeur de recherche au CNRS, à l'Institut de chimie moléculaire de Reims (ICMR).

*CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne, ICMR, Groupe de Photochimie, UFR Sciences, BP 1039, F-51687 Reims.
Courriel : norbert.hoffmann@univ-reims.fr

Investigation de la stabilité en solution de colorants naturels

Les anthocyanines

Résumé L'étude de la stabilité des colorants reste une problématique importante en chimie et un enjeu industriel. En effet, les colorants utilisés doivent être suffisamment stables dans le temps pour assurer la qualité des produits. La compréhension des mécanismes mis en jeu dans leur stabilité thermique et photochimique est ainsi indispensable. En s'appuyant sur le cas des anthocyanines – colorants naturels rencontrés notamment dans le domaine alimentaire, par exemple dans les boissons –, une démarche d'investigation incluant les principales techniques utilisées pour l'étude de la stabilité de colorants en solution aqueuse est présentée dans cet article, en particulier le vieillissement accéléré des solutions, la spectrométrie UV-visible, la modélisation moléculaire, la résonance paramagnétique électronique (RPE) et la voltamétrie cyclique.

Mots-clés Décoloration, colorants, anthocyanines, vieillissement accéléré, spectrométrie UV-visible, modélisation moléculaire, RPE, voltamétrie cyclique.

Abstract Investigation of stability in solution of natural dyes: the anthocyanins

The study of colorants remains a challenging issue from a chemical and industrial point of view. Indeed, the dyes need to be sufficiently stable in time to ensure the good quality of the products. The understanding of the mechanisms involved in their thermal and photochemical stability is therefore essential. This article presents an investigation approach, introducing the main techniques used for characterizing the stability of colorants in solution by focusing on one example, anthocyanins, which are natural colorants mainly used in food industry, for instance in beverages. This includes in particular the accelerated ageing of the solutions, the UV-visible spectrometry, the molecular modelling, the electron spin resonance (ESR) and the cyclic voltammetry.

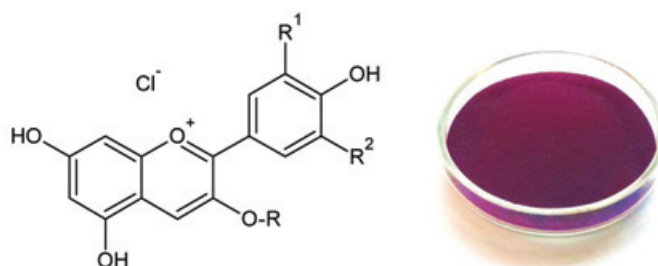
Keywords Colour fading, dyes, anthocyanins, accelerated ageing, UV-visible spectrometry, molecular modelling, electron spin resonance (ESR), cyclic voltammetry.

L'étude des colorants d'origine naturelle est un sujet de recherche en pleine expansion. En effet, ils attirent de plus en plus l'attention des industriels désireux de satisfaire les consommateurs sensibles aux problématiques environnementales et à l'innocuité des produits [1]. Parmi ces colorants, un engouement a été observé pour les anthocyanines, ou anthocyanes, solubles dans l'eau et appréciées pour leurs couleurs attractives allant du rouge au bleu [2]. Ces pigments sont contenus dans des fleurs, feuilles, légumes, fruits et racines (par exemple dans le raisin, les baies de cassis, le chou rouge, les orchidées, etc.). Les extraits contenant des anthocyanines sont constitués d'une multitude de molécules généralement dérivées des six structures polyphénoliques principales listées en figure 1. La composition en anthocyanines dépend de la nature des extraits et du procédé d'extraction utilisé.

Comme en témoignent des études archéologiques [4], les extraits naturels contenant des anthocyanines entraînent autrefois dans la composition de certaines peintures. Actuellement, les anthocyanines sont particulièrement utilisées dans le domaine de l'alimentaire [1-2, 5]. En effet, elles ont l'avantage d'offrir une source renouvelable de pigments de couleur intense solubles dans l'eau. De plus, elles apportent des vertus bienfaites pour la santé grâce à leur activité antioxydante [6]. Des études commencent également à s'intéresser à leur utilisation pour la teinture de textiles [7].

Les colorants naturels sujets à un manque de stabilité

Les anthocyanines, comme la plupart des colorants naturels, sont sensibles aux facteurs environnementaux tels que la



	R ¹	R ²	Couleur
Pelargonidin	H	H	Orange
Cyanidin	OH	H	Rouge-orange
Peonidin	OCH ₃	H	Rouge
Delphinidin	OH	OH	Violet
Petunidin	OCH ₃	OH	Violet
Malvidin	OCH ₃	OCH ₃	Violet

R: groupement glucoside

Figure 1 - Structures et couleurs des principales formes d'anthocyanines [3]. L'extrait en poudre correspond à un mélange d'anthocyanines extraites de carottes noires.

lumière, la chaleur, la présence d'oxygène, le pH et à la réactivité avec les autres molécules en présence [8]. En dehors d'une éventuelle toxicité que pourraient avoir les produits de dégradation, ce manque de stabilité conduit souvent à une décoloration du milieu contenant les anthocyanines et affecte négativement la perception de la couleur. C'est pour cela que de nombreuses études s'intéressent à la stabilité des colorants

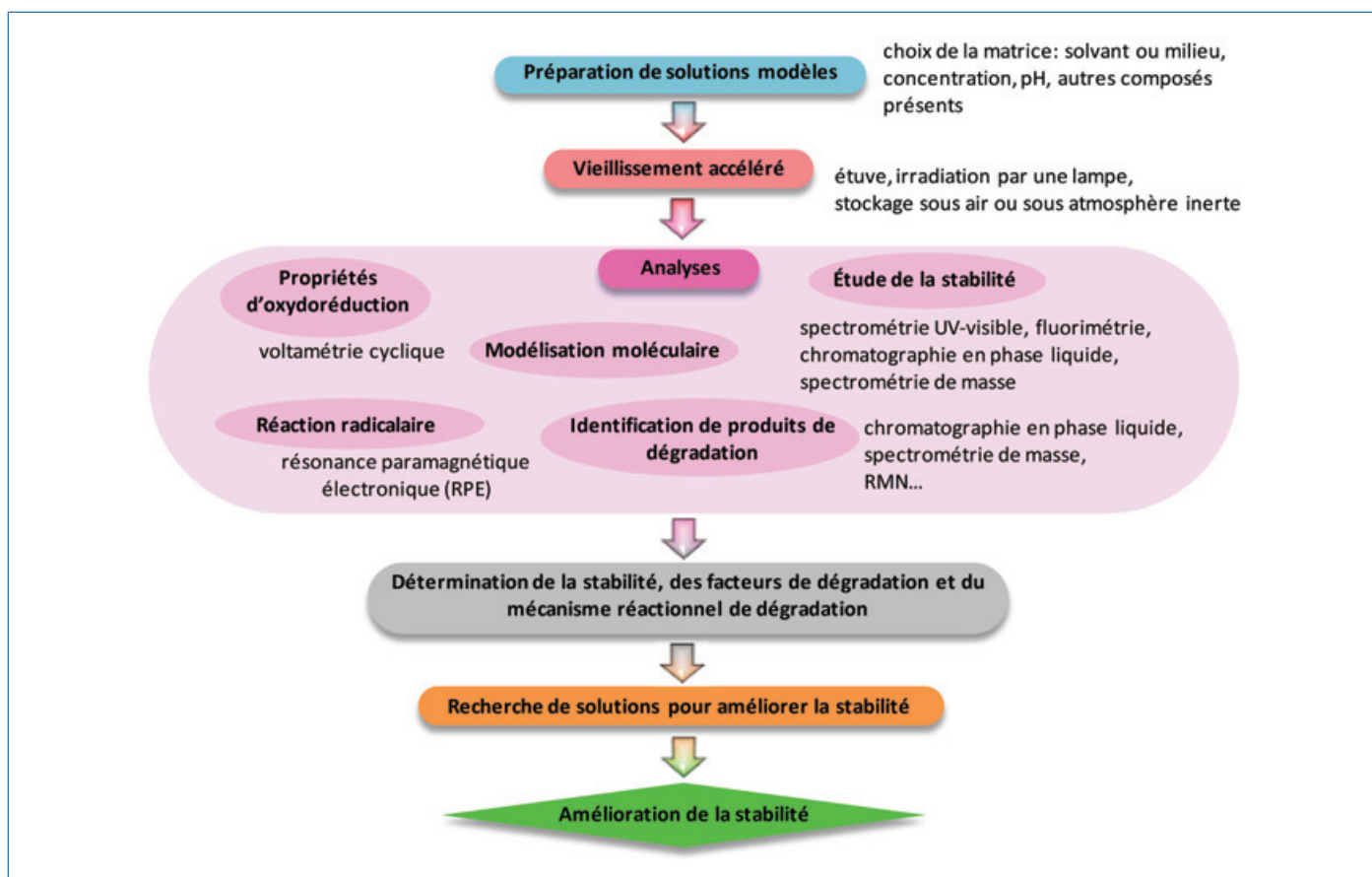


Figure 2 - Schéma d'un protocole de recherche pour l'étude de la stabilité de colorants en solution aqueuse et de leur mécanisme de dégradation sur des échantillons modèles.

naturels et aux mécanismes de dégradation afin de pouvoir améliorer leur stabilité et les rendre aptes à être utilisés industriellement.

En prenant l'exemple d'anthocyanines extraites de carottes noires, un protocole de recherche est présenté ici pour l'étude de la stabilité des colorants en solution aqueuse et de leur mécanisme de dégradation (figure 2) : vieillissement accéléré des solutions, spectrométrie UV-visible, modélisation moléculaire, résonance paramagnétique électronique (RPE) et voltamétrie cyclique. Dans le cas des boissons, ce type d'étude a pour but le développement de nouvelles formulations plus saines pour le consommateur.

Vieillessement accéléré

Il est nécessaire tout d'abord de préparer des solutions modèles pour se rapprocher des conditions réelles. Dans le cas des anthocyanines utilisées comme colorants dans les boissons, on se place par exemple dans une solution aqueuse d'acide citrique à un pH ≈ 3 correspondant à celui de nombreuses boissons, et à des concentrations significatives. Pour l'étude de leur stabilité, un vieillissement accéléré est ensuite effectué. Afin de différencier les principales voies de dégradation, les facteurs environnementaux potentiels de dégradation (*i.e.* thermiques et photochimiques) font l'objet d'études séparées (figure 3). Pour simuler un stockage dans un environnement non tempéré (stabilité thermique), les échantillons sont placés dans le noir dans une étuve à température élevée mais réaliste, par exemple 45 °C, température qui pourrait être atteinte en été dans un container. Pour l'effet de la lumière (stabilité photochimique), les échantillons peuvent être soumis à l'irradiation d'une lampe simulant le

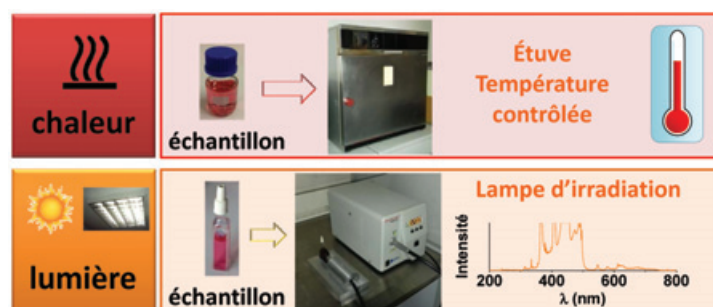


Figure 3 - Vieillessement accéléré par voies thermique et photochimique.

spectre solaire ou artificiel. Le choix de la durée de vieillissement accéléré est déterminé de sorte qu'elle corresponde aux conditions extrêmes de transport ou de stockage des boissons.

L'atmosphère joue également un rôle important sur la stabilité. Connaître son effet sur le mécanisme de dégradation des colorants permet de les conditionner au mieux pour leur stockage. Ainsi, il est utile d'étudier séparément les colorants en solution aqueuse sous air, pour l'action de l'oxygène (O_2), et sous une atmosphère inerte, par exemple sous azote (N_2).

Suivi de la stabilité en solution aqueuse par spectrométrie UV-visible

Les colorants tels que les anthocyanines ont l'avantage d'absorber dans le visible, ce qui permet de suivre leur stabilité dans le temps par spectrométrie d'absorption UV-visible [9]. L'absorbance du colorant en solution étant proportionnelle à la concentration selon la relation de Lambert-Beer,

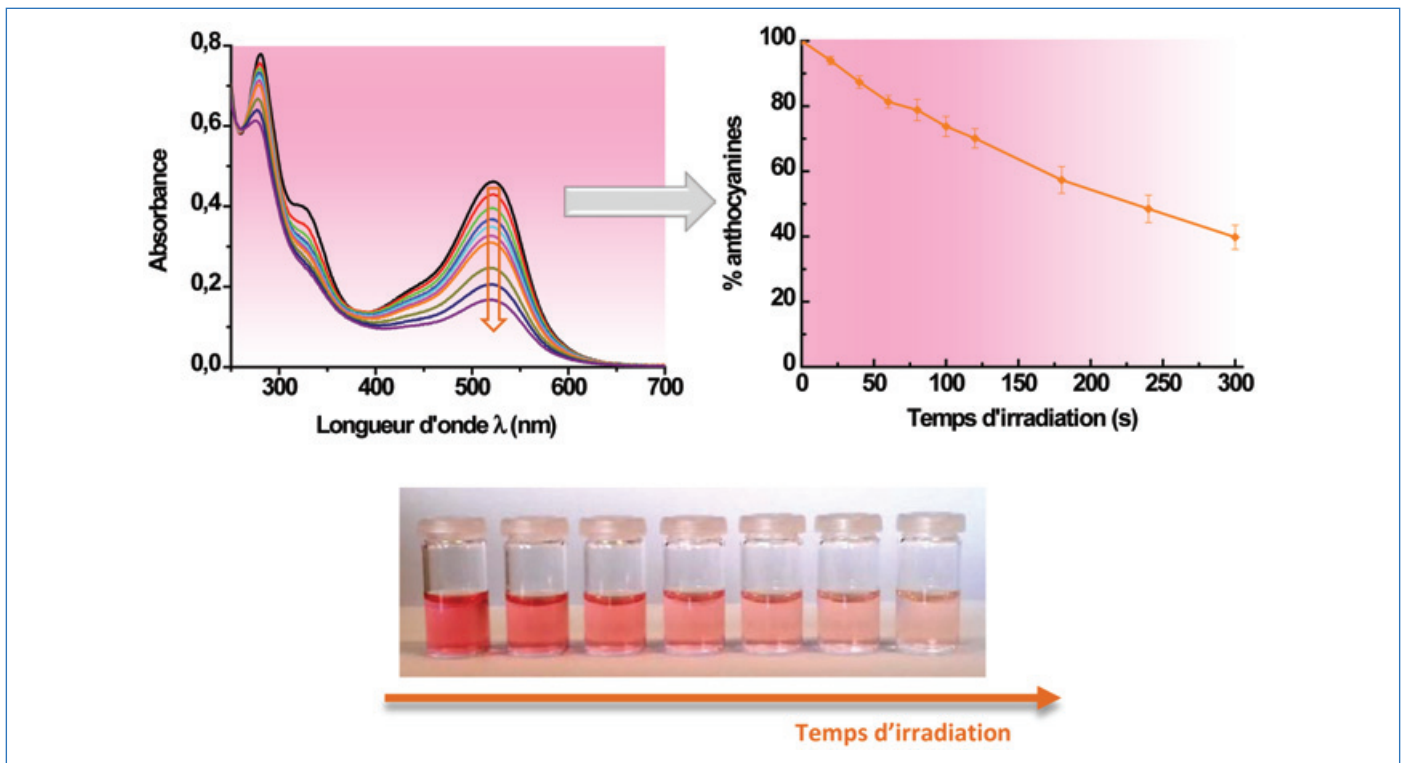


Figure 4 - Suivi par spectrométrie UV-visible de la décoloration photochimique sous air d'anthocyanines extraites de carottes noires, en solution acide (tampon citrate pH 3 ; $C_{\text{anthocyanines}} : 500 \text{ mg L}^{-1}$; irradiation : 18 W cm^{-2}). À noter : les concentrations en anthocyanines précisées dans la légende des figures correspondent à la masse d'extrait de carottes noires contenant les anthocyanines par volume de solution à pH 3.

sa stabilité peut être déterminée par l'évolution de l'absorbance maximale (figure 4).

Cette méthode permet de suivre facilement la stabilité des anthocyanines dans différentes conditions. La figure 5 montre que les anthocyanines se dégradent à la fois sous l'effet de la chaleur mais également de la lumière, avec une dégradation plus élevée en présence d'oxygène (au contact de l'air) que sous atmosphère inerte. Dans l'optique d'empêcher la dégradation des anthocyanines, ces paramètres sont à prendre en compte dans le conditionnement et le stockage des boissons.

Ajout d'antioxydants en solution

Afin d'améliorer la stabilité de la couleur de la solution et puisque les colorants alimentaires sont rarement seuls en solution, l'effet d'autres composés en solution, tels que des antioxydants, doit être étudié.

Prenons l'exemple de l'acide ascorbique, aussi appelé vitamine C, qui est l'un des antioxydants les plus utilisés dans les boissons. La figure 6 met en évidence l'effet positif de son ajout sur la photostabilité des anthocyanines en solution.

L'effet observé peut également renseigner sur le mécanisme pouvant être impliqué dans la dégradation des anthocyanines. En effet, l'augmentation de la photostabilité des anthocyanines en présence d'acide ascorbique, alors connu pour son rôle de piègeur de radicaux, suggère un mécanisme radicalaire induit par l'irradiation.

Pour aller encore plus loin dans l'amélioration de la stabilité des colorants dans les boissons, des antioxydants supplémentaires peuvent être ajoutés en plus de l'acide ascorbique, par exemple des composés phénoliques pouvant jouer le rôle de « filtres UV » [10], tels que l'acide chlorogénique, extrait des grains de café, ou encore l'acide sinapique, issu des graines de colza.

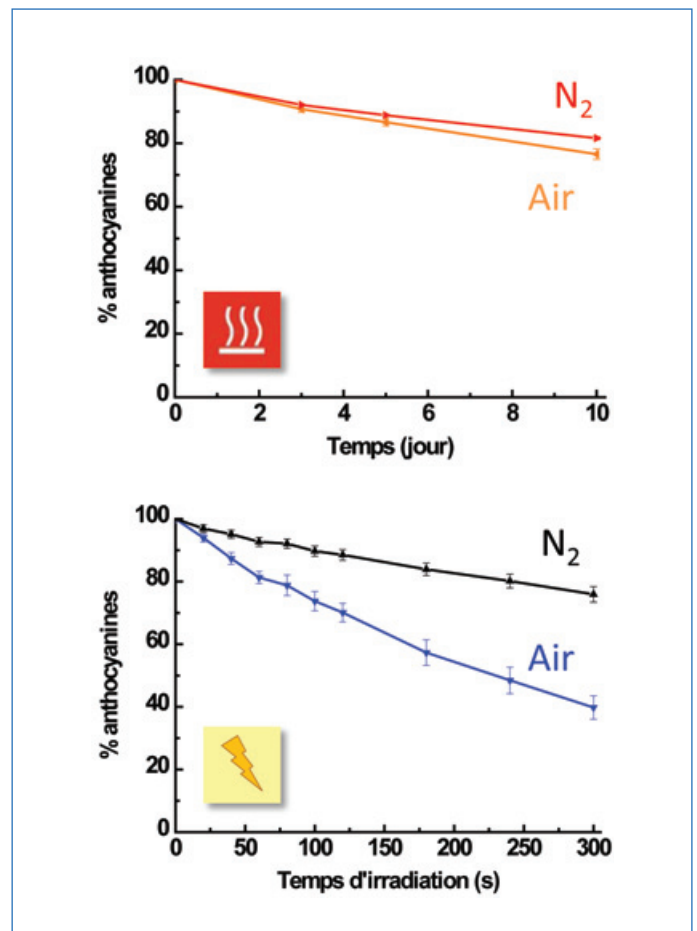


Figure 5 - Effet du mode de stockage sur la stabilité d'anthocyanines extraites de carottes noires, en solution acide (tampon citrate pH 3 ; $C_{\text{anthocyanines}} : 500 \text{ mg L}^{-1}$) : stabilité thermique à 45 °C (stockage dans le noir) et photochimique (irradiation : 18 W cm^{-2} ; température ambiante) sous air et sous azote.

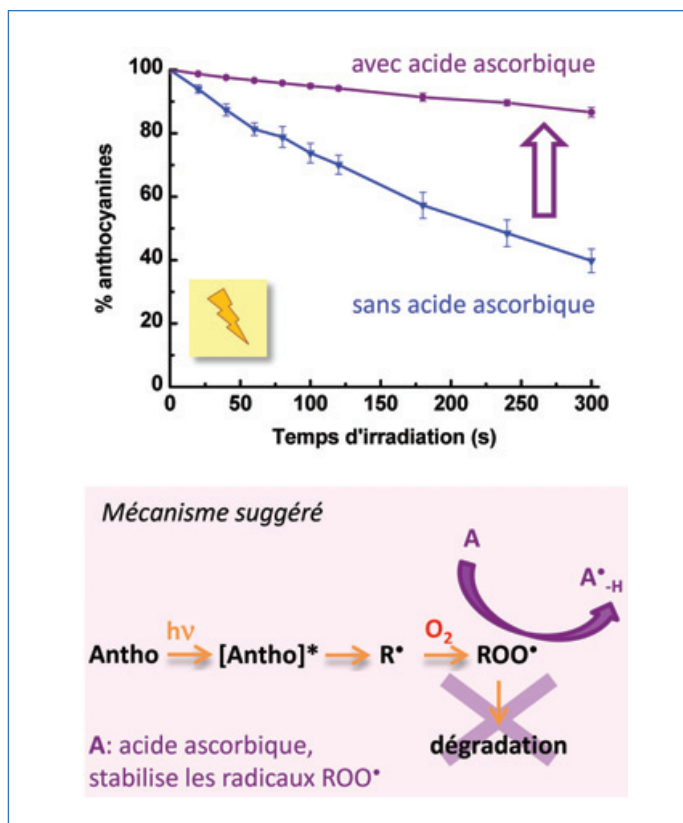


Figure 6 - Effet d'un antioxydant, l'acide ascorbique (A), sur la photostabilité sous air d'anthocyanines (Antho) extraites de carottes noires, en solution acide (tampon citrate pH 3 ; $C_{\text{anthocyanines}}$: 500 mg L⁻¹ ; $C_{\text{acide ascorbique}}$: 200 mg L⁻¹ ; irradiation : 18 W cm⁻²) et exemple de mécanisme suggéré.

D'autres méthodes pour suivre la stabilité sont également possibles

La spectrométrie UV-visible est une méthode simple et efficace pour l'étude de colorants. Cependant, elle ne peut être utilisée que pour les anthocyanines seules ou en présence d'autres composés qui n'absorbent pas dans la zone 400-600 nm. En effet, si l'absorbance des autres composés se superpose à celle des anthocyanines, il n'est alors plus possible de discriminer le comportement des espèces séparées. Dans ce cas, une autre méthode peut être envisagée [9].

Si le colorant fluoresce, le suivi de la stabilité peut être effectué par émission de fluorescence à une longueur d'onde d'excitation pour laquelle les autres produits en solution ou les produits de dégradation ne fluorescent pas.

La chromatographie en phase liquide ou la spectrométrie de masse sont également des méthodes d'analyse adaptées. Bien que plus contraignantes à mettre en place, elles ont l'avantage de permettre la distinction entre différentes molécules qui auraient des longueurs d'onde d'absorption ou d'émission de fluorescence identiques, grâce à un principe de séparation pour la chromatographie en phase liquide ou par détection de leur masse pour la spectrométrie de masse. De plus, la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse permet l'identification des produits de dégradation, ce qui est important à connaître à la fois pour comprendre les mécanismes de dégradation, mais également pour l'étude de la toxicité éventuelle que pourraient engendrer les produits de dégradation des colorants.

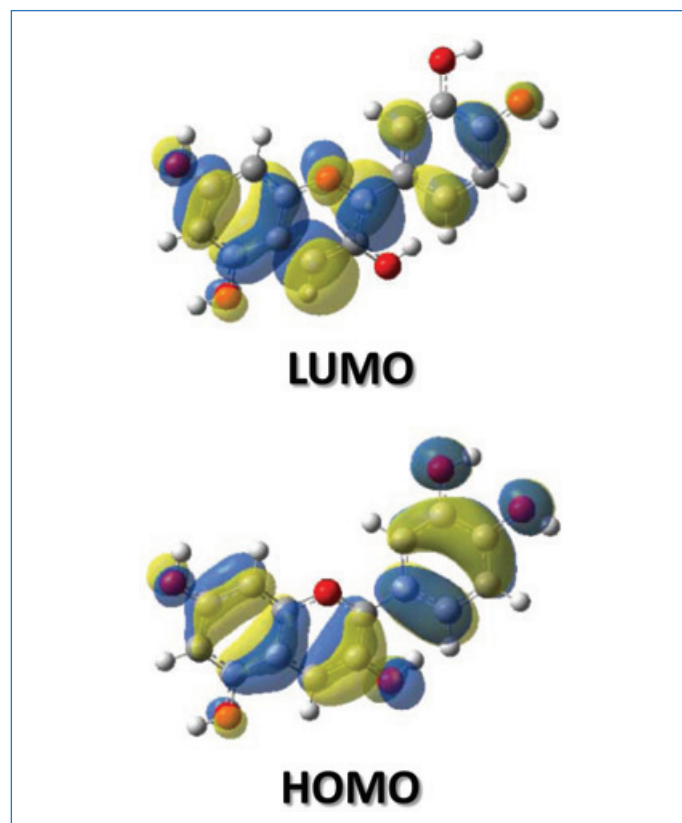


Figure 7 -Modélisation moléculaire de l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) pour la cyanidure.

La modélisation moléculaire pour prédire des mécanismes de réaction

La modélisation moléculaire peut permettre la prédiction ou la compréhension des mécanismes de dégradation, par la simulation des orbitales moléculaires (figure 7) et par le calcul des énergies de liaison des molécules, grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité [11].

Lorsque l'on passe d'un caractère liant dans l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) à un caractère anti-liant dans la plus basse vacante (LUMO) lors d'une transition électronique, on peut déstabiliser une liaison chimique et sa rupture devient alors possible. Mais pour que la liaison rompe, l'énergie apportée doit être supérieure à l'énergie de liaison. Pour les liaisons d'énergie inférieure à 5 10⁻¹⁹ J ($\lambda = 400$ nm), la rupture est assez favorable car elle correspond à des photons de longueur d'onde générés par la lumière ambiante.

Ainsi, en fonction des conditions de luminosité de stockage, il est possible de prédire les liaisons susceptibles de se rompre (par la visualisation des orbitales HOMO et LUMO ainsi que le calcul des énergies de liaison), et par conséquent d'anticiper certains produits issus de la dégradation photochimique.

Mécanisme radical suspecté ? Confirmation par RPE

Si un mécanisme radicalaire est suggéré, la RPE, appelée également résonance de spin électronique (RSE), est une méthode à privilégier pour le confirmer [12]. Cette méthode est basée sur les propriétés d'absorption de radiations électromagnétiques par les molécules possédant des électrons non appariés (espèces paramagnétiques). Les radicaux ayant cette propriété, la RPE permet ainsi de prouver leur présence en

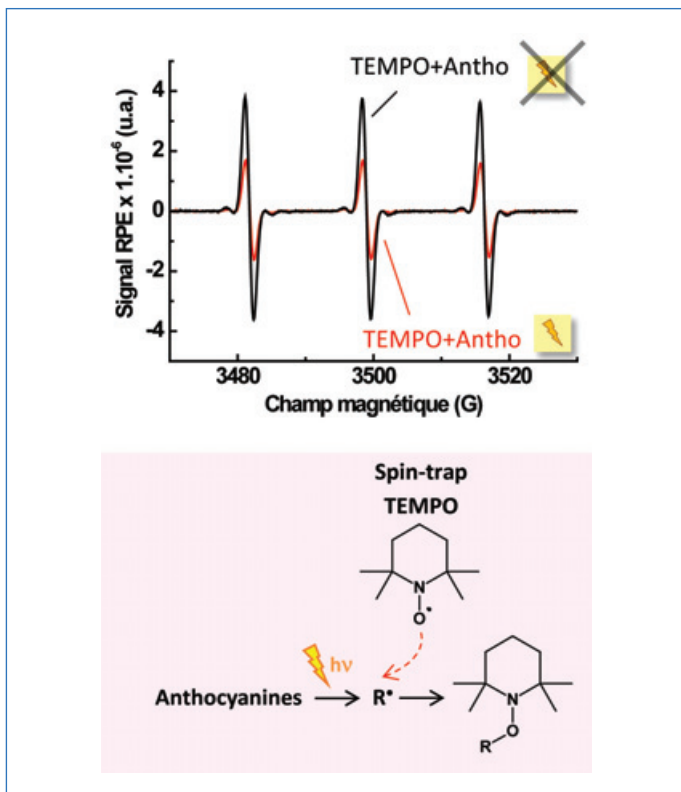


Figure 8 - Spectres RPE sous azote d'une solution acide de TEMPO contenant des anthocyanines extraites de carottes noires, avant et après 100 s d'irradiation (solution aqueuse à pH 3 préparée à partir d'acide chlorhydrique HCl dilué; $C_{\text{TEMPO}} : 10^{-4} \text{ M}$; $C_{\text{anthocyanines}} : 30 \text{ g L}^{-1}$; irradiation: 18 W cm^{-2} ; paramètres d'acquisition: se référer à [10]) et schéma correspondant au mécanisme de piégeage des radicaux par le TEMPO.

solution et par conséquent l'existence d'une réaction impliquant la formation de radicaux.

Cependant, la plupart des radicaux libres en solution ont une durée de vie trop courte pour être détectés par RPE. Ainsi, dans le cas des anthocyanines, un piégeage de spin (« spin trapping ») [13] est nécessaire, ici par le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine 1-oxyl).

Seul en solution et étant une espèce radicalaire, le TEMPO donne un signal RPE. Mais lorsqu'un radical libre est présent en solution, il s'associe avec lui et forme une espèce diamagnétique indétectable par RPE, ce qui conduit à une diminution du signal.

Dans la figure 8, une diminution du signal du TEMPO est observée après irradiation d'une solution contenant du TEMPO et des anthocyanines. Cela met en évidence l'existence de radicaux en solution issus de l'irradiation des anthocyanines et renforce le mécanisme radicalaire suggéré en figure 6.

La voltamétrie cyclique pour l'étude des propriétés d'oxydoréduction

Comme observé dans la figure 5, les anthocyanines peuvent également se dégrader sans source lumineuse. Des mécanismes chimiques autres que radicalaires sont alors responsables de la décoloration.

Par exemple, les colorants peuvent subir des réactions d'oxydoréduction, dont les propriétés, telles que les potentiels d'oxydation ou de réduction, peuvent être déterminées par voltamétrie cyclique [14]. Cette technique électrochimique enregistre la réponse en courant résultant de deux balayages de potentiels successifs en sens inverse de l'électrode de

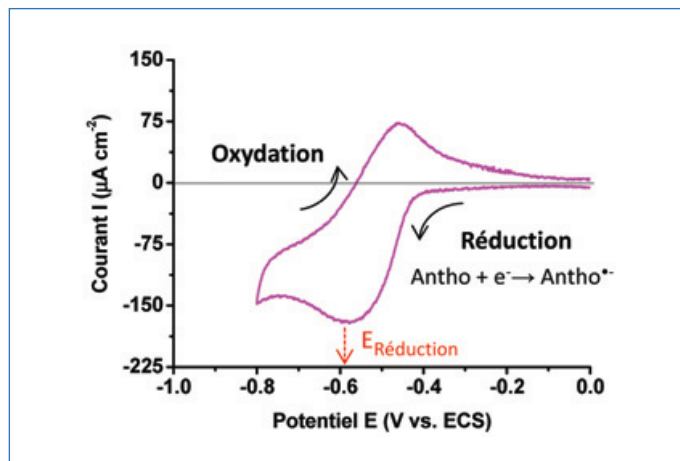


Figure 9 - Diagramme de voltamétrie cyclique sous N_2 d'anthocyanines extraites de carottes noires, en solution acide contenant du chlorure de potassium comme électrolyte de support (solution aqueuse à pH 3 préparée à partir d'acide chlorhydrique HCl dilué; $C_{\text{KCl}} : 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $C_{\text{anthocyanines}} : 1,4 \text{ g L}^{-1}$).

travail sur laquelle se produit la réaction électrochimique étudiée (figure 9). Le potentiel de réduction, $E_{\text{Réduction}}$, peut être directement extrait du diagramme de voltamétrie cyclique. Par comparaison avec le potentiel d'oxydation d'une autre espèce en solution, par exemple un agent réducteur, la possibilité d'une réaction d'oxydoréduction peut être évaluée.

Dans le cas de l'ajout d'acide ascorbique ($E_{\text{Oxydation}} \approx 0,4 \text{ V vs. ECS}$ (électrode au calomel saturé) [10]), la différence de potentiel redox, $\Delta E = E_{\text{Oxydation}} - E_{\text{Réduction}}$, est inférieure à 1 V. Ainsi, une réaction d'oxydoréduction entre les anthocyanines (Antho) et l'acide ascorbique (A) est possible :



L'allure du voltamogramme renseigne également sur la réversibilité de la réaction d'oxydoréduction. Dans la figure 9, la courbe de voltamétrie cyclique n'est pas symétrique; la réaction de réduction n'est donc pas complètement réversible. Cela est cohérent avec une dégradation de la coloration en milieu réductif. En effet, alors que l'acide ascorbique améliore la photostabilité des anthocyanines (figure 6), sa présence en solution est néfaste face à la chaleur [10]. Cela peut alors s'expliquer par la réaction d'oxydoréduction qui s'opère entre les anthocyanines et l'acide ascorbique. Dans ces circonstances, pour empêcher ou diminuer cette dégradation, s'il n'est pas possible de retirer l'acide ascorbique de la formulation, des additifs alimentaires supplémentaires doivent être ajoutés, comme l'acide chlorogénique ou l'acide sinapique mentionnés précédemment.

Cette différence de réactivité des composés en solution face aux différents modes de stockage montre qu'il est essentiel de séparer les deux effets (thermique et photochimique) dans la phase de recherche de nouvelles formulations pour mieux comprendre la stabilité des anthocyanines utilisées comme colorants dans les boissons.

Quelles solutions pour empêcher la décoloration ?

L'utilisation de différentes méthodes d'analyse en parallèle permet de suivre la stabilité de colorants en solution et de comprendre les mécanismes de dégradation pouvant être en jeu (mécanisme radicalaire, oxydoréduction...). Les résultats

obtenus donnent les premiers indices permettant d'imaginer des solutions pour la stabilisation de colorants face à leur environnement.

Pour les colorants sensibles aux facteurs environnementaux, tels que les anthocyanines, l'idéal serait évidemment de conserver les solutions à basse température et dans le noir. Cependant, les colorants sont utilisés en industrie pour l'aspect visuel qu'ils confèrent aux produits. Par conséquent, si le contrôle de la température reste relativement possible en pratique, l'effet de la lumière est quant à lui un facteur de dégradation potentiel incontournable. L'ajout de molécules stabilisantes telles que des antioxydants est ainsi indispensable.

L'ajout de tout composé supplémentaire susceptible de dégrader les anthocyanines devrait également être évité. Cependant, cela n'est pas toujours possible, notamment dans le domaine alimentaire, que ce soit pour des raisons de marketing ou tout simplement parce que certains composés sont naturellement contenus dans les fruits ou les plantes à la base de la boisson. De plus, un même composé peut avoir un comportement différent selon son environnement, comme cela a été évoqué pour l'acide ascorbique. Il est alors important de connaître les facteurs critiques sur lesquels se concentrer pour le choix des additifs alimentaires.

Ainsi, il n'est pas toujours possible d'éviter complètement la dégradation, mais elle peut être diminuée ou ralentie.

La démarche d'investigation présentée ici a été élaborée à partir de résultats d'un mélange d'anthocyanines extraites de carottes noires, mais elle reste valable pour d'autres extraits (jus de raisin, patates douces violettes) [10] et peut être appliquée à d'autres colorants naturels (β -carotène) ou synthétiques, en solution.

Évidemment, le choix de solutions pour l'amélioration de la stabilité des colorants dépend de la finalité de la formulation. Dans le domaine des boissons, les additifs alimentaires ainsi que leur concentration sont choisis dans le respect des normes alimentaires en vigueur.

[3] Melo M.J., Pina F., Andary C., Anthocyanins: nature's glamorous palette, in *Handbook of Natural Colorants*, T. Bechtold, R. Mussak (eds), Wiley Series in Renewable Resource, John Wiley & Sons, **2009**, p. 136.

[4] Melo M.J., History of natural dyes in the ancient Mediterranean world, in *Handbook of Natural Colorants*, T. Bechtold, R. Mussak (eds), Wiley Series in Renewable Resource, John Wiley & Sons, **2009**, p. 9; Neven S., The Strasbourg family texts: originality and survival, a survey of illuminating techniques in medieval South Germany, *Revista de Historia da Arte*, **2011**, *W(1)*, p. 75; Mounier A. et al., Red and blue colours on 18th-19th century Japanese woodblock prints: *in situ* analyses by spectrofluorimetry and complementary non-invasive spectroscopic methods, *Microchem. J.*, **2018**, *140*, p. 129.

[5] Beye C., Tounkara L.S., Seck M.A., Thonart P., Fickers P., Opportunités pour la valorisation des végétaux riches en anthocyanes comme sources de colorants alimentaires (synthèse bibliographique), *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, **2015**, *19*, p. 392.

[6] He J., Giusti M.M., Anthocyanins: natural colorants with health-promoting properties, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, **2010**, *1*, p. 163; Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T., Lim S.M., Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits, *Food Nutr. Res.*, **2017**, *61(1)*: 1361779.

[7] Bechtold T., Mahmud-Ali A. Mussak R., Anthocyanin dyes extracted from grape pomace for the purpose of textile dyeing, *J. Sci. Food Agric.*, **2007**, *87*, p. 2589; Yasukawa A., Chida A., Kato Y., Kasai M., Dyeing silk and cotton fabrics using natural blackcurrants, *Text. Res. J.*, **2016**, *87*, p. 2379; Wang H., Hussain M., Zhou W., A novel method for natural dyeing of cotton fabrics with anthocyanin pigments from *Morus Rubra* fruits, *Text. Res. J.*, **2017**, *87*, p. 1896.

[8] Castañeda-Ovando A., Pacheco-Hernández M.L., Páez-Hernández M.E., Rodríguez J.A., Galán-Vidal C.A., Chemical studies of anthocyanins: a review, *Food Chem.*, **2009**, *113*, p. 859.

[9] Rouessac F., Rouessac A., Cruché D., Duverger-Arfuso C., Martel A., *Analyse Chimique, Méthodes et Techniques Instrumentales*, 8^e éd., Dunod, **2016**.

[10] Gérard V. et al., Thermal and photochemical stability of anthocyanins from black carrot, grape juice, and purple sweet potato in model beverages in the presence of ascorbic acid, *J. Agric. Food Chem.*, **2019**, *67*, p. 5647.

[11] Foresman J.B., Frisch Å., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian, **1996**.

[12] Davies M.J., Detection and characterisation of radicals using electron paramagnetic resonance (EPR) spin trapping and related methods, *Methods*, **2016**, *109*, p. 21.

[13] Janzen E.G., Stronks H.J., Dubose C.M., Poyer J.L., McCay P.B., Chemistry and biology of spin-trapping radicals associated with halocarbon metabolism in vitro and in vivo, *Environ. Health Perspect.*, **1985**, *64*, p. 151.

[14] Elgrishi N. et al., A practical beginner's guide to cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.*, **2018**, *95*, p. 197.

[1] Martins N., Roriz C.L., Morales P., Barros L., Ferreira I.C.F.R., Food colorants: challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices, *Trends Food Sci. Technol.*, **2016**, *52*, p. 1.

[2] Solymosi K., Latruffe N., Morant-Manceau A., Schoefs B., Food colour additives of natural origin, in *Colour Additives for Foods and Beverages*, M.J. Scotter (ed.), Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, Elsevier, **2015**, p. 3; Sigurdson G.T., Tang P., Giusti M.M., Natural colorants: food colorants from natural sources, *Annu. Rev. Food Sci. Technol.*, **2017**, *8*, p. 261.

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

*Auteurs correspondants.

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



Les Substances Naturelles : La Panacée ?

Mercredi 27 Novembre 2019

Inscription gratuite mais obligatoire au plus tard le **20 novembre**.
<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/substances-naturelles>

Conception graphique: C&D DÉRETIN | Photo: © BillionPhotos.com - Visions-AD - kosmos111 / Adobe Stock | le 24/09/19

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(I) 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

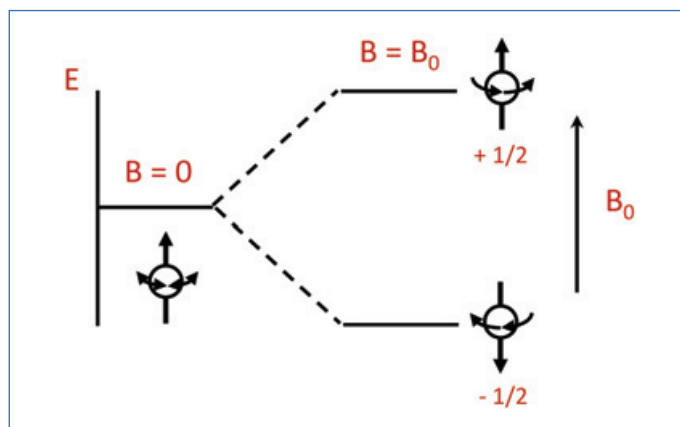


Figure 2 - Effet Zeeman sur un électron libre soumis à un champ magnétique extérieur B_0 . Un électron avec un moment de spin, m_s , de $\frac{1}{2}$ peut avoir deux orientations dans un champ magnétique B_0 qui sont $m_s = +\frac{1}{2}$ et $m_s = -\frac{1}{2}$. L'électron aura deux états d'énergie E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

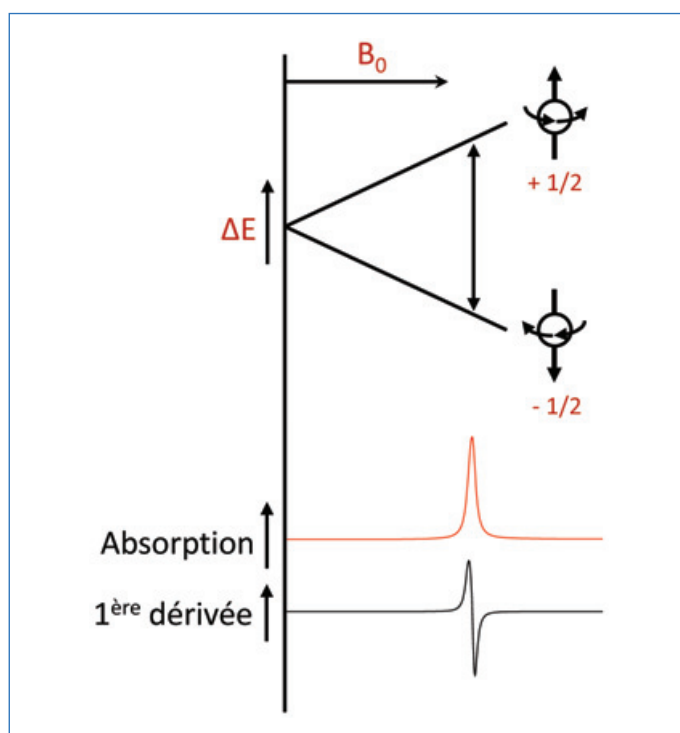


Figure 3 - Principe de spectroscopie RPE sur un électron libre dans un champ magnétique extérieur B_0 . L'absorption correspond à la transition entre les deux états de spin parallèle et antiparallèle à B_0 . La première dérivée correspond au spectre RPE enregistré.

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).

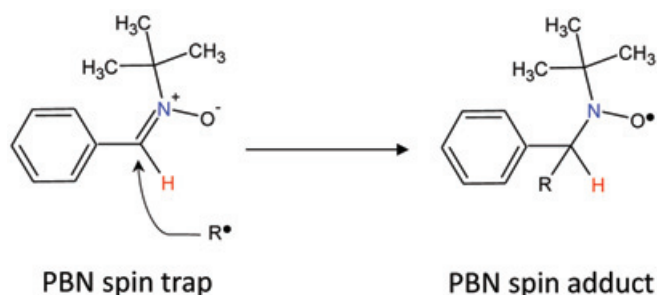


Figure 4 - Réaction de capture d'un radical (R^\bullet) par l'agent de capture radicalaire PBN (« spin trap ») qui conduit à un adduit de spin (« spin adduct »).

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.

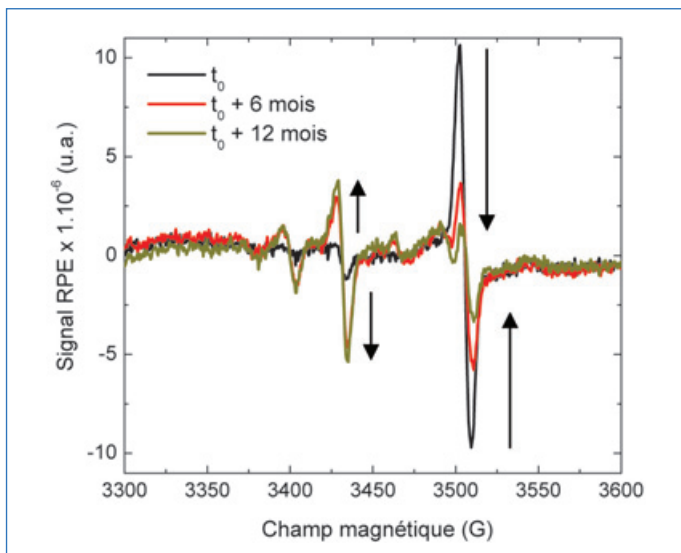


Figure 6 - Évolution du spectre RPE de l'acide carminique dans sa matrice argileuse modifiée exposé à la lumière ambiante [5]. La matrice argileuse est composée de montmorillonite, une argile de formule idéale $\text{Na}_{0,4}[(\text{Si}_4)(\text{Al}_{1,6}\text{Mg}_{0,4})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$,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

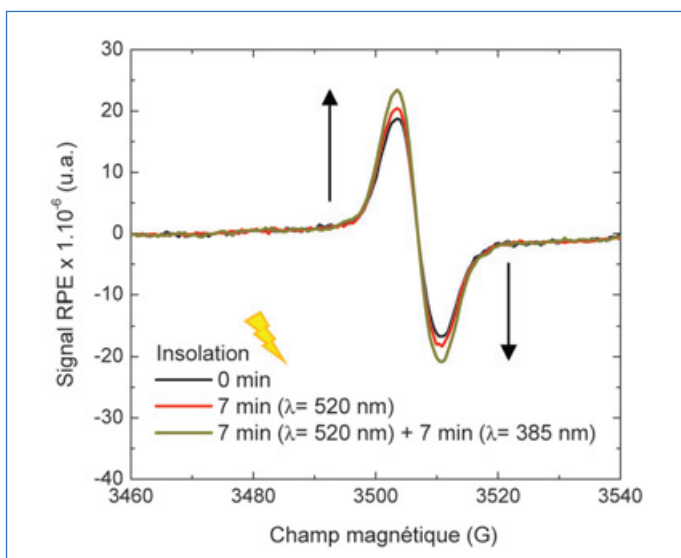


Figure 7 - Effet de l'insolation sur le spectre RPE d'une préparation fraîche d'acide carminique dans sa matrice argileuse modifiée [5]. La matrice argileuse est composée de montmorillonite et de chlorure de polydiallyldiméthylammonium. L'insolation est effectuée au moyen de diodes électroluminescentes 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

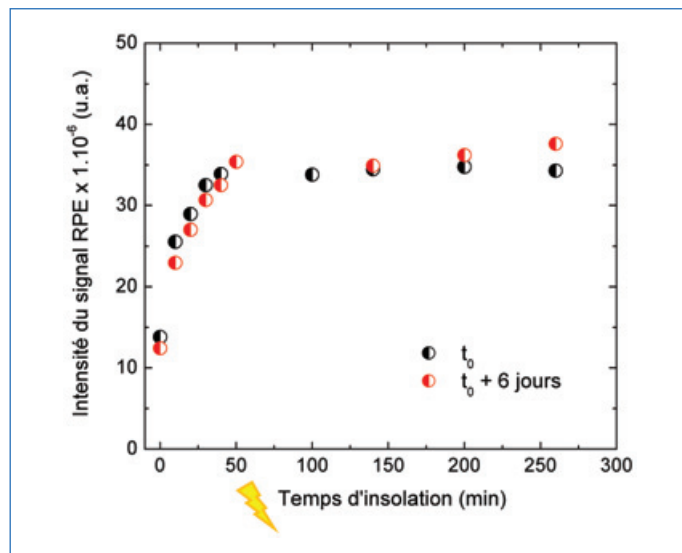


Figure 8 - Influence de la durée d'insolation sur l'acide carminique dans sa matrice argileuse modifiée. Le même échantillon a été insolé à 385 nm (t_0), puis stocké dans le noir pendant six jours, puis à nouveau insolé. La matrice argileuse est composée de montmorillonite et de chlorure de polydiallyldiméthylammonium. 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 corréler 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 diphényliodonium, 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

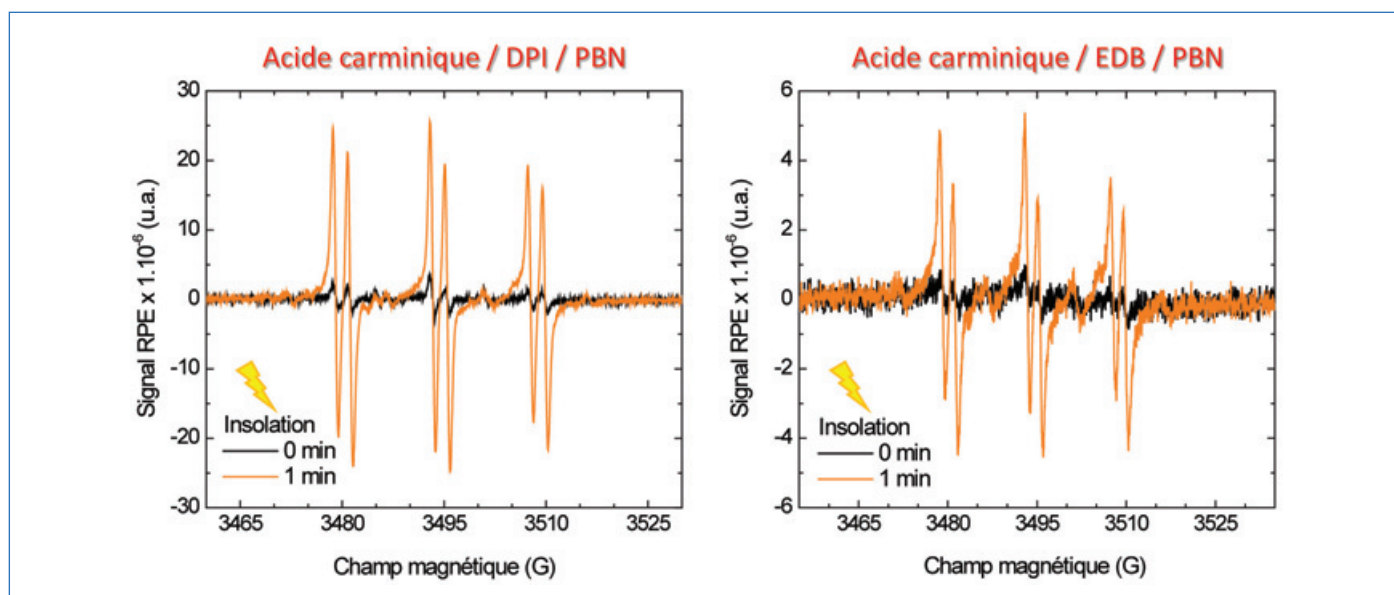


Figure 9 - Spectres RPE en solution (tert-butylbenzène) de l'acide carminique (CA) en présence de N-tert-butyle- α -phénylnitron (PBN) et d'hexafluorophosphate de diphenyliodonium (DPI) (à gauche) ou de diméthylaminobenzoate d'éthyle (EDB) (à droite), avant insolation et après 1 min d'insolation à 385 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, **Viola 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 18
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 Quimica 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

L'association étudiante ENSCMulticolore et sa collection de colorants historiques

L'École de chimie de Mulhouse (ENSCMu) cache en ses murs l'une des plus grandes collections de colorants historiques au monde. Depuis quelques années, une association d'étudiants motivés participe activement à la sauvegarde et la mise en valeur de ce patrimoine culturel. Qu'est-ce qui les motive ?

Quelle est l'origine de cette collection ? Que recèle-t-elle ?

L'ENSCMu a été créée en 1822 à l'initiative de Daniel Koechlin, industriel du textile mulhousien. La formation, intitulée « Cours de chimie appliquée aux Arts », était dispensée sous forme de cours du soir en collaboration avec le Collège municipal de Mulhouse qui était alors le seul lieu d'études supérieures existant en ville. Cette formation était financée par la Société Industrielle de Mulhouse. En effet, l'industrie textile était un des piliers de l'économie mulhousienne et les industriels avaient besoin de chimistes spécialisés dans les colorants pour teindre leurs étoffes. À l'époque, l'école formait davantage des techniciens que des scientifiques et le soutien financier des industriels n'était pas désintéressé, l'objectif étant de former des élèves qui rejoignent ensuite leurs usines.

En 1879, l'école est installée dans de nouveaux bâtiments du fait de l'augmentation du nombre d'élèves. Emilio Noelting en devient le premier directeur. C'est un chimiste spécialiste

des colorants, notamment ceux utilisés dans l'industrie textile, et cela restera la spécialité de l'école jusqu'au début du XX^e siècle.

Ainsi, depuis sa fondation, plusieurs colorants ont été synthétisés à l'ENSCMu. De plus, les industriels de la région qui collaboraient avec l'école ont également effectué des dons. C'est ainsi que s'est formée la collection de l'ENSCMu. Aujourd'hui, elle compte environ 4 600 flacons de colorants essentiellement sous forme de poudre, bien que certains se présentent sous la forme de liquides. Ils sont conservés dans des pots en verre datant du XIX^e siècle et dont la plupart ont encore leur étiquette, écrite à la main (figure 1).

Du fait de l'importance de l'industrie textile en Alsace, les teintures arborées par ces colorants sont extrêmement variées, allant du bleu indigo très sombre au jaune solaire, en passant par le rouge vif. Par ailleurs, nous avons en notre possession différents colorants issus de la garance. Cette plante est très

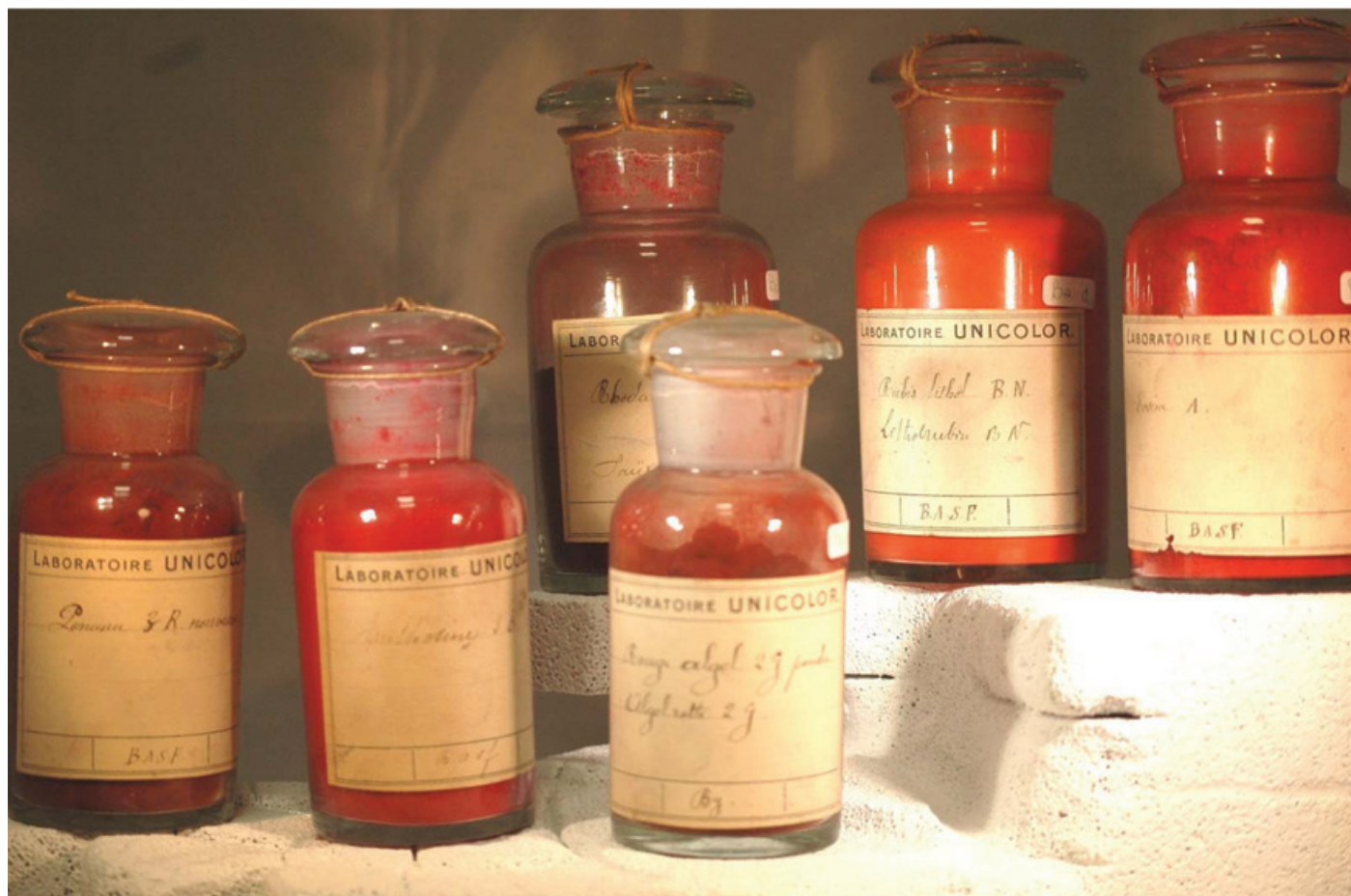


Figure 1 - Sélection de colorants de la collection, © Ingar Farid.



Figure 2 - Ge gauche à droite : flacon d'alizarine, de purpurine et de laque de garance.

importante dans l'histoire de l'industrie textile ; c'est elle qui donnera leur couleur rouge aux pantalons des soldats français lors de la Première Guerre mondiale. Il s'agit en effet d'un des premiers et des seuls colorants disponibles au XVIII^e siècle. À cette époque ils étaient d'origine naturelle et non pas synthétisés chimiquement. Ainsi, des racines de la garance étaient extraits deux colorants rouges : l'alizarine et la purpurine (figure 2).

Mais les flacons de colorants ne sont pas les seules pièces de la collection. Récemment, nous avons mis la main sur plusieurs dizaines de livres en lien avec les colorants. Ce sont surtout des nuanciers et des catalogues d'industriels du textile, utilisés pour présenter leurs produits. Mais il y a aussi divers ouvrages scientifiques, certains généraux, d'autres spécialisés dans les colorants. Ces derniers contiennent des protocoles de synthèse ainsi que des informations les concernant.

« Ce n'est pas très courant de voir une collection de colorants historiques confiée à des étudiants ; comment a émergé cette idée ? »

Durant les années 1990, la collection était gérée par Monsieur Chézeau, directeur de l'ENSCMu jusqu'en 2005, qui s'appuyait sur des projets étudiants pour faire avancer le recensement. Les flacons étaient regroupés dans une salle dédiée sur d'anciennes étagères de bibliothèque en bois. Un travail bibliographique important a été effectué sur cette période, associé à la création d'une base de données.

Après l'accident meurtrier de 2006 à l'ENSCMu – où une explosion a dévasté l'un des bâtiments de l'école –, cette collection a subi des dommages importants et un déplacement en urgence a dû être opéré. À cette période, les conditions de conservation ont été délicates, l'espace disponible étant très restreint dans l'école qui était en reconstruction.

En 2011, un club effectuant des TP de teinture sur textile est créé. Celui-ci n'a pas de lien avec la collection de colorants mais son apparition permettra de faire de nouveau un lien entre la vie des étudiants et cette partie de l'histoire de l'école. C'est enfin en 2016 que l'association ENSCMulticolore sera créée par des étudiants ayant eu écho de l'existence de la collection de colorants et qui se sont mis à cœur de la remettre

en avant. Les débuts ont été difficiles car il a fallu trouver un lieu de stockage pour les colorants et les y déplacer. Mais petit à petit, les choses ont avancé et la collection a pu être réunie au sein d'un local au LPIM (Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires), laboratoire jouxtant l'école. Depuis, l'objectif de l'association est de répertorier la collection de colorants, de la conserver, mais aussi de la promouvoir car c'est un pan très important de l'histoire de l'école mais aussi du bassin mulhousien.

L'association est née suite à l'initiative d'élèves ; il est important qu'elle continue à être gérée par eux. De l'avis même de M. Allonas, notre tuteur et référent auprès de l'école pour ce projet, « l'établissement appartient aussi à ses élèves. » Ainsi, la vie de l'école est rythmée par les initiatives qu'ils prennent et les actions qu'ils mènent. L'école accorde sa confiance à ses élèves car elle sait ce dont ils sont capables : ces jeunes adultes seront des ingénieurs dans deux ou trois ans, avec des responsabilités et des comptes à rendre à leurs supérieurs.

« Comment gérez-vous cette collection au quotidien ? Comment faites-vous lors des changements de promotion et donc des responsables ? »

L'intégralité des colorants est centralisée au même endroit, un local au sein du LPIM. Du fait de la nature de ce site, nous n'avons pas directement accès à la collection, mais nous sommes en contact avec des personnes travaillant au laboratoire qui nous assurent l'accès aux colorants quand nous le souhaitons. Les pots de colorants stockés au LPIM sont rangés dans des boîtes afin de les protéger.

Toutefois, un de nos objectifs étant de faire connaître la collection, une sélection des plus beaux flacons est exposée dans une vitrine du hall de l'école. Le travail effectué lors des séances de tri, le reconditionnement et le nettoyage permettront d'en assurer l'alimentation et le renouvellement régulier. Nous l'étofferons avec des affiches contenant des informations sur les colorants et leur histoire, recueillies lors de nos futures séances de bibliographie.

ENSCMulticolore comporte un peu plus d'une vingtaine de membres issus de toutes les promos de l'ENSCMu, dont cinq membres du Bureau qui s'occupent de la direction globale de l'association (actions à mener, organisation des séances de tri...). Les membres de l'association accomplissent un certain nombre de tâches hebdomadaires, parmi lesquelles :

- les séances de tri où nous répertorions un à un les colorants dans une base de données ;
- le reconditionnement des pots abîmés ou cassés ; il est toujours dommage de devoir se séparer d'un pot car l'esthétique de ceux-ci et surtout de leur étiquette est non négligeable, mais c'est la préservation des colorants qui prime (figure 3) ;
- les séances de bibliographie où nous exploitons les livres de la collection et les mettons en lien avec les colorants ;
- le remplissage de la vitrine avec de nouveaux flacons ainsi que l'apport d'affiches explicatives ;
- les journées « portes ouvertes » où nous réalisons un TP de teinture ;
- la mise à jour du site Internet de l'association et de la page Facebook, et bientôt la création d'un compte Instagram permettant une meilleure visibilité de nos projets.

Toutes ces activités impliquent des réunions régulières entre les membres du Bureau mais aussi avec notre tuteur. En 2018, l'association a reçu le prix PIRA (Prix Initiative Région Alsace), catégorie Patrimoine (figure 4). Ce prix récompense des associations alsaciennes œuvrant au développement de la Région,



Figure 3 - Deux pots du XIX^e siècle et un colorant ayant dû être remploté.



Figure 4 - Le prix PIRA.

dans trois catégories : solidarité, patrimoine et environnement. Il a été très important pour l'association car grâce à lui, nous avons pu faire connaître l'association et la collection en dehors de l'ENSCMu. De plus, la dotation qui l'accompagne assure à l'association une indépendance financière confortable pour les prochaines années. Enfin, ce fut très gratifiant pour les membres fondateurs de l'association qui ont vu leurs efforts reconnus.

Lors du changement de promotion en mars, les rênes de l'association sont confiées aux « première année ». Un système

d'aide 1A/2A est assuré jusqu'à la fin de l'année scolaire mais c'est seuls qu'ils débutent leur deuxième année à la tête du Bureau. Des réunions et des présentations sont réalisées et des documents importants tels que certaines procédures leur sont confiés. La motivation des promotions suivantes est l'élément clé permettant à l'association de perdurer : si aucun étudiant ne souhaite reprendre l'association, elle s'arrêtera sans qu'il soit certain qu'elle soit reprise par la suite. De plus, le mandat d'un Bureau n'est que d'un an, ce qui est souvent trop court pour toutes les actions qu'on souhaite réaliser, la collection étant trop conséquente pour qu'elle soit entièrement triée en une année.

Quels sont les enjeux d'enseignement et de recherche de cette collection ? Est-elle ouverte aux chercheurs ?

Du point de vue de l'enseignement, ENSCMulticolore présente surtout un intérêt pédagogique, les colorants présents dans la collection ne sont pas analysés ou utilisés pour des enseignements. Ils nous permettent donc d'enrichir nos connaissances de manière autonome sur le sujet, par exemple sur les différents types de colorants et de synthèses. De plus, ENSCMulticolore n'est pas qu'un projet étudiant ; c'est surtout une association indépendante qui demande notamment des qualités d'organisation et de gestion de groupe et de projets. La nature de cette collection ainsi que sa rareté impliquent des responsabilités. Nous sommes conscients de gérer un patrimoine historique et culturel précieux, ce qui nous incite à être précautionneux dans nos décisions.

Concernant la recherche, le référent ENSCMulticolore au LPIM a déjà été contacté par le passé par des industriels ou des laboratoires, dans des domaines tels que les cosmétiques ou le textile. Ils souhaitaient réaliser des études sur cette collection mais aucune demande n'a abouti car les risques de dégrader les colorants étaient trop grands. Les échantillons que nous possédons sont trop petits mais aussi trop rares pour que nous risquions de les perdre. Pour le moment, c'est davantage l'aspect patrimonial et historique de cette collection que nous souhaitons mettre en avant, sans toutefois exclure les opportunités qui pourraient se présenter dans le futur.

Nous avons dans l'idée de mener des études de type RMN ou spectroscopie de masse sur des colorants *via* HAC, la junior entreprise de l'école. Cependant, ces analyses étant chères et la collection n'étant pas entièrement recensée, nous préférons nous concentrer sur les recherches bibliographiques.

Que retenir-vous de cette expérience et pensez-vous qu'il serait possible de l'appliquer à d'autres collections universitaires ?

Raphaël Gourronc. D'après mes expériences personnelles, être président d'une association m'a appris énormément sur la gestion d'une équipe et sur l'importance de la communication et de la coordination si l'on souhaite travailler efficacement. En effet, notre association étant encore grandissante, l'organisation et la répartition des tâches sont primordiales pour mener à bien les différents projets sur une année scolaire, qui passe bien souvent trop vite !

J'ai aussi énormément apprécié le fait de participer à une opération de sauvegarde du patrimoine. Je suis intéressé par l'histoire des sciences et je pense que la sauvegarde de ce patrimoine – les colorants dans notre cas, mais ailleurs cela pourra être des instruments scientifiques ou des livres par exemple – est une mission capitale pour les universités ou les établissements en possédant.



Le Bureau de ENSCMulticolore, de gauche à droite : Justine Berton (secrétaire), Raphaël Gourronc (président), Leslie Lopez (trésorière), Marine Foy (vice-présidente), Nicolas Leborgne (responsable tri) devant la vitrine.

Quant à savoir si un projet comme le nôtre est applicable ailleurs, même si cela dépend de la nature des collections – certaines nécessitent peut-être un entretien hors de portée d'étudiants –, nous espérons prouver que des élèves ingénieurs sont parfaitement capables de mener de telles actions. L'appui d'enseignants est évidemment indispensable pour pérenniser les actions menées.

Justine Berton. Secrétaire de l'association, j'ai appris à gérer et à mener une réunion. Cela implique également de rédiger des comptes rendus à la suite de chacune d'entre elles. De façon plus générale, faire partie d'un bureau d'association nous apprend à travailler en équipe, à gérer des projets et à communiquer. Le seul point négatif à mon avis est notre état de frustration lorsqu'on se rend compte de tout le travail qui reste à faire.

Leslie Lopez (trésorière). Faire partie de l'association ENSCMulticolore est une expérience très enrichissante d'un point de vue culturel, car j'ai pu découvrir l'histoire de l'école et de la ville de Mulhouse, mais aussi personnel car travailler en équipe permet de développer des compétences en communication et pour l'organisation. Cependant, je trouve dommage qu'un si grand patrimoine, si intéressant, ne soit pas plus mis en valeur. J'espère que nous et les étudiants

qui prendront la relève les années suivantes arriveront à sauvegarder et à revaloriser ce patrimoine.

Sandra Lefebvre (première présidente d'ENSCMulticolore en 2016). En tant que présidente fondatrice de l'association, l'expérience ENSCMulticolore a été un projet galvanisant et très enrichissant. Il m'a d'abord permis de gérer un projet avec une réelle problématique et une ampleur peu commune. Ensuite, le travail en équipe et les interactions avec des acteurs extérieurs (banques, direction de l'école, mairie...) ont été particulièrement intéressantes et instructives. D'un point de vue culturel, cette expérience est assez unique et nous a fait ressentir une grande fierté quant au travail accompli. La sauvegarde d'un tel patrimoine scientifique était une réelle volonté du groupe d'ingénieurs que nous étions. Le seul point « négatif » ou en tout cas difficile que je pourrais citer a été la frustration de devoir laisser le travail inachevé aux élèves successeurs, notre passage à l'école étant très bref. Cependant, le fait de voir que notre projet perdure montre à quel point il est intéressant et de ce fait, je pense qu'il pourrait être élargi à d'autres collections universitaires. Cette expérience plus que « challengeante » a été un enrichissement unique et une grande fierté pour l'ensemble des membres de l'association.

Laurent Rémy (président 2018-2019). J'ai été président de l'association durant l'année scolaire 2018/2019 et cette expérience a été très enrichissante pour moi en tant que futur ingénieur. En effet, j'ai appris à gérer des projets et des budgets ainsi qu'à diriger une équipe. J'ai aussi eu l'occasion de faire de la communication auprès du grand public – lors des journées portes ouvertes de l'école par exemple –, ce qui implique de savoir vulgariser un sujet comme les colorants, qui peut être très complexe. Et comme tout poste de président, cela a impliqué des responsabilités, comme justifier un budget prévisionnel devant le Conseil d'école ou encore choisir la direction que doit prendre l'association afin de s'assurer qu'elle soit pérenne. Tout cela peut être source de stress, mais savoir le gérer est une compétence qui s'acquiert et c'est un atout indispensable pour un futur ingénieur. Je pense qu'il serait possible d'appliquer ce projet à d'autres collections universitaires. En effet, l'histoire des différentes écoles ou universités passe par ces collections et ces dernières peuvent aider les élèves à mieux comprendre ce qui leur est enseigné et pourquoi cela leur est enseigné. Toutefois, toutes les écoles ou universités n'ont pas la chance d'avoir une telle collection à préserver.

<https://enscmulticolore.wordpress.com>



Chimistes de moins de 35 ans



Rejoignez le Réseau
des Jeunes chimistes de la
Société Chimique de France,
le RJ-SCF !



Réseau des Jeunes Chimistes
Société Chimique de France

Étudiants, doctorants, post-doctorants, ATER, techniciens, ingénieurs, enseignants, chercheurs, concepteurs, opérateurs, assistants techniques dans les secteurs académique ou industriel, *rejoignez-nous* !

- **Un réseau professionnel national** sur mesure sur tout le territoire !
- **Un accompagnement** pendant les études et en début de leur carrière !
- **Des activités auprès du grand public et des scolaires** !
- **Une aide indispensable** à la recherche de stages, de thèses et d'emplois !
- **Une meilleure visibilité** de la chimie française !



Déjà plus de
1 000 membres !



Adhérez en ligne sur www.societechimiquedefrance.fr

À l'ombre d'Éros : une chimie de l'amour ?

Résumé Au-delà de la vie, la mort et la maladie, le pharmacochimiste a pu aborder la question fondamentale de l'amour grâce à la découverte du rôle modulateur de deux neuropeptides, la vasopressine et l'ocytocine, dans différents comportements d'attachement entre individus et entre un individu et son environnement social. Diverses sondes chimiques ont pu être conçues et développées pour mieux comprendre les mécanismes d'action de ces hormones depuis le niveau moléculaire jusqu'au niveau comportemental, ouvrant par ailleurs une piste thérapeutique intéressante pour le traitement de l'autisme.

Mots-clés **Amour, ocytocine, vasopressine, chimie, médicament, chimie biologique, chimie médicinale, autisme.**

Abstract **In the shadow of Eros: chemistry of love?**

Beyond life, death and diseases, the medicinal chemist could recently attempt to address the question of love. This became possible with the discovery of the modulatory role of two central neuropeptides, vasopressin and oxytocin, on attachment behaviors between individuals and between an individual and its social environment. Chemists were able to design and develop molecular probes to better understand the mechanism of action of these two hormones from the molecular to the behavioral levels. This work also paves the way to the development of drug candidates for the treatment of autism.

Keywords **Love, oxytocin, vasopressin, chemistry, drug discovery, chemical biology, medicinal chemistry, autism.**

De la liberté du chercheur

Le chimiste exerce généralement son métier de chercheur dans un environnement soit industriel soit académique. Nul doute que cet environnement conditionne le choix des thématiques qu'il pourra aborder : une recherche plutôt finalisée dans le premier cas, une recherche qui ne l'est pas nécessairement dans le second. La mission première du chercheur académique est de faire progresser la connaissance, *a priori* en toute liberté. Cette liberté est en fait souvent conditionnée par le hasard et la nécessité : hasard des formations, des rencontres, des projets initiaux de thèse ou de stage postdoctoral ; nécessité des financements, des évolutions de carrière, de travail sur « projets porteurs ». Il apparaît de plus en plus rare qu'un projet de recherche soit le pur fruit d'un choix réfléchi motivé par la curiosité scientifique et la recherche du plaisir intellectuel. Ce fut le cas du projet déraisonnablement ambitieux abordé ici.

Du choix du projet de recherche

Le pharmacochimiste s'inscrit dans un champ particulier de la chimie que l'on peut circonscrire à la conception et à la production de molécules permettant de comprendre le vivant, voire de le soigner. Typiquement, les questions abordées en partenariat avec les biologistes et les cliniciens sont les suivantes : qu'est-ce que la vie ? Qu'est-ce que la mort ? Qu'est-ce que la maladie ? Depuis de nombreuses années, ces questions sont étudiées de manière translationnelle depuis le niveau de l'individu dans son intégralité physique et sociale jusqu'au niveau moléculaire. C'est ainsi que la contribution du chimiste est importante. En effet, dans la lignée de Démocrite, Épicure et Lucrèce, il est désormais admis que tout être vivant est constitué de molécules et de vide, et donc que toute fonction biologique macroscopique est la manifestation d'une combinaison extraordinairement complexe de fonctions biologiques

élémentaires résultant d'interactions supramoléculaires. De la même manière que depuis soixante-dix ans on pose la question des mécanismes moléculaires de la vie, de la mort, de la maladie, il nous a semblé qu'il restait une question essentielle à aborder : l'amour. Nous avons donc pris la liberté de nous demander, évidemment sans espoir de ne jamais tous les comprendre : quels sont les mécanismes moléculaires de l'amour ?

L'amour, qu'est-ce que c'est ?

Pour initier tout projet scientifique, il est crucial de bien préciser la question abordée pour espérer apporter quelques éléments de réponse pertinents. Il est également important d'analyser l'état de l'art. Du point de vue des sciences dites « dures », la littérature des années 2000 était quasiment vierge en la matière. Cette thématique de l'amour était par contre travaillée depuis des millénaires par les sciences humaines et sociales qui nous encouragent à distinguer, en schématisant largement, trois formes d'amour nommées *éros*, *philia* et *agapé*. Une simplification à outrance à l'usage du chimiste les définit ainsi : *éros* correspond à l'amour passionnel, l'amour romantique, l'amour physique. Il est défini par Platon selon la formule suivante : l'amour est désir et le désir est manque. Par contraste, *philia* correspond à un attachement jouissif pour un être qui existe, comme par exemple dans le cas de l'amitié, voire de l'amour parental (même si certains distinguent ce dernier sous le nom de *storgè*). *Agapè* enfin est défini comme l'amour universel de son prochain. On voit bien là que l'on a affaire à trois états émotionnels et trois comportements différents, ce qui amène à penser que les mécanismes biologiques et moléculaires sous-jacents sont distincts. Comment les découvrir ? Il fallut pour cela que le hasard et la perspicacité de collègues naturalistes et pharmacologues permettent à l'aube des années 2000 de mettre en lumière deux premières flèches moléculaires de Cupidon : la vasopressine et l'ocytocine.

Vasopressine et ocytocine : deux flèches de l'amour

Ces deux molécules sont connues depuis les années 1950. Ce sont des hormones peptidiques produites par l'hypothalamus et libérées par l'hypophyse pour irriguer le cerveau puis le système périphérique. Elles sont composées de neuf acides aminés dont deux cystéines en positions 1 et 6 formant un système cyclique stable (figure 1). Elles ne diffèrent que par deux acides aminés en positions 2 et 8 et ont été remarquablement conservées au cours de l'évolution dans le règne animal. La vasopressine (AVP) est connue pour son activité antidiurétique au niveau rénal, alors que l'ocytocine (OT) est utilisée couramment en obstétrique pour provoquer les contractions de l'utérus et l'accouchement [1]. Les travaux pionniers de

Sue Carter puis de Thomas Insel et Larry Young [2-3] ont ouvert la voie à la découverte de multiples autres fonctions physiologiques et sociales de ces hormones (figure 2). Le comportement social particulier de campagnols américains, « prairie voles » ou « meadow » et « mountain voles », a conduit aux premières observations. Les premiers (*Microtus ochrogaster*) forment des couples essentiellement monogames et le male comme la femelle s'occupent de leurs petits avec zèle et partage des tâches, alors que les seconds (*Microtus pennsylvanicus* ou *montanus*) sont plus classiquement polygames et s'occupent de leur progéniture *a minima*. La seule différence observée initialement entre les deux groupes de cette même espèce réside dans une forte activation des systèmes AVP/OT chez les premiers et une carence relative de ces systèmes chez

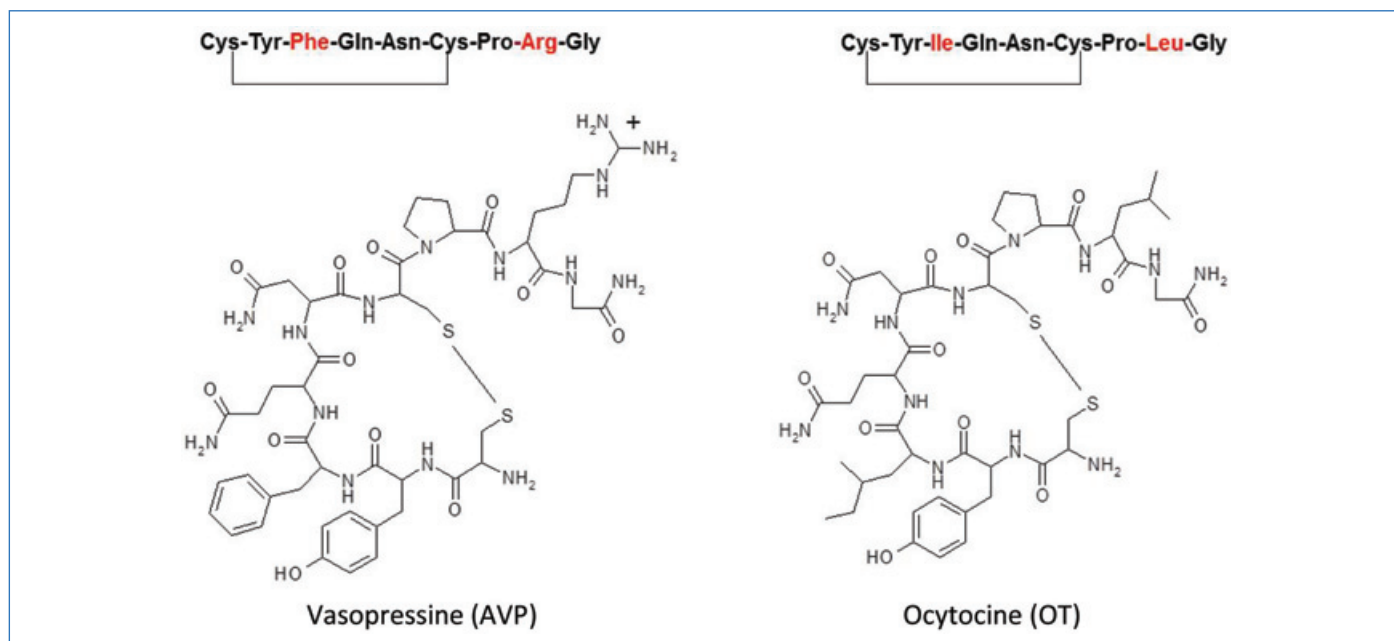


Figure 1 - Structures chimiques de la vasopressine et l'ocytocine.

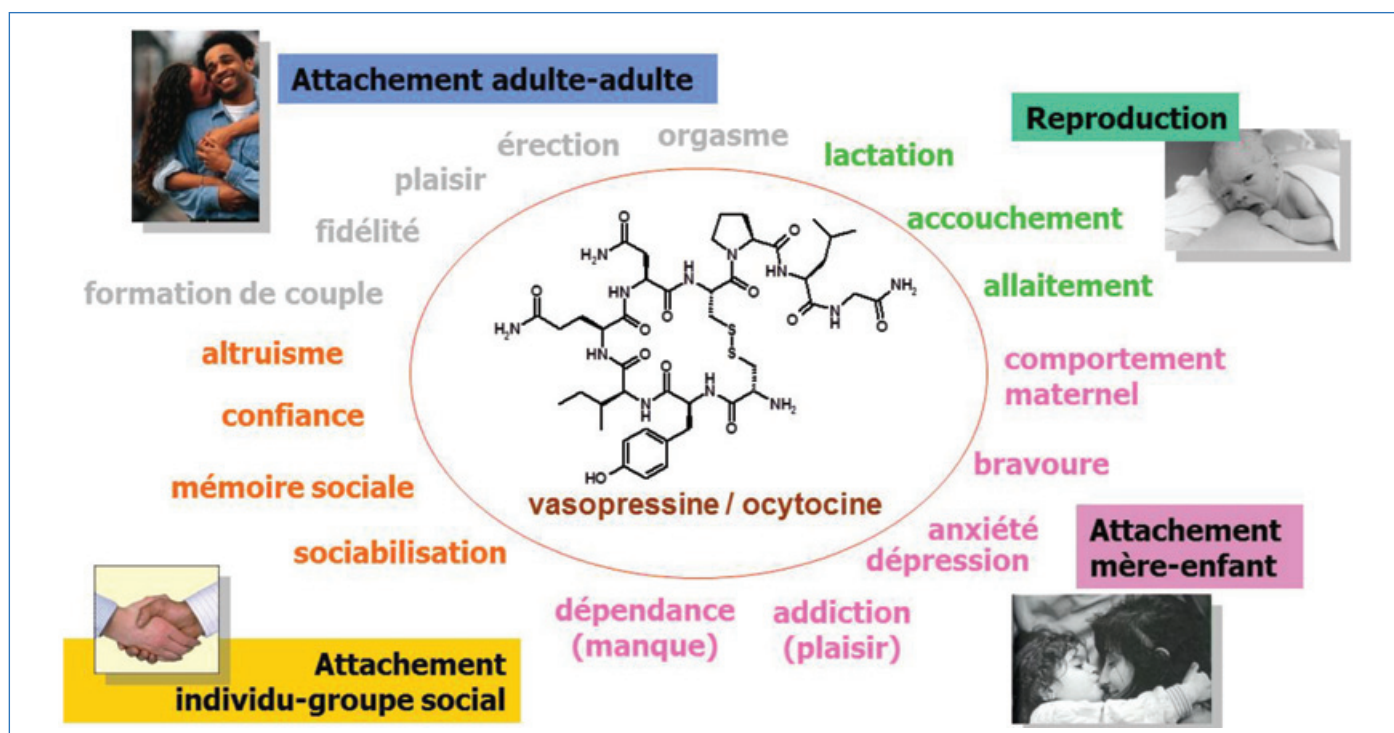


Figure 2 - Fonctions physiologiques et sociales modulées par la vasopressine et/ou l'ocytocine.

les seconds. Ces comportements d'attachement ont pu être inversés par manipulation pharmacologique des hormones ou de leurs récepteurs, avec des nuances à apporter selon le sexe de l'animal.

Depuis, de nombreuses autres expériences chez l'animal, mais aussi souvent chez l'homme, ont montré ou suggéré que ces deux hormones peuvent moduler de nombreuses autres fonctions telles que l'attachement parents-enfants, l'attachement entre adultes, et l'attachement d'un individu à son groupe social. On ne relèvera ici que quelques-unes d'entre elles particulièrement troublantes. Ainsi, la présence d'un promoteur particulier du gène d'un récepteur de la vasopressine semble être responsable de la monogamie et du zèle parental des campagnols de prairie [4]. On retrouve une contribution de cette particularité génétique à la stabilité de la vie en couple chez l'homme [5] ainsi qu'à son comportement altruiste [6]. Les taux d'ocytocine mesurés pendant la grossesse pourraient être un indicateur des manifestations de l'attachement mère-enfant après la naissance [7]. Enfin, l'administration par spray nasal de l'ocytocine semble induire de la confiance entre individus [8] et vient renforcer l'interaction sociale [9].

Des dangers de l'extrapolation et de la vulgarisation abusives

Il convient à ce point de souligner pour le lecteur non averti que, bien que publiés dans des revues scientifiques établies, ces résultats sont généralement le fruit d'une seule étude, réalisée par une seule équipe, avec des données statistiques fragiles liées à la quantification difficile de comportements complexes. Il conviendrait par ailleurs pour chaque résultat de préciser l'espèce animale, le sexe, l'âge, les doses d'agents pharmacologiques administrées, de manière aiguë ou chronique, la voie d'administration, les temps d'observation, etc., tous facteurs pouvant impacter le résultat de l'étude et l'interprétation que l'on en fait. Il ne faut donc pas exagérer abusivement la portée de ces premiers résultats.

A contrario, il ne faut pas non plus les rejeter en bloc car il y a peu de doutes désormais que ces deux hormones et l'expression de leurs récepteurs peuvent venir *moduler* de nombreuses fonctions relevant de l'attachement d'un individu à un autre : son enfant, son compagnon ou sa compagne, les membres de son groupe social et de manière générale tout être humain. *Éros, philia et agapè*. Soyons clairs là encore : il ne s'agit en aucun cas de réduire l'amour (osons le mot) aux deux molécules de vasopressine et d'ocytocine et à leurs gènes ou ceux de leurs récepteurs... L'amour développé par un individu, comme tout comportement, est le fruit de ses gènes, de son environnement et de son histoire. Ces molécules ne sont que l'un des innombrables facteurs qui le façonnent ou qu'il/elle façonne. On ne tranchera pas là non plus entre les écoles réductionniste et holistique, la première avançant que le tout est nécessairement la somme *comprise* de ses parties (molécules ?), alors que la seconde affirme que le tout est plus que les parties qui le composent...

Le chimiste, l'ocytocine, et l'amour

Le duo vasopressine et ocytocine constitue donc le premier fil à tirer par le chimiste pour aborder avec ses collègues biologistes cette problématique de l'amour. Il peut contribuer de deux manières : sur le plan fondamental, en concevant des sondes moléculaires pour élucider les mécanismes d'action de

cette hormone aux niveaux moléculaire, cellulaire et physiologique ; et sur le plan thérapeutique, en développant des analogues biologiquement actifs éventuellement utiles pour l'homme.

L'ocytocine (OT) attire plus l'attention des chercheurs que son homologue, la vasopressine, car elle est déjà utilisée en tant que telle chez la femme pour provoquer les accouchements en milieu obstétrique par voie intraveineuse ou pour favoriser l'éjection du lait maternel grâce à un spray nasal (Syntocinon®). C'est un peptide cyclique mais possédant une grande flexibilité conformationnelle (*figure 1*). La molécule a une masse molaire relativement élevée (1 007 g/mol) qui empêche son passage du tractus digestif vers le sang, ce qui exclut toute activité biologique par voie orale. L'activité suite à une administration par voie intramusculaire ou intraveineuse reste extrêmement limitée car ce peptide est rapidement métabolisé, notamment au passage du foie, sa demi-vie étant estimée à cinq minutes. Enfin, le passage de la circulation sanguine périphérique au tissu cérébral est là encore restreint, voire nul, du fait de la taille et de la polarité de la molécule et de l'absence de transport actif ou passif. Seule l'administration par voie intranasale semble permettre d'introduire un faible pourcentage d'OT dans le cerveau [10], où sa durée de vie est estimée à environ vingt minutes. Voilà qui limite donc l'étude et l'exploitation thérapeutique directe de cette hormone pour des pathologies du système nerveux central.

L'ocytocine agit en se fixant principalement à son récepteur nommé OT-R qui a la particularité d'être présent dans les espèces animales les plus anciennes et d'avoir été conservé au cours de l'évolution. Il appartient à la famille des récepteurs couplés aux protéines G qui se replie en un faisceau de sept hélices transmembranaires. Les efforts pour purifier et cristalliser ce récepteur et son hormone sont restés vains à ce jour. En attendant cette preuve définitive, nous avons depuis vingt ans combiné modélisation moléculaire et diverses approches expérimentales indirectes pour tenter de caractériser le mode d'interaction entre l'ocytocine et OT-R, ou entre la vasopressine et ses récepteurs V1A et V2. Ces hormones forment un complexe supramoléculaire parfait avec leur récepteur puisque chacun de leurs acides aminés trouve son complémentaire au sein d'une poche localisée dans le tiers supérieur de la partie transmembranaire de la protéine réceptrice. Les interactions plus particulièrement responsables de l'affinité, de la spécificité de cible ou d'espèce, et de l'efficacité fonctionnelle du complexe ont été identifiées par mutagenèse dirigée, marquage covalent et relations structure-activité [11] (*figure 3*). Ce modèle thermodynamique qualitativement satisfaisant ne peut cependant pas rendre compte quantitativement des interactions ligand-récepteur qui sont sous contrôle cinétique et dynamique, dans un milieu complexe et hétérogène (membrane lipidique, eau libre et eau chélatée). Il n'a donc qu'une valeur prédictive limitée, comme tous les modèles de ce genre. Il a cependant permis d'identifier que la chaîne latérale de l'acide aminé en position 8 des deux hormones était la seule pointant vers l'extérieur du récepteur, et donc dérivable pour produire des sondes traçables et mieux visualiser notre flèche et sa cible, *in vitro* et *in vivo*.

Le voir pour le croire : visualiser les récepteurs de l'ocytocine et de la vasopressine

Pour analyser les interactions entre l'ocytocine, la vasopressine et leurs récepteurs, nous avons conçu plusieurs types

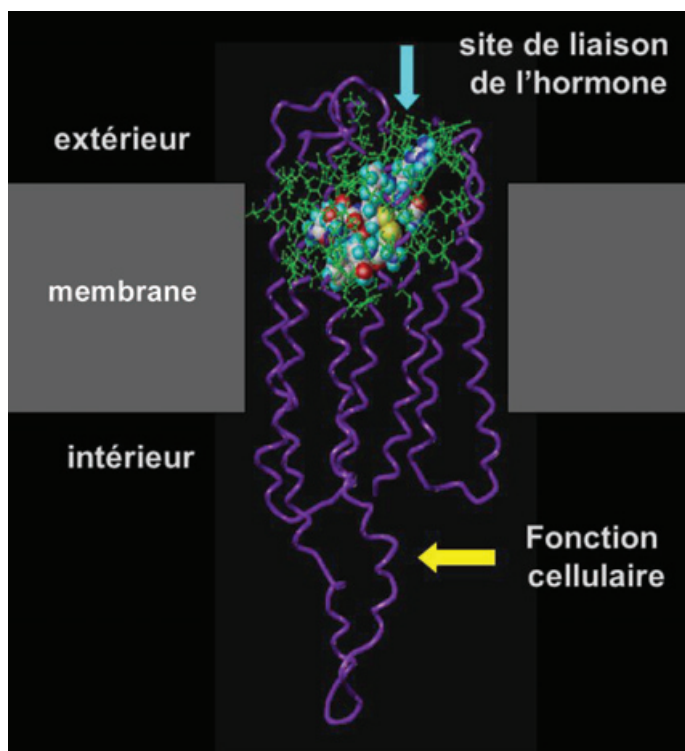


Figure 3 - Modèle moléculaire de l'ocytocine (représentation atomique : carbone blanc, azote bleu, oxygène rouge, soufre jaune) dans le récepteur OT-R (représentation du squelette de la protéine en violet et des acides aminés au contact de l'hormone en vert). Modèle construit par homologie avec la structure cristallographique d'un récepteur similaire.

de sondes fluorescentes en introduisant sur l'ocytocine et sur des ligands spécifiques de ces récepteurs des espaceurs appropriés porteurs de fluorophores classiques ou originaux. Le premier défi, qui a été relevé [12-13], était de conserver l'affinité et la spécificité de ces sondes pour leur cible. Le deuxième défi était de marquer spécifiquement le récepteur cible. L'objectif a été atteint dans un premier temps en utilisant la technique de transfert d'énergie par résonance en fluorescence (FRET) qui consiste à exprimer le récepteur fusionné à une protéine fluorescente émettant à la longueur d'onde d'absorption du fluorophore porté par le ligand (figure 4). Un marquage très spécifique a ainsi été obtenu, ce qui a notamment permis de développer des tests de criblage à haut débit et de démontrer l'existence d'holo- et d'hétérodimères de ces récepteurs recombinants [12-13].

Dans un second temps, il est apparu nécessaire de s'affranchir du marquage du récepteur pour pouvoir travailler en milieu physiologique. Le FRET entre ligands voisins a ainsi permis

de prouver l'existence d'oligomères de récepteurs d'ocytocine en milieu recombinant (figure 5), mais aussi pour la première fois en milieu physiologique, à la limite de la sensibilité et de la spécificité du système [14]. Pour améliorer ce marquage, nous avons eu recours au concept de sondes « turn-on ». Des analogues de l'ocytocine ou de la vasopressine ont ainsi été dotés de fluorophores totalement éteints en milieu aqueux, mais pouvant plonger et s'allumer dans la membrane cellulaire hydrophobe lorsque le ligand est associé à son récepteur (figure 6). Ces sondes ont permis un marquage remarquablement spécifique et sensible de récepteurs dans des systèmes cellulaires grâce à des fluorophores se rapprochant des longueurs d'ondes élevées, ce qui ouvre la voie à de l'imagerie *in vivo* non radioactive en traçant spécifiquement le complexe supramoléculaire ciblé [15-17].

L'amour est-il une maladie ?

Le « chemobiologiste » conçoit et développe des molécules pour comprendre le vivant. Le pharmacochimiste ou chimiste médicinal peut, lui, tenter de développer des médicaments. Encore faut-il pour cela qu'il y ait un besoin thérapeutique. L'amour est-il une maladie ? *Éros* est sans aucun doute une addiction et la souffrance associée au chagrin d'amour en est l'expérience et l'expression par le manque et la négative. L'incapacité à s'aimer soi-même, à aimer l'autre, ne pas être aimé : voilà sans doute aussi des sources de souffrance. Doit-on pour autant envisager un traitement allopathique ? C'est là un débat éthique et un débat de société qui nous dépassent. Si, comme on l'a vu, l'ocytocine permet de moduler les sentiments et les comportements d'attachement, on peut entrevoir la possibilité effrayante d'interagir sur ce système en l'activant par des agonistes ou en l'inactivant par des antagonistes du récepteur OT : le philtre d'amour de Tristan et Yseult, le soma d'Aldous Huxley, le parfum de Patrick Süskind... L'avancée de la connaissance semble cependant inéluctable ; reste à savoir ce qu'en feront les chimistes et les hommes.

De l'amour à l'autisme

Parmi les multiples études récentes des fonctions liées à l'ocytocine, il a été remarqué que si l'on bloquait les récepteurs OT chez des campagnols, des rats ou des souris nouveau-nés, on altérerait les interactions sociales de l'animal et sa capacité à se développer normalement [18]. Cette observation a été mise en perspective avec les troubles du spectre

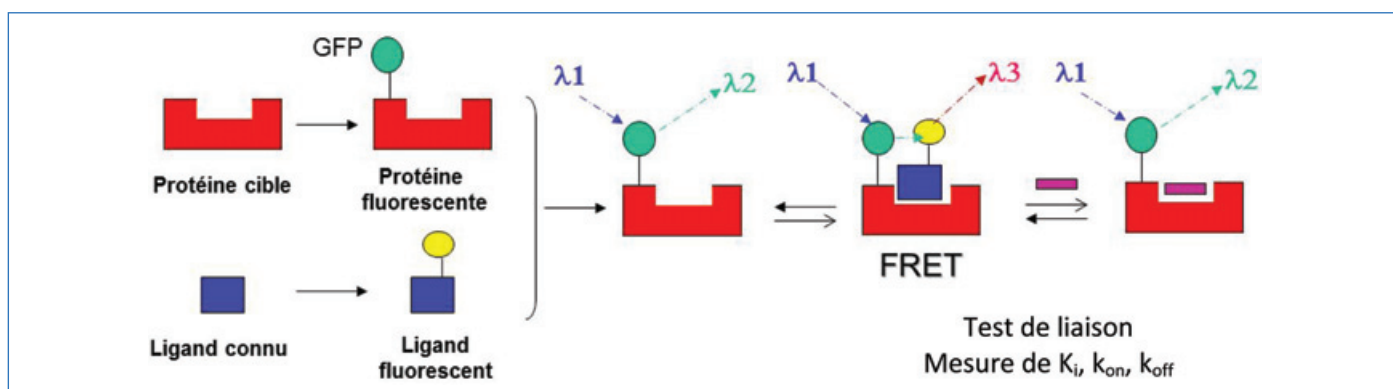


Figure 4 - Test de liaison entre un ligand et une protéine par transfert d'énergie par résonance en fluorescence (FRET). Le fluorophore de la protéine peut être la « green fluorescent protein » (GFP) [12-13].

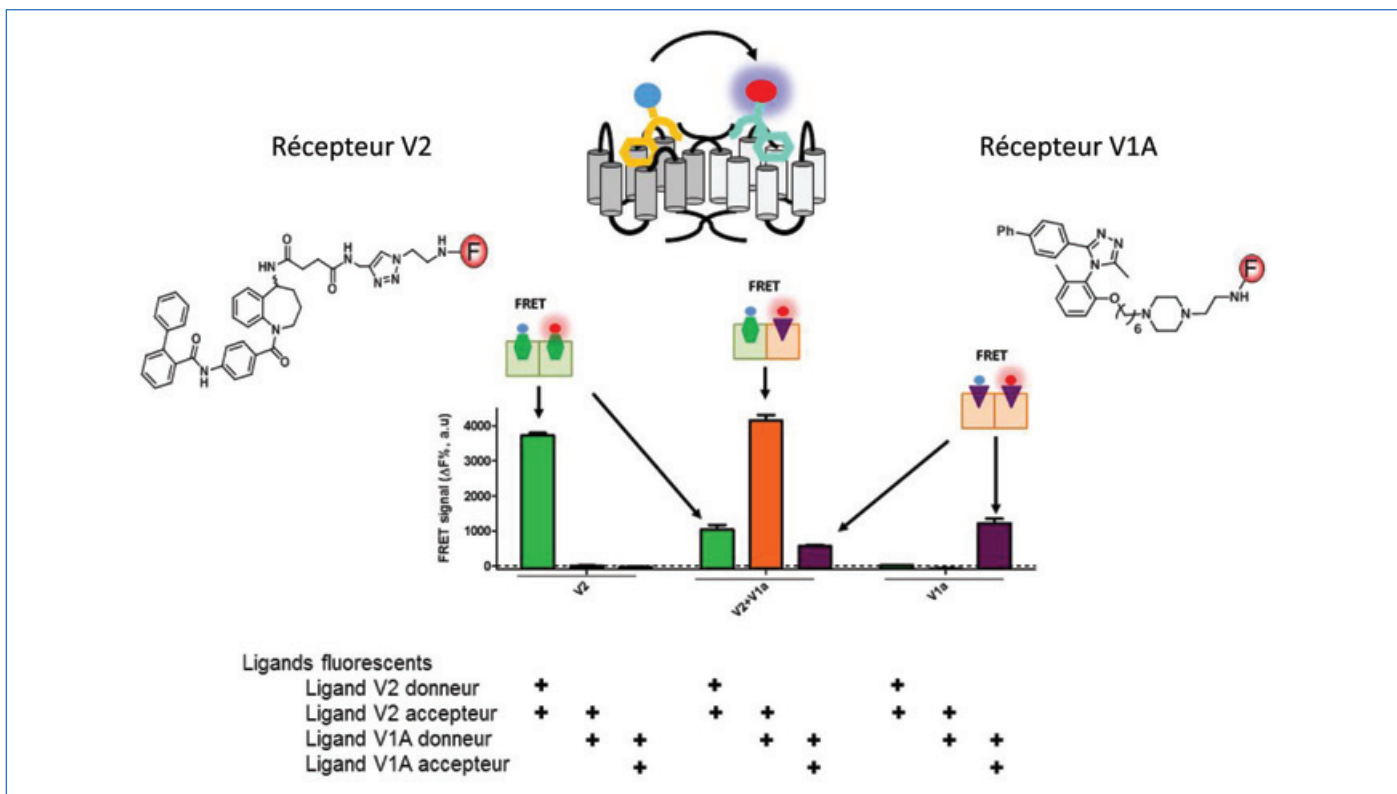


Figure 5 - Démonstration de l'existence de monomères et d'homo- et hétérodimères de récepteurs de la vasopressine par FRET entre ligands spécifiques fluorescents donneurs et accepteurs. Cellules n'exprimant que le récepteur V2 (trois colonnes de gauche), que le V1A (trois colonnes de droite), ou coexprimant les deux récepteurs [12].

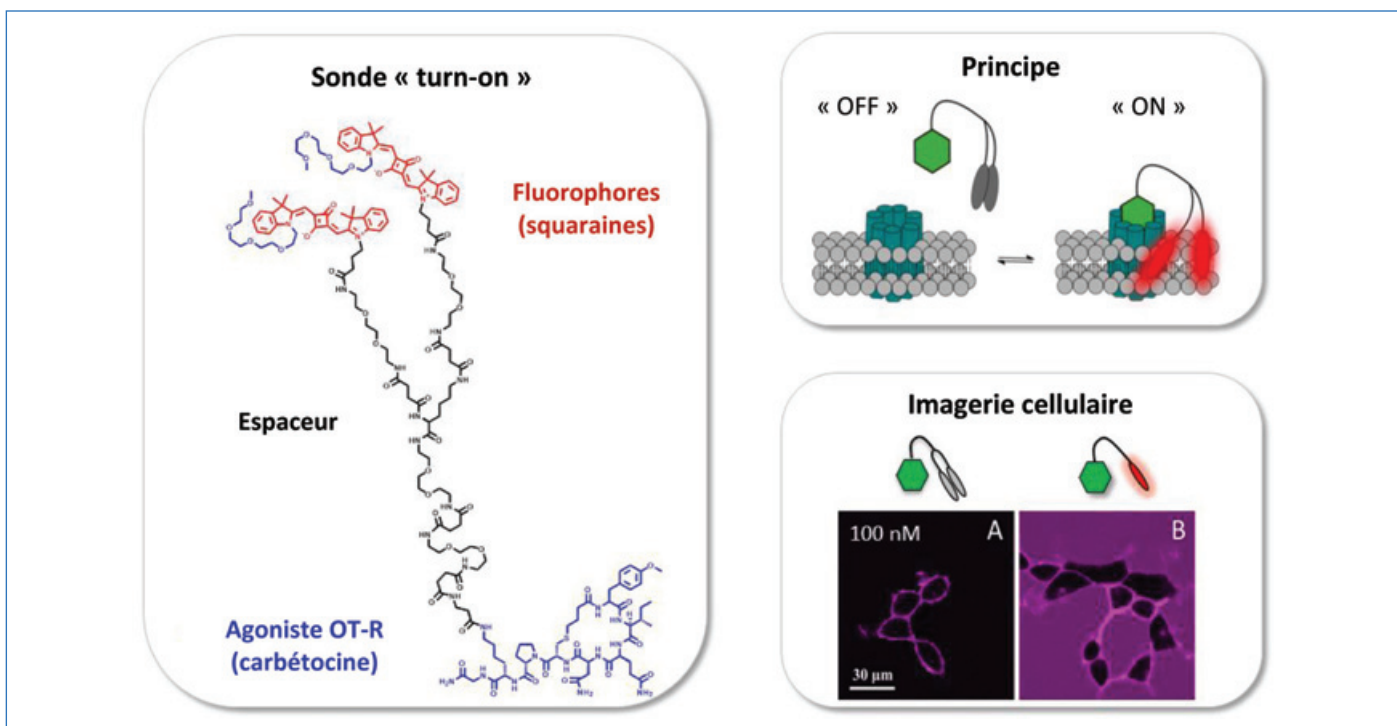


Figure 6 - Sondes « turn-on » pour les récepteurs de l'ocytocine. Le marquage du récepteur OT-R est beaucoup plus intense et spécifique avec la sonde « turn-on » (A) qu'avec une sonde fluorescente classique (B) [15-17].

autistique chez l'être humain. De multiples expériences ont alors indiqué qu'il pouvait y avoir des fonctions ocytocinergiques altérées chez les autistes et que l'administration aiguë par voie nasale de cette hormone semblait améliorer au moins temporairement leur état : moins de stéréotypies, amélioration du contact visuel, du décryptage des émotions, des interactions sociales [9, 19-21]. Pour les raisons énumérées en début d'article (difficulté d'absorption, instabilité

métabolique), auxquelles s'ajoutent un certain manque de spécificité et une impossibilité de protection industrielle, l'ocytocine elle-même ne peut pas être développée comme médicament. Le défi consistait donc à concevoir un analogue administrable par voie orale, efficace, stable, non toxique et brevetable. Deux stratégies ont été suivies en parallèle : la conception rationnelle de mimes actifs (agonistes) d'une part, et le criblage robotisé d'autre part.

À la recherche d'une première clé

Il y a deux approches pour trouver une clé s'adaptant à une serrure : s'appuyer sur la connaissance de l'empreinte du trou de serrure pour concevoir directement la clé idéale ; tester des milliers de clés en espérant trouver la bonne. La première est dite « rationnelle », la seconde est connue sous le nom de criblage. Ces deux méthodes appliquées à la recherche d'un ligand pour un récepteur donné ont fait leurs preuves et nous les avons mises en œuvre parallèlement pour découvrir un premier agoniste non peptidique « drug-like » du récepteur de l'ocytocine.

La conception rationnelle a nécessité plusieurs années de validation expérimentale du modèle moléculaire du récepteur OT. Ce modèle a permis d'identifier les résidus de l'OT nécessaires à l'agonisme : les résidus 2, 3 et 4. Nos tentatives pour mimer ces trois résidus par des molécules non peptidiques plus ou moins rigides pouvant adopter la conformation idéale ont effectivement abouti à la découverte de ligands micro-molaires. Malheureusement, ces ligands se sont révélés être des antagonistes, capables de se lier mais incapables d'induire l'activation du récepteur.

En parallèle, l'approche criblage a été mise en œuvre en utilisant une technique originale basée sur le FRET que nous avons développée et brevetée et qui est exploitée par l'industrie (voir au-dessus et *figure 4*). Environ 20 000 molécules de la Chimiothèque Nationale [22] ont ainsi été criblées. La richesse de cette collection a permis effectivement de découvrir des ligands du récepteur de l'ocytocine, mais cette fois encore ces ligands se sont révélés être des antagonistes. La difficulté particulière à trouver des agonistes a pu être expliquée grâce aux études par FRET de l'oligomérisation du récepteur qui suggèrent que le récepteur de l'OT est fonctionnel sous forme d'un dimère, et donc que deux molécules d'OT doivent se fixer simultanément sur deux récepteurs cibles accolés et couplés pour provoquer le signal fonctionnel intracellulaire.

Une seule piste restait alors entrouverte : le criblage par les sociétés Ferring-Wyeth avait conduit à quelques molécules peu affines et peu spécifiques mais qui, pour la première fois, présentaient un caractère agoniste partiel, encore peu satisfaisant. Une troisième stratégie classique a donc été mise en œuvre : une optimisation par modification systématique de ce premier composé tête de série.

LIT-001 et autisme

La modification systématique des trois ou quatre parties du composé Ferring a mis en lumière l'extrême sensibilité et subtilité des relations structure-activité puisque des modifications structurales très minimales conduisent à des molécules dont la spécificité bascule de manière peu prévisible et explicable d'un récepteur à un autre dans le groupe des récepteurs vasopressinergiques (V1A, V1B, V2, OT-R), et dont l'efficacité passe facilement d'antagoniste à agoniste pour le récepteur V2 mais reste obstinément antagoniste pour les récepteurs très similaires V1A et OT [23]. Au bout du compte, un seul agoniste complet du récepteur OT-R a pu être découvert : le composé LIT-001. Il présente des caractéristiques structurales et physico-chimiques qui lui confèrent un caractère « drug-like » avec une bonne probabilité d'absorption, de stabilité métabolique et de passage du sang vers le cerveau où il doit exercer son effet.

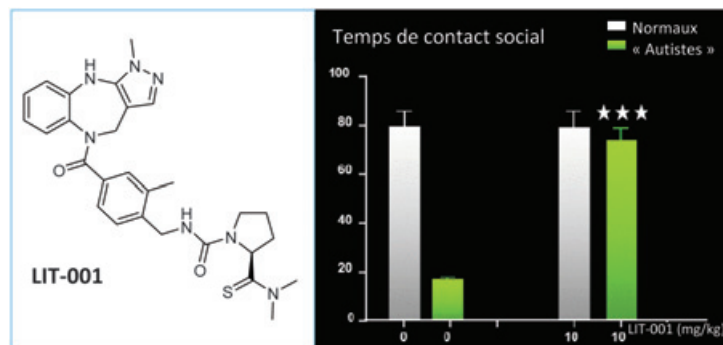


Figure 7 - LIT-001, premier agoniste non peptidique de l'ocytocine actif dans un modèle murin d'autisme. Temps de contact en blanc : entre souris contrôles ; en vert : entre souris modèles d'autisme [25].

Plusieurs modèles animaux ont récemment été développés pour tenter de reproduire chez l'animal les symptômes primaires et secondaires des troubles du spectre autistique. L'équipe de Julie Le Merrer et Jérôme Becker a notamment mis au point et validé un excellent modèle sur souris KO pour les gènes du récepteur opiacé mu [24]. Administré par voie intrapéritonéale à ces souris à la dose de 10 mg/kg, le composé LIT-001 s'est révélé capable de totalement restaurer les interactions sociales dans ce groupe de rongeurs (*figure 7*). LIT-001 est le premier agoniste entier non peptidique du récepteur de l'ocytocine capable de normaliser le comportement d'animaux présentant un comportement modèle des troubles du spectre autistique, après administration périphérique [25].

Ces expériences renforcent ainsi le concept que l'activation du récepteur central de l'ocytocine peut être bénéfique au traitement de l'autisme et LIT-001 ouvre une piste au développement d'un candidat médicament avec ce type de structure et de profil pharmacologique pour traiter les symptômes primaires et secondaires de cette pathologie.

Retour d'expérience

Nous tirerons trois commentaires de ce projet sur l'amour, notamment à l'intention des chimistes hors du domaine de la chimie biologique.

Le chimiste et le vivant

Le vivant est supramoléculaire et la contribution des chimistes est essentielle à la compréhension des mécanismes biologiques élémentaires. Les chimistes identifient et caractérisent la structure des molécules du vivant, modélisent leurs interactions, conçoivent les sondes pharmacologiques qui perturberont les systèmes complexes et permettront de comprendre leurs fonctions, développent les traceurs pour visualiser ces fonctions du niveau moléculaire au niveau macroscopique. Ce sont eux également qui conçoivent et préparent des candidats médicaments pour les nombreuses pathologies non abordables par les biotechnologies. La chimie n'est pas qu'une ingénierie comme d'aucuns le pensent. Le pharmacochimiste est le partenaire nécessaire à tout projet sur le vivant.

De l'orgueil à l'humilité

Le chimiste doit avoir l'orgueil nécessaire pour imaginer pouvoir interagir avec le vivant, pour le comprendre et le soigner. C'est nécessaire à sa motivation et à sa créativité. L'expérience le ramène cependant rapidement à beaucoup d'humilité face

à la subtilité des interactions biomoléculaires, le plus souvent sous contrôle cinétique et non pas thermodynamique, et à l'incommensurable complexité des différents niveaux d'intégration des fonctions biologiques, physiologiques et sociales. Le vivant n'est peut-être finalement pas une science exacte...

Du fondamental à l'appliqué

Il nous semble essentiel de soutenir, et donc de financer, une recherche fondamentale ouverte à la curiosité et au libre désir des chercheurs académiques. Qui aurait pu prévoir que l'observation du comportement atypique de campagnols allait ouvrir les portes à une recherche sur les comportements d'attachement entre un père ou une mère et son enfant ? Entre deux adultes ? Entre un individu et son groupe social ? Comment savoir qu'une question fondamentale (et consciemment très réductionniste) sur la nature chimique de l'amour pourrait conduire à un traitement potentiel de l'autisme, de la douleur et de bien d'autres pathologies ? En paraphrasant Jean-Louis Chrétien qui parlait de l'amour, nous dirons que « *la recherche est une soif qui abreuve les sources.* » Le chimiste en est une goutte d'eau essentielle qu'il conviendrait de ne pas laisser s'évaporer.

- [1] Monks D., Palanisamy A., Intrapartum oxytocin: time to focus on longer term consequences?, *Anaesthesia*, **2019**, 74, p. 1219, doi: 10.1111/anae.14746.
- [2] Williams J., Catania K., Carter C., Development of partner preference in female prairie voles (*Microtus ochrogaster*): the role of social and sexual experience, *Horm. Behav.*, **1992**, 26, p. 339.
- [3] Insel T., Young L., The neurobiology of attachment, *Nat. Rev. Neurosci.*, **2001**, 2, p. 129.
- [4] Lim M. et al., Enhanced partner preference in a promiscuous species by manipulating the expression of a single gene, *Nature*, **2004**, 429, p. 754.
- [5] Walum H et al., Genetic variation in the vasopressin receptor 1a gene (AVPR1A) associates with pair-bonding behavior in humans, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2008**, 105, p. 14153.
- [6] Israel S. et al., Molecular genetic studies of the arginine vasopressin 1a receptor (AVPR1a) and the oxytocin receptor (OXTR) in human behaviour: from autism to altruism with some notes in between, *Prog. Brain Res.*, **2008**, 170, p. 435.
- [7] Gordon I., Zagoory-Sharon O., Leckman J., Feldman R., Oxytocin and the development of parenting in humans, *Biol. Psychiatry*, **2010**, 68, p. 377.
- [8] Kosfeld M., Heinrichs M., Zak P., Fischbacher U., Fehr E., Oxytocin increases trust in humans, *Nature*, **2005**, 435, p. 673.
- [9] Andari E. et al., Promoting social behavior with oxytocin in high-functioning autism spectrum disorders, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **2010**, 107, p. 4389.
- [10] Mens W., Witter A., Van Wimersma Greidanus T., Penetration of neurohypophysal hormones from plasma into cerebrospinal fluid (CSF): half-times of disappearance of these neuropeptides from CSF, *Brain Res.*, **1983**, 262, p. 143.
- [11] Hibert M. et al., Functional architecture of vasopressin/oxytocin receptors, *J. Recept. Signal Transduct. Res.*, **1999**, 19, p. 589.
- [12] Loison S. et al., Selective fluorescent nonpeptidic antagonists for vasopressin V2 GPCR: application to ligand screening and oligomerization assays, *J. Med. Chem.*, **2012**, 55, p. 8588.
- [13] Karpenko I.A. et al., Selective nonpeptidic fluorescent ligands for oxytocin receptor: design, synthesis, and application to time-resolved FRET binding assay, *J. Med. Chem.*, **2015**, 58, p. 2547.
- [14] Albizu L. et al., Time-resolved FRET between GPCR ligands reveals oligomers in native tissues, *Nat. Chem. Biol.*, **2010**, 6, p. 587.
- [15] Karpenko I.A. et al., Fluorogenic squaraine dimers with polarity-sensitive folding as bright far-red probes for background-free bioimaging, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, p. 405.
- [16] Karpenko I.A. et al., Squaraine as a bright, stable and environment-sensitive far-red label for receptor-specific cellular imaging, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, p. 2960.
- [17] Karpenko I.A. et al., Red fluorescent turn-on ligands for imaging and quantifying G protein-coupled receptors in living cells, *ChemBioChem*, **2014**, 15, p. 359.



ÉTUDE N°1
La rencontre

de l'amour

EXPOSITION, DU 08.10.2019 AU 30.08.2020

Palais DÉCOUVERTE

60 ANS
#60Année
60 ans de la République
60 ans de la Cinquième République
60 ans de la République
60 ans de la Cinquième République
60 ans de la République
60 ans de la Cinquième République

INED

- [18] Bales K., Carter C., Sex differences and developmental effects of oxytocin on aggression and social behavior in prairie voles (*Microtus ochrogaster*), *Horm. Behav.*, **2003**, 44, p. 178.
- [19] Yamasue H., Domes G., Oxytocin and autism spectrum disorders, *Curr. Top Behav. Neurosci.*, **2018**, 35, p. 449.
- [20] Hollander E. et al., Oxytocin increases retention of social cognition in autism, *Biol. Psychiatry*, **2007**, 61, p. 498.
- [21] Guastella A. et al., Intranasal oxytocin improves emotion recognition for youth with autism spectrum disorders, *Biol. Psychiatry*, **2010**, 67, p. 692.
- [22] <http://chimiotheque-nationale.cnrs.fr>
- [23] Frantz M.-C. et al., Subtlety of the structure-affinity and structure-efficacy relationships around a nonpeptide oxytocin receptor agonist, *J. Med. Chem.*, **2010**, 53, p. 1546.
- [24] Becker J. et al., Autistic-like syndrome in mu opioid receptor null mice is relieved by facilitated mGluR4 activity, *Neuropsychopharmacology*, **2014**, 39, p. 2049.
- [25] Frantz M.-C. et al., LIT-001, the first nonpeptide oxytocin receptor agonist that improves social interaction in a mouse model of autism, *J. Med. Chem.*, **2018**, 61, p. 8670.

Marcel HIBERT*, professeur, et **Dominique BONNET**, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire d'Innovation Thérapeutique, Faculté de Pharmacie, Université de Strasbourg.

* mhibert@unistra.fr

Les cellules photovoltaïques hybrides à la conquête du bâtiment

Résumé Parmi les technologies solaires de dernière génération, les cellules sensibilisées à colorants ont entamé ces dernières années leur transfert industriel. Grâce à l'amélioration de leurs performances photovoltaïques, leur stabilité et leur qualité esthétique, ces cellules qui peuvent être opaques ou semi-transparentes et colorées pourraient jouer un rôle important dans les bâtiments du futur en devenant de véritables éléments architecturaux. Cet article se focalise sur quelques résultats récents obtenus au laboratoire SyMMES (CEA-CNRS-UGA) à Grenoble et porte sur le développement de différentes séries de photosensibilisateurs purement organiques spécifiquement conçus pour des applications dans ces dispositifs photovoltaïques. Il aborde également les travaux menés en partenariat avec la société suisse Solaronix qui ont conduit à la fabrication de modules semi-transparentes, certains de grande surface servant à la réalisation de la première façade photovoltaïque multicolore réalisée avec cette technologie.

Mots-clés Cellules solaires, colorants organiques, matériaux moléculaires, photovoltaïque, photosensibilisateurs, énergie, bâtiment.

Abstract Hybrid solar cells for building-integrated photovoltaics

Among the new generation of solar cells technologies, dye-sensitized solar cells (DSSC) have initiated quite recently their industrial transfer. Thanks to the improvement of their photovoltaic performances, their long-term stability and aesthetic quality, these cells, that can be opaque or semi-transparent and colorful, can play an important role as architectural elements in the next generation buildings. This article focuses on some recent results obtained in the laboratory SyMMES (CEA-CNRS-UGA) in Grenoble and deals with the development of different series of purely organic photosensitizers specifically designed for application in this class of photovoltaic devices. It also presents some recent studies carried out in collaboration with the Swiss company Solaronix that led to the manufacture of large-area modules for implementation in the world-first multicolor solar facade.

Keywords Solar cells, organic dyes, molecular materials, photovoltaic, photosensitizers, energy, building.

L'émergence des technologies solaires organiques et hybrides

La transition énergétique : le challenge qui concerne toutes les sociétés modernes et qui préoccupe les citoyens tout autant que les acteurs du monde scientifique, économique et politique. Dans ce contexte, le développement des énergies décarbonées non nucléaires et des énergies renouvelables s'inscrit comme une priorité. Parmi les sources d'énergie renouvelable, l'énergie solaire est la plus abondante, disponible, et sa part dans le mix énergétique du futur doit indubitablement être renforcée. Cela passe par des efforts de recherche et développement importants, orientés pour faire progresser l'efficacité et la stabilité des nouvelles technologies, tout en diminuant leur coût de production et en limitant le recours à des procédés de fabrication énergivores ou des ressources rares.

Ces vingt-cinq dernières années, de nombreuses technologies photovoltaïques innovantes ont vu le jour et la chimie a systématiquement joué un rôle majeur dans leur développement. En effet, parmi les approches photovoltaïques de dernière génération, les cellules solaires incorporant des composés organiques, qu'ils soient moléculaires ou macromoléculaires, ont connu des avancées spectaculaires. En 2019, les rendements de conversion des cellules organiques à base de polymères, qui étaient situés aux alentours de 3 % vers la fin des années 1990, ont dépassé les 15,7 % [1]. Les cellules hybrides à base de colorants (« dye-sensitized solar cells », DSSC), également connues sous le nom de cellules de Grätzel, ont vu leurs performances progresser ces dernières années jusqu'à atteindre 14 % [2]. Enfin, il convient de mentionner que grâce aux développements liés à ces technologies,

les dispositifs à base de matériaux hybrides pérovskites halogénées ont connu un essor fulgurant en seulement quelques années, atteignant récemment des rendements record certifiés proches de 24 % [3]. Malgré ces performances supérieures, des travaux sont encore nécessaires afin d'une part de diminuer la toxicité des pérovskites hybrides liée à la présence de plomb, et d'autre part d'améliorer leur stabilité encore trop faible pour permettre leur utilisation sur le long terme.

L'amélioration récente des performances mais également de la stabilité pour les cellules basées sur des matériaux photoactifs organiques rend ces technologies compétitives et ouvre la porte à de nouveaux champs d'applications. Des secteurs jusqu'ici réservés aux cellules silicium comme celui du bâtiment apparaissent maintenant accessibles pour leur déploiement. Dans ce contexte, les recherches se sont orientées ces dernières années vers le développement de nouveaux matériaux plus efficaces et stables et vers l'élaboration de procédés de fabrication compatibles avec un développement industriel de ces technologies.

Cet article se focalise sur les cellules hybrides à colorants, qui ont été intégrées pour la première fois à grande échelle en 2014 par la société suisse Solaronix dans la façade photovoltaïque multicolore d'un bâtiment.

Les cellules à colorants, principe de fonctionnement et limitations

Parmi les différentes approches développées depuis le début des années 1990 à partir de systèmes organiques, les cellules à colorants présentent de nombreux avantages. Basées sur des matériaux peu onéreux, des procédés de fabrication avec un

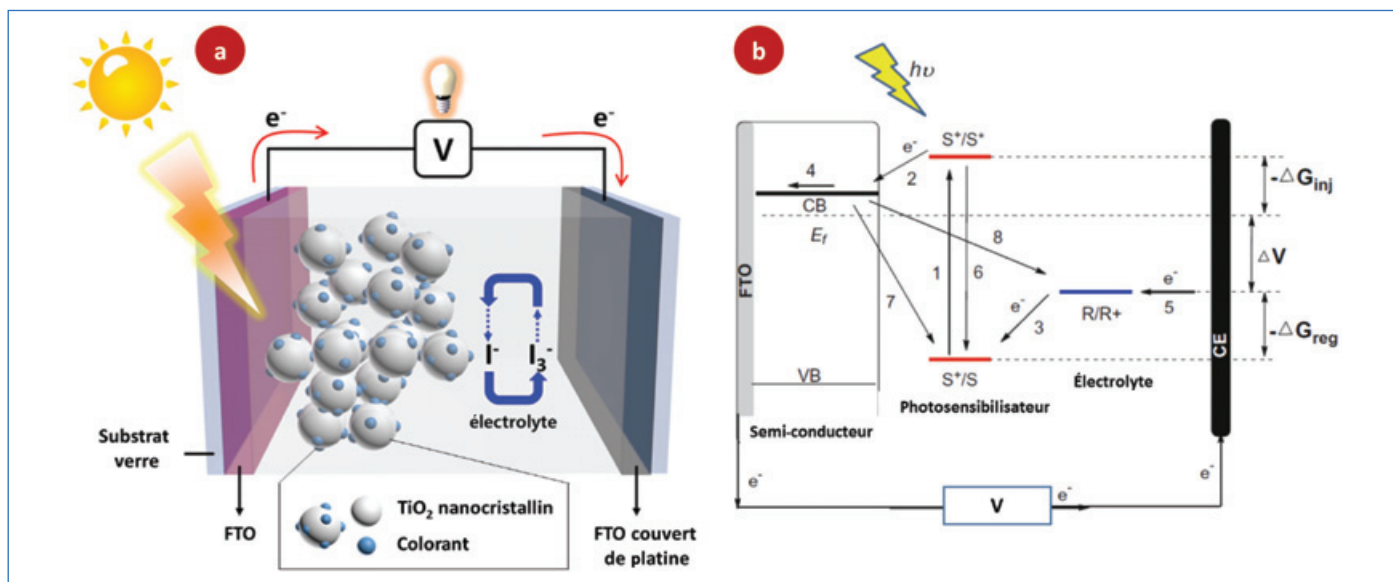


Figure 1 - (a) Schéma de fabrication d'une cellule à colorant. (b) Principe de fonctionnement : sous illumination, le colorant (S) greffé sur la surface du semi-conducteur passe à son état excité (S^*) (1), ce qui donne la force motrice nécessaire (ΔG_{inj}) pour injecter l'électron photoexcité dans la bande de conduction (CB) du semi-conducteur (2). Le colorant à l'état oxydé (S^+) peut alors subir un processus de réduction électrochimique par le médiateur redox contenu dans l'électrolyte (3) ; si la force motrice (ΔG_{reg}) est suffisamment élevée, la régénération du colorant se produit. Simultanément, l'électron injecté dans le semi-conducteur diffuse vers la couche d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) et est extrait vers le circuit externe (4). L'électron atteint la contre-électrode (CE) pour réduire les espèces oxydées dans le couple redox à la surface de la contre-électrode (5). Outre la relaxation directe du colorant excité (6), il existe deux processus possibles de recombinaison d'électrons : la recombinaison de l'électron injecté avec le colorant oxydé (7) ou avec le médiateur redox dans l'électrolyte (8). Figure adaptée de *Molecular devices for solar energy conversion and storage. Green chemistry and sustainable technology*, H. Tian, G. Boschloo, A. Hagfeldt (eds), Springer, 2018.

coût énergétique faible et compatibles avec de grandes surfaces, ces cellules présentent l'énorme avantage de pouvoir être semi-transparentes selon les conditions de fabrication. Elles démontrent de bonnes efficacités de conversion énergétique y compris sous faible ensoleillement et sous différentes orientations. Comparativement aux autres technologies émergentes, leur point fort réside dans leur très bonne stabilité qui peut atteindre plusieurs années [4]. Tous ces avantages en font des candidats particulièrement attrayants pour les applications dans le domaine du bâtiment, en particulier sous forme de pare-soleils ou même comme vitrages [5].

Les cellules solaires à colorants sont des dispositifs simples à fabriquer qui nécessitent trois composants principaux :

- un semi-conducteur à grande bande interdite, en général le dioxyde de titane (TiO₂), mis en œuvre sous forme de couches mésoporeuses, dont la fonction est d'acheminer les électrons photogénérés vers une électrode transparente ;
- un colorant photosensibilisateur possédant une fonction d'accroche pour se greffer à la surface de l'oxyde (à l'origine, ce sont des composés organométalliques qui ont été utilisés) ;
- un électrolyte, en général liquide, contenant un médiateur d'oxydo-réduction qui vient compléter le système.

Le tout est emprisonné entre deux électrodes transparentes conductrices constituées de verre couvert d'oxyde d'étain dopé fluor (« fluorine-doped tin oxide », FTO) [6] (figure 1a).

Dans ces cellules, la séparation des charges photogénérées intervient à l'interface entre le colorant, le semi-conducteur et l'électrolyte. Ces cellules sont dites photoélectrochimiques car la production de courant électrique est le résultat d'un processus photochimique entre le colorant photosensibilisateur et l'oxyde métallique suivi d'un processus électrochimique impliquant le médiateur redox et le colorant sous sa forme oxydée. Le principe de fonctionnement de ces cellules et les différents processus électroniques sont décrits dans la figure 1b. Jusque dans les années 2000, les colorants les plus efficaces étaient des complexes organométalliques à base de ruthénium. Ces colorants dont les performances peuvent

atteindre des rendements proches de 11 %, sont en général basés sur des ligands polypyridine [7]. Les ligands comportent des fonctions d'ancrage pour permettre la formation d'une monocouche moléculaire sur la surface de l'oxyde. Malheureusement, les complexes de ruthénium ont en général de faibles coefficients d'absorption molaire dans le visible, mais surtout le ruthénium figure parmi les dix métaux les moins abondants sur la Terre et ses composés sont souvent reconnus toxiques, voire cancérigènes. Il est donc apparu rapidement que l'utilisation de ce type de photosensibilisateurs pourrait freiner le développement industriel des cellules et que leur remplacement était souhaitable.

Des complexes basés sur des métaux moins nobles ont été développés et employés avec succès ces dernières années. On peut citer notamment les porphyrines de zinc qui ont permis d'atteindre des efficacités aux alentours de 13 % [8] proches des performances record du silicium amorphe. Il faut cependant noter que ces performances sont également étroitement associées au développement d'électrolytes plus performants à base de complexes de cobalt qui ne sont malheureusement pas très stables. Une autre tendance actuelle concerne le développement de photosensibilisateurs purement organiques [9]. Ces derniers présentent certains avantages : leurs propriétés optoélectroniques peuvent être adaptées plus facilement par ingénierie moléculaire, leur coût peut être faible car ils contiennent uniquement des éléments abondants et ils peuvent être synthétisés en peu d'étapes, enfin leurs coefficients d'absorption molaire peuvent être élevés, permettant de diminuer significativement l'épaisseur de la couche d'oxyde sans sacrifier l'efficacité, ce qui génère des économies supplémentaires.

Des colorants simples, robustes et efficaces

Le « design » moléculaire des colorants organiques applicables dans les cellules de type Grätzel est relativement simple et se base sur une architecture de type donneur/pont

π -conjugué/accepteur (D- π -A) ou sur une structure (D-A- π -A) dans laquelle un chromophore à caractère électroaccepteur a été ajouté [10]. Avec une telle conception, il est aisé d'obtenir des composés capables d'absorber efficacement les photons solaires dans le domaine du visible grâce à l'apparition de bandes à transfert de charge. Ce type de transition électronique dans laquelle une fraction importante d'une charge électronique est transférée d'une entité moléculaire riche en électrons à une autre, déficiente en électrons, est souvent observé dans les systèmes moléculaires π -conjugués multichromophores.

Aujourd'hui, des centaines de colorants ont déjà été développés et testés avec succès, permettant d'atteindre des rendements élevés, mais de nombreux progrès restent à faire pour conserver ces performances dans le temps. Les efforts des dernières années se sont focalisés sur l'amélioration des performances photovoltaïques et de nombreux travaux ont porté sur la modulation du cœur π -conjugué en incorporant des motifs variés tels que des unités quinoxaline, benzothiadiazole, benzotriazole ou dicétopyrrolopyrrole [10]. En 2014, des résultats prometteurs ont été obtenus grâce au développement d'une série de molécules contenant l'hétérocycle 2,1,3-benzothiadiazole [11]. Cette classe de photosensibilisateurs comporte à une extrémité le motif triarylamine, très utilisé dans ce domaine du fait de son caractère fortement électrodonneur et de ses propriétés électrochimiques stables. À l'autre extrémité, on retrouve une fonction d'accroche basée sur un motif cyano-acrylique qui permet à la fois un ancrage robuste du colorant sur la surface et une injection efficace des électrons dans l'oxyde du fait de son caractère fortement électroattracteur.

Afin de faciliter un transfert industriel rapide en cas de bonnes performances photovoltaïques, il faut concevoir des molécules facilement accessibles et des méthodes de synthèse impliquant un minimum d'étapes. Le composé RK1 synthétisé dans le cadre de cette étude répond à ce cahier des charges car il peut être préparé en seulement cinq étapes à partir de synthons commerciaux avec un rendement global d'environ 50 % (figure 2) [11]. Ce colorant de couleur orange possède une absorption maximum dans le visible aux alentours de 480 nm. Il contient un chromophore central dissymétrique avec d'un côté du benzothiadiazole un motif 3-alkyl-thiophène pour connecter le groupe électrodonneur, et de l'autre

un motif benzène lié au groupe électroaccepteur. La chaîne alkyle portée par le thiophène apporte la solubilité mais elle rend également hydrophobe la surface du TiO₂ après imprégnation, ce qui permet de réduire les phénomènes de recombinaison entre l'électrolyte et les électrons injectés dans l'oxyde [12]. La présence de l'espaceur benzène à l'autre extrémité pour connecter la fonction d'accroche permet de limiter le rétro-transfert électronique de l'oxyde vers le colorant. En utilisant RK1 comme photosensibilisateur et après optimisation de différents paramètres de fabrication des cellules (épaisseur de la couche mésoporeuse, composition de l'électrolyte...), des efficacités supérieures à 10 % en configuration de cellules opaques et 8 % en cellules semi-transparentes sont obtenues avec un électrolyte liquide contenant le couple redox iodure/triiodure [12].

Pour l'application pratique de ces cellules, le remplacement des solvants volatils de l'électrolyte liquide par des liquides ioniques est primordial. La faible tension de vapeur et la viscosité des liquides ioniques permettent de limiter l'évaporation ou les fuites et d'augmenter significativement la stabilité. Leur viscosité plus forte induit cependant une mauvaise pénétration dans les pores de l'électrode et une plus faible diffusion des espèces redox, et cela impacte négativement le courant et les performances globales [13]. Pour cette raison, l'épaisseur de la couche mésoporeuse doit être réduite dans cette configuration de dispositif. Malgré cela, en utilisant RK1 avec des électrolytes liquides ioniques, il est possible d'atteindre des rendements de 7,3 %. Bien que les performances soient plus faibles qu'avec un électrolyte à base de solvants organiques, le bénéfice pour ces cellules réside dans la stabilité qui est améliorée de manière spectaculaire. Les tests de vieillissement accéléré en conditions dures (irradiation continue de 1 000 W/m² à 65 °C, sous humidité ambiante) selon les normes internationales standard ISOS-L2 permettent d'estimer la durée de vie des dispositifs. Les cellules sensibilisées par RK1 conservent 75 % de leur efficacité initiale après presque 10 000 heures d'irradiation continue, ce qui correspond approximativement à dix ans d'utilisation en conditions réelles. Sur la base de ces bons résultats, la société suisse Solaronix a développé des panneaux solaires de grande taille en employant RK1. Ces modules semi-transparentes comportent treize cellules connectées en série avec un taux de couverture de 80 % par rapport à la surface totale du panneau,

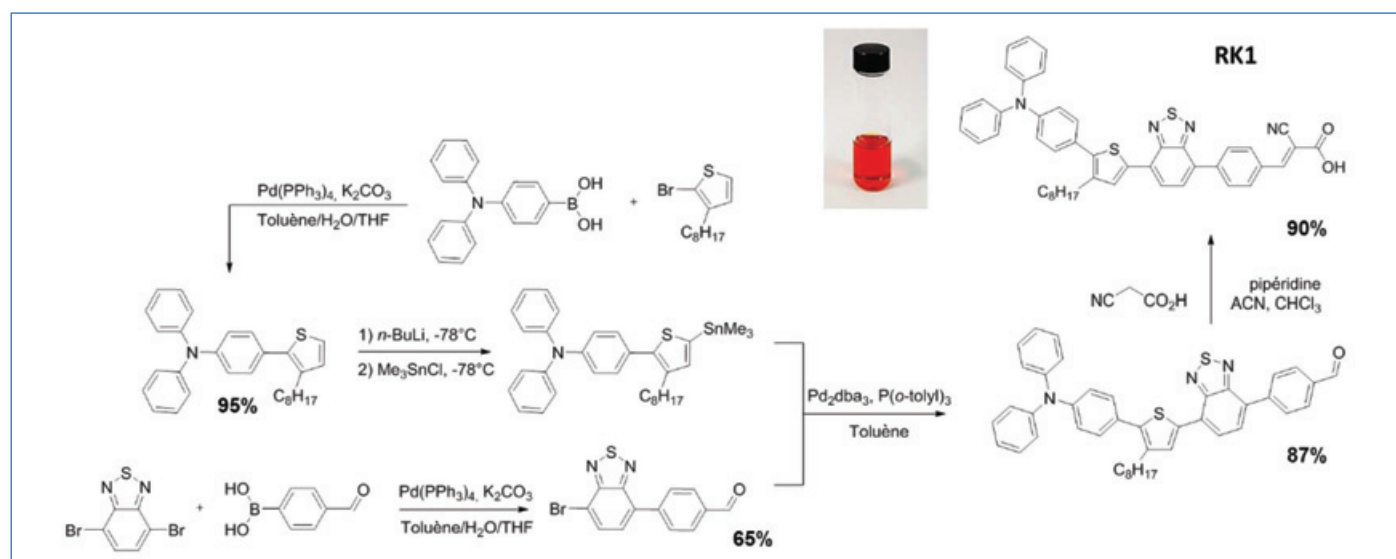


Figure 2 - Voie de synthèse développée pour obtenir le colorant RK1 et photo d'une solution de ce colorant dans le dichlorométhane.



Figure 3 - Module de 1 800 cm² fabriqué par la société Solaronix avec RK1 (gauche) et vue intérieure de la façade multicolore photovoltaïque réalisée avec des modules de cellules à colorants et intégrée au Palais des congrès de l'EPFL en Suisse.

ce qui représente 1 400 cm² de surface active [12]. Les modules fabriqués avec RK1 révèlent des teintes orangées et des transparences qui peuvent être ajustées en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Après avoir subi des tests de stabilité applicables au bâtiment, ces panneaux ont été intégrés dans la première façade photovoltaïque multicolore réalisée au monde et installée à l'EPFL en Suisse (figure 3). RK1 fut donc en 2014 le premier colorant purement organique utilisé pour des applications grande échelle dans le domaine du bâtiment.

Vers des structures de colorants panchromatiques

Pour améliorer les performances des cellules solaires à colorants, il apparaît primordial d'optimiser la plage d'absorption des photosensibilisateurs par rapport au spectre d'émission solaire. C'est pourquoi de nombreuses familles de molécules panchromatiques ont été développées ces dernières années. Outre un gain potentiel dans la génération du courant, ces composés pourraient permettre d'obtenir des cellules semi-transparentes présentant des teintes neutres plus facilement intégrables dans les vitrages de bâtiments ou d'automobiles. Plusieurs stratégies peuvent être employées pour développer de tels composés. La première approche consiste à étendre le système π -conjugué en utilisant des combinaisons de chromophores complémentaires [14], la seconde consiste à utiliser des motifs avec un caractère électrodonneur et/ou électro-attracteur plus prononcé pour jouer sur la position de la bande d'absorption à transfert de charge.

Sur la base des résultats encourageants obtenus avec les composés de la série dont est issu RK1, de nouvelles molécules ont été développées avec le motif benzothiadiazole. Dans cette famille de colorants (voir structures de PK1 et PK2 en figures 4 et 5), la longueur du système π -conjugué a été étendue grâce à l'ajout de thiophènes dans la structure, et des chaînes alkyles (linéaires ou ramifiées) ont été introduites sur ce squelette en position latérale pour assurer la solubilité et limiter les phénomènes d'agrégation [15]. Ces phénomènes sont en effet connus pour avoir un impact négatif sur l'injection des charges dans l'oxyde. Au final, ces colorants sont obtenus après huit à dix étapes de synthèse, avec des rendements globaux de l'ordre de 10 %, ce qui les rend moins attractifs économiquement que les dérivés de la famille de RK1.

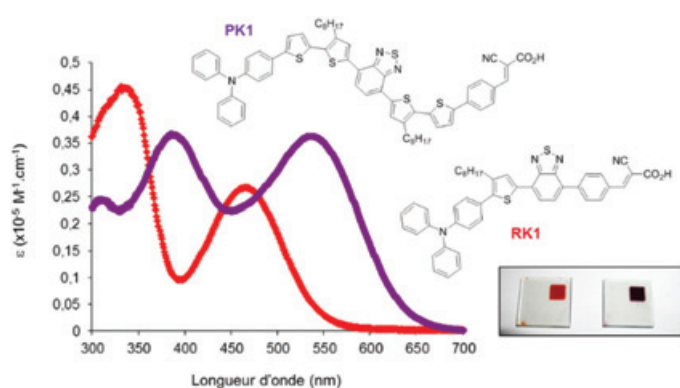


Figure 4 - Spectres d'absorption dans le dichlorométhane des composés RK1 et PK1 et image d'électrodes de TiO₂ mésoporeuses imprégnées avec ces colorants (électrode rouge avec RK1 et violette avec PK1).

Ces nouveaux sensibilisateurs possèdent cependant une bien meilleure absorption de la lumière dans la gamme visible comparativement à RK1, grâce à des coefficients d'absorption molaire supérieurs et des bandes d'absorption larges qui s'étendent jusqu'à 700 nm en solution (figure 4) et 740 nm sur TiO₂.

Avec une absorption maximale localisée vers 530 nm sur TiO₂, ces composés révèlent une couleur pourpre-violet. Ils présentent également des niveaux d'énergie des orbitales frontières bien positionnés par rapport à la bande de conduction de l'oxyde et au potentiel redox du couple iode/triiodure. Les cellules solaires fabriquées et caractérisées exactement dans les mêmes conditions avec ces composés en utilisant un électrolyte liquide montrent des performances allant de 6 % à plus de 9 %. Il apparaît clairement que la nature et le nombre des groupes alkyle ont un impact considérable sur les efficacités des cellules solaires. Ces variations de performances entre les différentes molécules peuvent être expliquées par la formation d'agrégats lors du greffage sur la surface de l'électrode, ce qui favorise des processus de recombinaison. Ceci est confirmé par des mesures photophysiques et de photoluminescence réalisées en partenariat avec un laboratoire de l'ICIQ (Institut Català d'Investigació Química) à Tarragone. Cette étude montre que des colorants isomères de positions peuvent avoir des comportements en cellules solaires drastiquement différents et que l'utilisation de chaînes alkyles ramifiées, comme dans la structure de PK2 (voir figure 5),

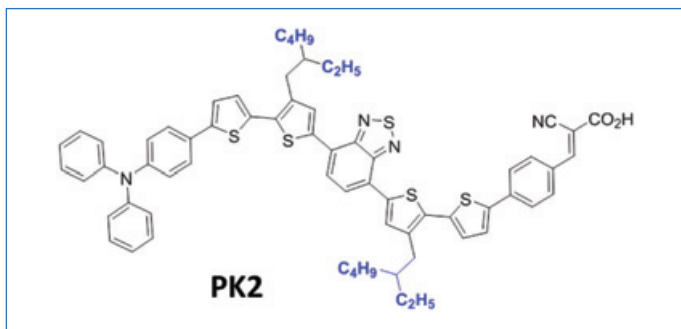


Figure 5 - Structure du colorant PK2 issu de la famille PK possédant des chaînes solubilisantes linéaires ou ramifiées.

est préférable pour diminuer l'agrégation et améliorer les performances. En remplaçant l'acétonitrile employé dans l'électrolyte liquide de ces cellules par un liquide ionique, des rendements de conversion supérieurs à 7,8 % sont obtenus avec PK2. Comme attendu, ces cellules présentent une meilleure stabilité ; elles conservent 60 % de leurs performances initiales après 7 300 heures sous irradiation dans les conditions standards de vieillissement accéléré ISOS-L2, ce qui correspond à plus de sept ans en conditions réelles [15]. La seconde stratégie récemment développée pour accéder à des composés panchromatiques consiste à synthétiser des synthons fortement électroattracteurs et à les intégrer au sein d'une structure inspirée par le design de RK1. Dans ce travail, le choix s'est porté sur des dérivés de l'isoindigo (figure 6) [16]. L'isoindigo est un isomère de l'indigo, colorant naturel bleu très connu couramment employé dans les textiles, qui présente la particularité d'être très stable, y compris sous irradiation. L'isoindigo est un motif intéressant car il possède un fort caractère électroattracteur en raison de la présence de deux cycles de γ -lactame dans la structure. Une autre caractéristique avantageuse de cette molécule est qu'elle peut être synthétisée à partir de synthons naturels, tels que l'isatine qui est un dérivé de l'indole. Dans cette étude, la structure de l'isoindigo a été modifiée en remplaçant les noyaux phényle par une ou deux unités thiophène. En se basant sur les résultats des études précédentes, les composés de la série isoindigo ont été fonctionnalisés par des chaînes alkyle ramifiées introduites sur les azotes des cycles lactame afin d'améliorer la solubilité et de

limiter l'agrégation à l'état solide. Ces colorants sont obtenus en huit étapes avec des rendements de 15-20 % en suivant un schéma de synthèse proche de celui développé pour RK1. Dans cette série, toutes les molécules présentent des spectres très larges avec une absorption maximale décalée entre 575 et 740 nm et des coefficients d'absorption molaire compris entre 27 000 et 440 00 $M^{-1} cm^{-1}$. Une simple modification structurale, qui consiste à ponter le motif thiophène à un des phényles de la triarylamine, permet de renforcer le caractère électrodonneur de cette unité et de décaler le spectre d'absorption de la molécule vers le proche infrarouge jusqu'à 900 nm en solution [17]. Les colorants basés sur des dérivés isoindigo présentent des teintes allant du violet au vert, en passant par différentes nuances de bleu, couleurs particulièrement recherchées pour les applications. Malheureusement, malgré une collecte efficace des photons jusque dans le proche infrarouge, les performances de ces composés sont décevantes en cellules solaires. Des mesures photophysiques et des calculs DFT (« density functional theory ») permettent d'expliquer ces résultats. En effet, la présence d'un motif isoindigo favorise des phénomènes de recombinaison entre les électrons injectés dans le TiO_2 et le couple redox iodure-triiodure lors de l'étape de régénération. L'efficacité photovoltaïque de ces nouveaux photosensibilisateurs reste donc inférieure à 7 % malgré l'obtention de densités de courant élevées (environ 20 mA/cm^2) [17].

Demain : des cellules co-sensibilisées

Différentes études sont venues récemment confirmer que les colorants basés sur le motif benzothiadiazole conduisent à des rendements élevés et une bonne stabilité en cellules. En poursuivant les recherches sur cette classe de composés, de nouvelles structures incluant le motif thiophène ponté à la triarylamine ont été synthétisées [18]. Parmi les molécules développées, le composé nommé YKP88, dont le spectre d'absorption est décalé dans le domaine visible comparativement à RK1, a démontré des performances assez remarquables. Utilisé comme photosensibilisateur dans des cellules opaques (avec couche de réflexion) YKP88 permet d'atteindre un rendement de 10,3 % avec un électrolyte liquide et de dépasser 7,3 % avec un électrolyte liquide ionique [18]. Quand

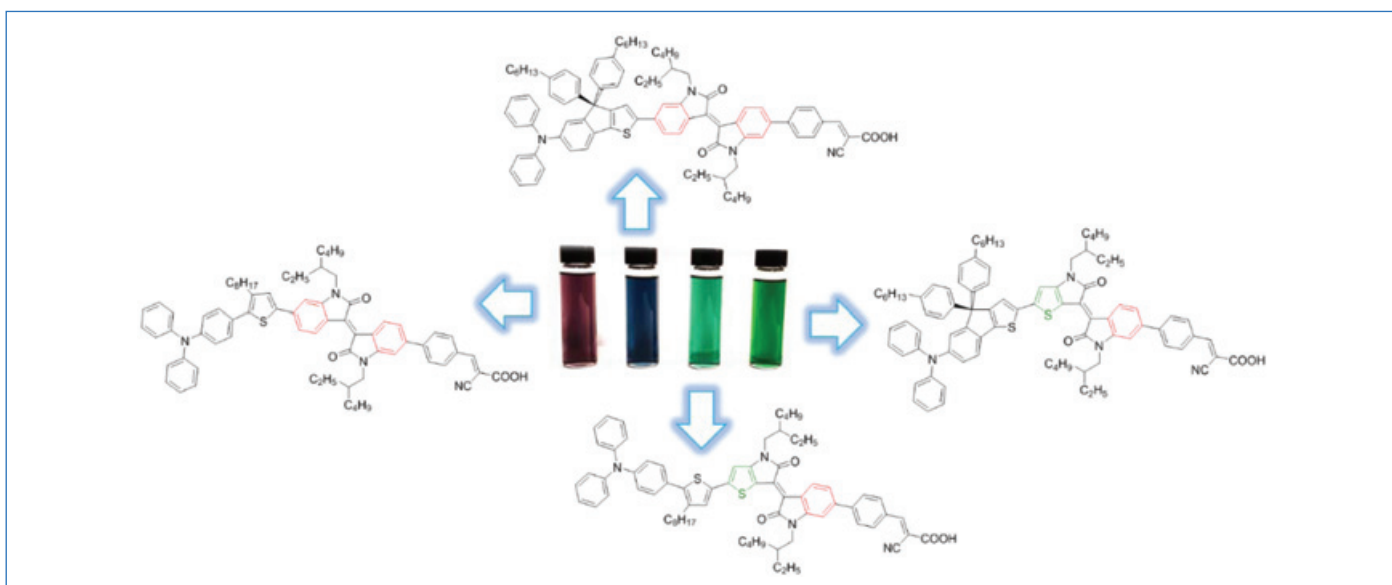


Figure 6 - Structure de colorants issus de la famille isoindigo [17].

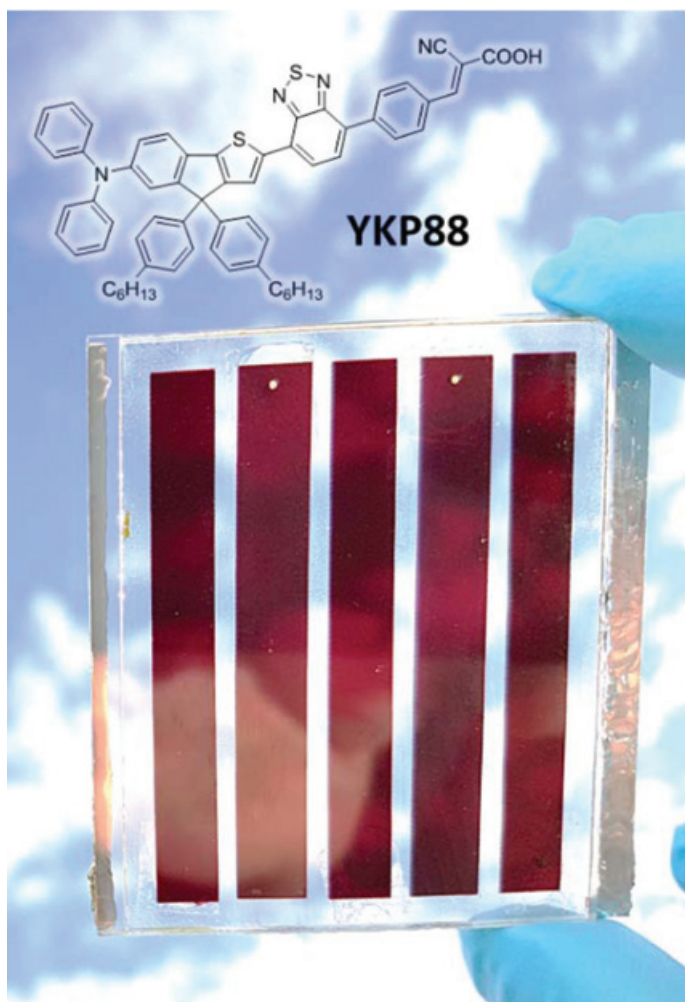


Figure 7 - Structure du colorant YKP88 et mini-module de 23 cm² conçu par la société Solaronix développant une puissance de 122 mW sous irradiation standard.

ce colorant est utilisé pour fabriquer des mini-modules semi-transparents de 23 cm² avec une surface active de 14 cm² (figure 7), des efficacités de l'ordre de 8,7 % sont obtenues. Il est intéressant de constater que l'augmentation de la taille du dispositif impacte assez peu ses performances. La puissance délivrée par ces mini-modules sous irradiation standard est intéressante car elle dépasse 120 mW, ce qui correspond à une puissance de l'ordre de 52 W/m².

Mais YKP88 peut également être combiné avec un second colorant pour sensibiliser les électrodes ; dans ce cas, les rendements atteignent 10,9 %. Cette approche par co-sensibilisation qui consiste à utiliser plusieurs colorants simultanément pour teinter les électrodes est de plus en plus populaire dans le domaine et récemment, un résultat tout à fait remarquable a été obtenu par les équipes de Peng Wang et Michael Grätzel [19]. En utilisant deux colorants à base de benzothiadiazole, ces équipes ont démontré une efficacité de conversion de plus de 10 % associée à une stabilité élevée (perte de 3 % de l'efficacité initiale après 1 000 heures de vieillissement accéléré à 60 °C). En jouant sur la structure du motif qui permet d'ancrer les molécules sur la surface de l'oxyde, ils sont arrivés à préparer une couche très dense de molécules sur l'électrode sans former d'agrégats. Ainsi, la monocouche de colorants joue le rôle d'une couche de passivation et empêche le médiateur redox d'approcher de la surface du TiO₂, limitant les processus de recombinaison. Ce travail démontre qu'une ingénierie moléculaire judicieuse des colorants organiques combinée à une approche par co-sensibilisation est une stratégie très

efficace pour réduire les processus de recombinaison électronique à l'interface. Ceci est une exigence majeure pour atteindre de hautes efficacités [20].

L'amélioration des efficacités au-delà de 10 %, l'obtention de cellules stables sur plusieurs années et l'optimisation des propriétés optiques de ces cellules pourraient à court terme ouvrir la porte à de nombreuses applications, y compris dans les secteurs des objets connectés, du bâtiment ou encore de l'automobile.

L'auteur remercie tous les collaborateurs ayant travaillé sur ce sujet, en particulier D. Joly, M. Godfroy, C. Aumaitre, F. Oswald, S. Narbey, T. Meyer, Y. Kervella, ainsi que l'ANR, le CNRS, le CEA, l'Université Grenoble Alpes (UGA) et la Commission européenne pour leurs financements et la société Solaronix pour la réalisation de certaines études communes présentées ici.

- [1] Yuan J. *et al.*, Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core, *Joule*, **2019**, 3, p. 1140, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>
- [2] Kakiage K. *et al.*, Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, p. 15894.
- [3] www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (consulté le 12/04/19).
- [4] Hagfeldt A. *et al.*, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 110, p. 6595.
- [5] Fakharuddin A. *et al.*, A perspective on the production of dye-sensitized solar modules, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, p. 3952.
- [6] Tian H., Klöö L., Liquid dye-sensitized solar cells, In *Molecular Devices for Solar Energy Conversion and Storage. Green Chemistry and Sustainable Technology*, H. Tian, G. Boschloo, A. Hagfeldt (eds), Springer, **2018**.
- [7] Pashaei B., Shahroosvand H., Grätzel M., Nazeeruddin M.K., Influence of ancillary ligands in dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, p. 9485.
- [8] Mathew S. *et al.*, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers, *Nat. Chem.*, **2014**, 6, p. 242.
- [9] Ooyama Y., Harima Y., Photophysical and electrochemical properties, and molecular structures of organic dyes for dye-sensitized solar cells, *ChemPhysChem*, **2012**, 13, p. 4032.
- [10] Wu Y., Zhu W., Organic sensitizers from D- π -A to D-A- π -A effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, p. 2039.
- [11] Joly, D. *et al.*, A robust organic dye for dye sensitized solar cells based on iodine/iodide electrolytes combining high efficiency and outstanding stability., *Sci. Rep.*, **2014**, 4, art. 4033, doi:10.1038/srep04033.
- [12] Joly D. *et al.*, Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, p. 2010.
- [13] Zakeeruddin S.M., Grätzel M., Solvent-free ionic liquid electrolytes for mesoscopic dye-sensitized solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, p. 2187.
- [14] Warnan J., Buchet F., Pellegrin Y., Blart E., Odobel F., Panchromatic trichromophoric sensitizer for dye-sensitized solar cells using antenna effect, *Org. Lett.*, **2011**, 13, p. 3945.
- [15] Joly D., Side chain engineering of organic sensitizers for dye-sensitized solar cells: a strategy to improve performances and stability, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, p. 6122.
- [16] Stalder R. *et al.*, Isoindigo, a versatile electron-deficient unit for high-performance organic electronics, *Chem. Mater.*, **2014**, 26, p. 664.
- [17] Aumaitre C., Visible and near-infrared organic photosensitizers comprising isoindigo derivatives as chromophores: synthesis, optoelectronic properties and factors limiting their efficiency in dye solar cells, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, p. 10074.
- [18] Xu L., Increasing the efficiency of organic dye-sensitized solar cells over 10.3% using locally ordered inverse opal nanostructures in the photoelectrode, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28, p. 1706291.
- [19] Wang P., Stable and efficient organic dye-sensitized solar cell based on ionic liquid electrolyte, *Joule*, **2018**, 2, p. 2145.
- [20] Huaultm Q., Cabau L., Demadrille R., An important step toward more efficient and stable dye-sensitized solar cells, *Chem*, **2018**, 4, p. 2267.

Renaud DEMADRILLE,

Ingénieur chercheur au CEA, Laboratoire SYstèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Énergie et la Santé (SyMMES), IRIG, CEA Grenoble.

Il a reçu le prix Innovation Chimie & Énergie 2018 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.



* renaud.demadrille@cea.fr

Génération de nouvelles structures de type « rock salt » pour le stockage de l'énergie

Résumé La synthèse par réactions chimiques redox ou électrochimiques de nouvelles structures de type NaCl peut générer la formation de nouveaux conducteurs ioniques pouvant être utilisés comme matériau d'électrode pour le stockage d'énergie (batteries à ions Li ou Na). À travers quelques exemples, la possibilité de générer de nouvelles structures de type NaCl, ordonnées ou désordonnées en fonction de la structure de la phase mère, est présentée dans cet article. Cette approche permet de trouver de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'oxydes de manganèse : $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.

Mots-clés Matériaux d'électrode, batteries Li-ion et Na-ion, réactions d'insertion topotactiques, structure NaCl.

Abstract Generation of new rock salt structures for energy storage

Using chemical redox reaction or electrochemistry, rock salt-type new structure, new ionic conductor could be prepared and used as electrode material for energy storage (Li/Na-ion batteries). These reactions and the possibility to generate new ordered or disordered rock salt-type structures depending on the structure of the mother phase are presented in this article. Such approach allows to find new electrode materials based on manganese oxides: $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ and $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.

Keywords Electrode materials, Li-ion and Na-ion batteries, insertion reaction, rock salt type structure.

L'énergie est l'une des préoccupations majeures du XXI^e siècle. En effet, la consommation énergétique qui était de 16 TW en 2015 passera à 28 TW en 2050. L'anticipation de cette forte demande énergétique doit également prendre en compte la raréfaction des ressources fossiles et leur impact nocif sur l'environnement. La production de cette énergie doit donc passer par l'utilisation d'énergies renouvelables (éolien, solaire, marémotrice...). La mise en œuvre de ces dernières pour la production d'électricité nécessitera ainsi une croissance de la production de systèmes de stockage d'énergie peu coûteux et efficaces. En 2015, l'énergie totale stockée était de 430 GWh. L'utilisation des batteries, qui est aujourd'hui le mode le plus courant de stockage d'électricité sous forme chimique, va donc fortement augmenter à mesure que la production d'énergies renouvelables deviendra plus courante et pleinement intégrée dans le réseau électrique. Même si aujourd'hui encore les batteries au plomb représentent la plus grosse part de marché (système de démarrage), ce sont les batteries au lithium qui montrent la plus forte croissance (+ 22 % en volume) et la quantité d'énergie stockée atteindra 210 GWh en 2025 [1]. Néanmoins, même si des matériaux déjà connus sont actuellement largement utilisés et toujours développés, la communauté scientifique reste unanime pour dire qu'il est nécessaire de trouver des matériaux moins toxiques, moins coûteux, sans sacrifier la densité d'énergie de ces systèmes.

C'est dans ce contexte que nous avons focalisé nos travaux de recherche sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux, notamment d'oxydes de métaux de transition conducteurs ioniques, susceptibles d'être utilisés pour le stockage de l'énergie dans le domaine des batteries. En effet, la conductivité ionique est la propriété intrinsèque aux matériaux pour batteries qui peut être modeste pour les matériaux d'électrode (de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} S/cm) à l'équivalent de la conductivité ionique des liquides pour les électrolytes solides (10^{-2} à 10^{-3} S/cm).

Notre approche : les relations propriétés-structure

La génération de nouvelles structures et la formulation de nouvelles compositions doivent tenir compte d'une stratégie basée sur des considérations structurales, thermodynamiques et chimiques (le potentiel redox de l'élément de transition impliqué, le caractère ouvert de la structure cristallographique de l'oxyde ainsi que l'arrangement anionique). L'insertion d'ions alcalins est au cœur de nombreuses réactions. La plupart du temps, la réaction d'insertion des ions alcalins est une transition topotactique, c'est-à-dire une réaction induisant certaines modifications structurales tout en maintenant une relation étroite entre le matériau de départ et celui formé. De nombreux travaux ont été menés dans le domaine des matériaux de stockage de l'énergie sur différentes familles d'oxydes/chalcogénures (nickel, cobalt, fer, manganèse, vanadium, titane, niobium, tungstène et molybdène), dont le potentiel redox est en adéquation avec les applications de type batteries. Dans la plupart de ces études, la structure mère choisie pour l'intercalation électrochimique est bi- ou tri-dimensionnelle, avec des cages ou des tunnels permettant une intercalation réversible de l'ion alcalin sans modification drastique de la structure [2]. Fait intéressant, après insertion de l'ion alcalin, le matériau d'électrode complètement réduit présente pour les meilleurs d'entre eux une structure cristallographique de type NaCl (« rock salt »). Ce type de structure se caractérise par un réseau anionique compact dans lequel tous les cations se trouvent en site octaédrique avec autant d'anion que de cation de composition type $\text{A}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}$. C'est le cas par exemple pour les matériaux utilisés actuellement dans nos batteries Li-ion ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ NMC, $\text{Li}_{4+3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ LTO...).

Sur la base de ces observations, notre stratégie de recherche s'est donc focalisée sur la synthèse de matériaux dont la composition à l'état réduit correspondait à la composition d'un matériau de type NaCl avec autant d'anion que de cation.

Tableau I - Compositions $\{A_{(1-x)}M_xO\}_y$ pouvant être trouvées après insertion chimique ou électrochimique (les phases ainsi obtenues ont autant d'anions que de cations). En orange et en vert, les compositions déjà étudiées pour le lithium et le sodium, respectivement, dont les structures sont de type NaCl ordonnées. Ces compositions pourraient être générées par insertion chimique ou électrochimique d'un ion alcalin monovalent $A = \text{Li}$ ou Na .

$A_xM_yO_{x+y}$		Contenu de l'élément de transition										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...
Contenu alcalin (x)	1	AMO ₂	AM ₂ O ₃	AM ₃ O ₄	AM ₄ O ₅	AM ₅ O ₆	AM ₆ O ₇	AM ₇ O ₈	AM ₈ O ₉	AM ₉ O ₁₀	AM ₁₀ O ₁₁	...
	2	A ₂ MO ₃		A ₂ M ₃ O ₅		A ₂ M ₅ O ₇		A ₂ M ₇ O ₉		A ₂ M ₉ O ₁₁		...
	3	A ₃ MO ₄	A ₃ M ₂ O ₅		A ₃ M ₄ O ₇	A ₃ M ₅ O ₈		A ₃ M ₇ O ₁₀	A ₃ M ₈ O ₁₁		A ₃ M ₁₀ O ₁₃	...
	4	A ₄ MO ₅		A ₄ M ₃ O ₇		A ₄ M ₅ O ₉		A ₄ M ₇ O ₁₁		A ₄ M ₉ O ₁₃		...
	5		A ₅ M ₂ O ₇	A ₅ M ₃ O ₈	A ₅ M ₄ O ₉		A ₅ M ₆ O ₁₁	A ₅ M ₇ O ₁₂	A ₅ M ₈ O ₁₃	A ₅ M ₉ O ₁₄		...
	6					A ₆ M ₅ O ₁₁		A ₆ M ₇ O ₁₃		A ₆ M ₉ O ₁₅		...
	7		A ₇ M ₂ O ₉	A ₇ M ₃ O ₁₀	A ₇ M ₄ O ₁₁	A ₇ M ₅ O ₁₂	A ₇ M ₆ O ₁₃		A ₇ M ₈ O ₁₅	A ₇ M ₉ O ₁₆	A ₇ M ₁₀ O ₁₇	...
	8			A ₈ M ₃ O ₁₁		A ₈ M ₅ O ₁₃		A ₈ M ₇ O ₁₅		A ₈ M ₉ O ₁₇		...
	9				A ₉ M ₄ O ₁₃	A ₉ M ₅ O ₁₄	A ₉ M ₆ O ₁₅	A ₉ M ₇ O ₁₆	A ₉ M ₈ O ₁₇		A ₉ M ₁₀ O ₁₉	...
	10			A ₁₀ M ₃ O ₁₃				A ₁₀ M ₇ O ₁₇		A ₁₀ M ₉ O ₁₉		...
...	

Dans un premier temps, nous avons complété un tableau avec des compositions possibles dans le système A-M-O : $\{A_{(1-x)}M_xO\}_y$, où A est un ion alcalin monovalent et M un élément de transition (tableau I). Bien sûr, comme aucun élément de transition ne présente un état d'oxydation supérieur à +6 en coordination octaédrique, nous avons limité les compositions possibles à cette valeur.

Dans un second temps, nous avons cherché à préparer ces matériaux et à les étudier comme matériaux d'électrode pour batteries Li-ion ou Na-ion en nous concentrant sur des éléments de transition adaptés à cette application tels que le manganèse ou le vanadium par exemple. Dans la littérature, de nombreuses compositions de type $\{A_{(1-x)}M_xO\}_y$ avec $A = \text{Li}$, Na et $M = \text{Mn}$, V , Ti ... sont reportées ; néanmoins, très peu d'entre elles ont la composition désirée de type « $A_{(1-x)}M_xO$ ». À partir de matériaux connus avec des structures ouvertes déjà rapportées d'un point de vue structural mais jamais étudiées pour leurs propriétés d'insertion, nous nous sommes « amusés » à les réduire et/ou les oxyder de façon à générer une structure de type rock salt par réaction chimique ou électrochimique, générant ainsi des nouvelles phases par réactions topotactiques.

Afin de générer une nouvelle structure jamais décrite auparavant ou de préparer chimiquement le matériau totalement oxydé ou totalement réduit, l'utilisation d'un agent chimique est un moyen extrêmement simple, efficace et complémentaire aux études électrochimiques. En effet, les réactions redox chimiques ont été largement utilisées pour simuler le comportement électrochimique du matériau de l'électrode dans divers systèmes, tels que les batteries Ni/H₂, Ni/MH ou Li-ion, et plus récemment les batteries Na-ion. Les potentiels redox répertoriés figure 1 ont été vérifiés expérimentalement au laboratoire et correspondent aux valeurs issues de l'article de référence de N.G. Connelly et W.E. Geiger [3]. À titre d'exemple, nous pourrions citer l'utilisation de NaBH₄ en tant qu'agent réducteur ou de NaClO comme agent oxydant dans un milieu alcalin, afin de simuler le processus redox impliqué dans l'électrode positive de piles alcalines à base d'hydroxyde

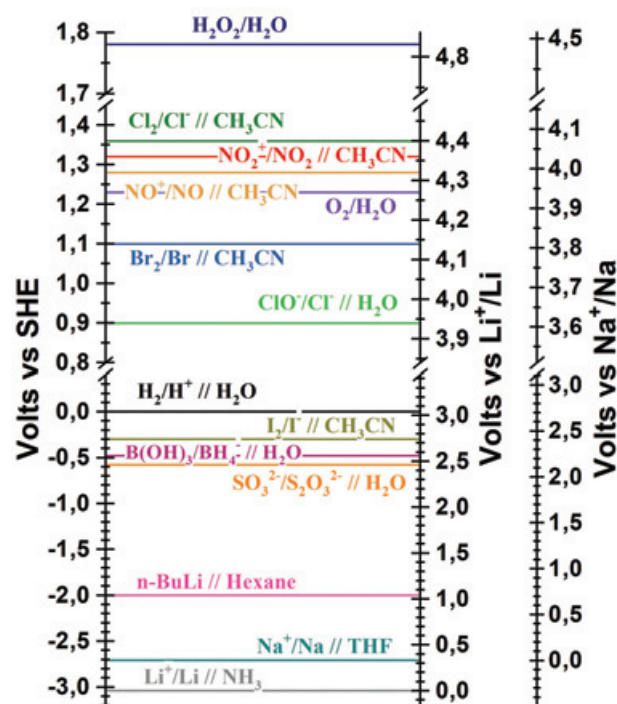


Figure 1 - Potentiels approximatifs vs électrode à hydrogène standard (SHE) des agents oxydants et réducteurs, en milieux aqueux et non aqueux. La plupart des potentiels redox ont été obtenus à partir du Handbook [5], à l'exception de I^3/I^- , NO^+/NO et $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2$ [6].

de nickel [4]. Nous avons également utilisé ces agents redox pour générer des oxydes non stœchiométriques de métaux de transition entièrement oxydés, conduisant à des propriétés magnétiques uniques tels que $\text{NbBaCo}_2\text{O}_6$ ou $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ [4].

Réactions d'oxydation

À la recherche d'un nouveau matériau haute densité d'énergie dans le système Li-Mn-O avec une composition proche d'une composition de type NaCl, nous avons pu montrer

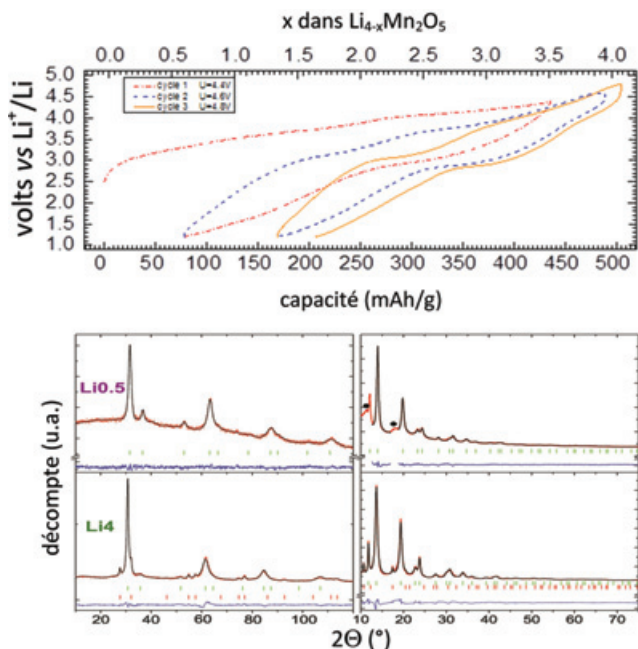


Figure 2 - Courbe potentiel-composition/capacité du composé $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$. En oxydant le matériau jusqu'à 4,8 V, quatre électrons participent au processus redox impliquant à la fois le couple redox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ et l'oxygène; une capacité réversible de 300 mAh/g est ainsi obtenue. Évolution des diagrammes de diffraction des neutrons (gauche) et synchrotron (droite) pour la phase préparée « Li_4 » et la phase complètement oxydée « $\text{Li}_{0,5}$ » [7].

l'exceptionnel performance du composé $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ avec une capacité réversible de 300 mAh/g [7]. Nous avons préparé ce matériau nanostructuré par mécano-synthèse à partir de Li_2O , MnO_2 et MnO ; il cristallise dans le système Fm-3m et peut être décrit comme une phase de type NaCl désordonnée lacunaire en oxygène. Nous avons aussi synthétisé la phase tout oxydée Mn_2O_5 par oxydation électrochimique ou chimique au moyen de tétrafluoroborate de nitronium NO_2BF_4 (estimée à 2,1 V vs SHE dans CH_3CN), selon l'équation :



Notons qu'une telle oxydation se produit sans aucun changement structural majeur, conduisant à la formation d'une phase cubique (Fm-3m, $a = 4,07 \text{ \AA}$) avec près de 60 % de lacunes cationiques. Ce dernier point confirme l'intérêt de la structure de type NaCl désordonnée en tant que matériau cathodique à haute densité d'énergie pour les batteries non aqueuses puisqu'en effet, une telle performance n'avait jamais été rapportée pour un composé dans le système Li-Mn-O (figure 2).

Réactions d'insertion du lithium

En ce qui concerne l'insertion chimique d'ions alcalins, il est très important de mentionner les travaux pionniers en chimie d'intercalation de M.S. Whittingham [8], J.B. Goodenough ($\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$ avec $M = \text{W}, \text{Mo}$ [9]), ainsi que J. Rouxel [10] sur des hôtes chalcogénures au moyen d'un ion alcalin dissous dans l'ammoniac ou le *n*-butyllithium (*n*-BuLi) dans l'hexane. De même, il faut aussi citer les études pionnières de C. Delmas *et coll.* [11] sur l'insertion de lithium dans V_2O_5 , montrant pour la première fois la formation de $\text{Li}_{1,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_2$, une structure de type rock salt désordonnée. Une fois la structure de type NaCl désordonnée formée lors de la première insertion, le processus d'insertion-extraction suivant est parfaitement réversible selon un processus de type solution solide, rendant ces matériaux extrêmement intéressants là encore en tant que matériau d'électrode pour batteries Li-ion. Nous avons ainsi

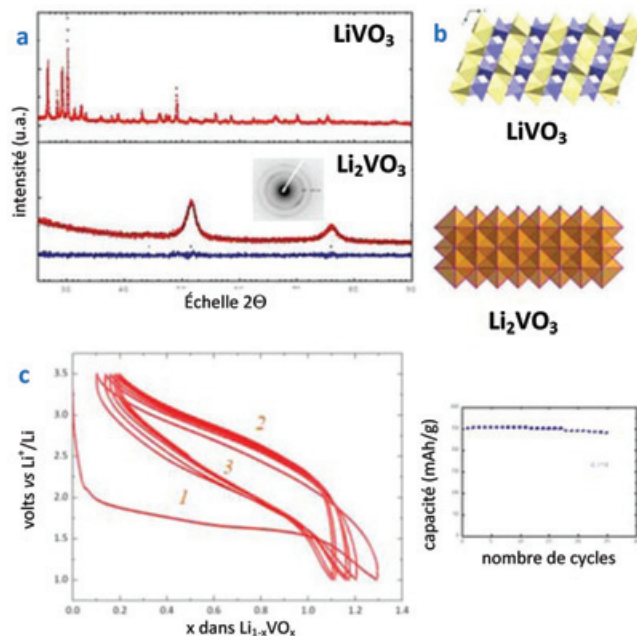


Figure 3 - (a) Diagramme de diffraction des rayons X *ex situ* de la phase réduite Li_2VO_3 ; (b) structure de LiVO_3 selon l'axe *a*; et (c) courbe potentiel/composition de LiVO_3 au régime de C/10.

étudié l'insertion électrochimique et chimique dans la phase LiVO_3 . Cette phase peut insérer réversiblement un lithium ($Q = 25 \text{ mAh/g}$, $E = 632 \text{ Wh/g}$) par un processus de solution solide au potentiel moyen de 2,5 V [12]. Cette réversibilité est en fait obtenue après une première réaction d'insertion non topotactique qui permet de générer *in situ* la phase riche en lithium Li_2VO_3 (figure 3). Dans le cas de LiVO_3 , les cations (sodium et vanadium) sont situés dans des sites tétraédriques sans aucune matrice d'oxygène compacte. La phase totalement réduite Li_2VO_3 peut être affinée avec le groupe d'espace Fm-3m et un paramètre de maille de 4,2 Å, qui caractérise une structure de type rock salt désordonnée (figure 3b). De plus, les performances électrochimiques sont comparables à celles des matériaux les plus connus qui sont utilisés comme cathodes pour batteries Li-ion. En effet, malgré son potentiel redox faible (2,5 V vs Li^+/Li) par rapport à d'autres matériaux cathodiques (3,2 à 4 V), Li_2VO_3 offre une haute énergie spécifique, à savoir 632 Wh/kg, à comparer à 400-550 Wh/kg pour les autres matériaux. Notons que la même étude a été menée sur l'insertion de sodium dans la phase isostructurale NaVO_3 , menant à la phase rock salt désordonnée Na_2VO_3 [13].

La réaction d'insertion chimique avec l'utilisation du *n*-BuLi nous a permis de générer de nouvelles phases et nouvelles structures [14] : $\text{Li}_5\text{W}_2\text{O}_7$, Li_2NbO_3 , ou encore $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$. Ce dernier exemple est intéressant puisqu'à partir d'une structure 1D de composition $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{12}$, la phase obtenue après réduction de composition $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ révèle une structure 3D qui peut être décrite comme une structure ordonnée de type rock salt, avec donc une mise en ordre des cations Li et Mo en sites octaédriques, à la différence du matériau Li_3MoO_4 formé après insertion d'un lithium à partir de Li_2MoO_4 qui présente une structure de type rock salt désordonnée dans laquelle tous les cations occupent les sites octaédriques de façon aléatoire. À ce stade, il convient de souligner que les matériaux de départ présentent des structures très différentes : les ions molybdène +6 sont situés dans des sites octaédriques pour $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ et dans des sites tétraédriques pour Li_2MoO_4 (figure 4a,c). De plus, les distances O-O diffèrent : 2,41 Å

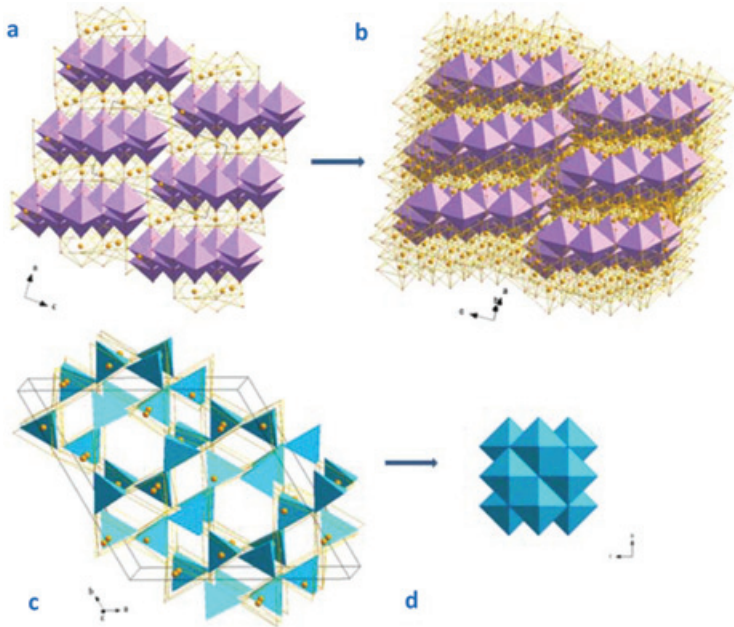


Figure 4 - Comparaison des structures de $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (a) de la phase entièrement réduite $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (b) ainsi que de Li_2MoO_4 (c) et de la phase totalement réduite Li_3MoO_4 (d). Par souci de clarté, seuls les octaèdres MoO_6 et les tétraèdres MoO_4 sont représentés en couleur unie afin de mettre en évidence la relation entre la structure de type ruban $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ et celle de type NaCl ordonnée $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$.

$< d_{\text{O-O}} < 2,76 \text{ \AA}$ pour $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ par rapport à $2,81 \text{ \AA} < d_{\text{O-O}} < 2,87 \text{ \AA}$ pour Li_2MoO_4 . Le mécanisme d'insertion dans $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ peut être décrit comme suit : la phase préparée contient un élément de transition réductible localisé dans des sites octaédriques, tandis que l'ion alcalin est situé dans des sites tétraédriques, et la structure met en évidence un réseau d'oxygène compact. Au cours de l'intercalation, on observe une forte relation entre les deux structures, malgré

la migration des ions alcalins d'un site tétraédrique vers un site octaédrique, accompagnée d'une légère contraction de la structure due au caractère électropositif de l'ion alcalin. Ainsi, la phase totalement réduite pourrait être décrite comme une structure compacte dans laquelle tous les cations sont situés dans les sites octaédriques, et par ailleurs, un ordre entre l'ion alcalin et l'élément de transition est observé. Par conséquent, l'insertion est une réaction topotactique avec un déplacement de l'ion alcalin d'un site tétraédrique vers un site octaédrique. Ce déplacement conduit à la formation d'une structure ordonnée du type rock salt $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, pour laquelle nous obtenons une valence mixte du molybdène de +4,4 (figure 4b). D'autre part, la formation d'une structure de type rock salt désordonnée $\text{Li}_3\text{Mo}^{5+}\text{O}_4$ après l'insertion d'un lithium dans $\text{Li}_2\text{Mo}^{6+}\text{O}_4$ entraîne un changement structural plus complexe dans lequel tous les cations (lithium et molybdène) migrent des sites tétraédriques vers des sites octaédriques (figure 4d). Ainsi, une fois que le rapport cations sur anions est égal à 1, la coordination initiale de l'élément de transition dans les matériaux de départ détermine la génération d'une structure de type rock salt ordonné ou désordonné.

Réactions d'insertion du sodium, un filon à suivre

En ce qui concerne les batteries à ions sodium, de nombreux oxydes lamellaires [15] ont déjà été rapportés, tels que Na_xCoO_2 , $\text{Na}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$, $\text{Na}_{2/3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$, NaCrO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Na_xMnO_2 , NaTiO_2 , Na_xVO_2 ou $\text{Na}_{1+y}\text{VO}_3$. Bien que cette liste ne soit pas exhaustive, tous ces composés dans leur état totalement réduit peuvent également être décrits comme une structure de type rock salt. Récemment, nous avons montré l'insertion électrochimique de deux sodiums dans la phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ (figure 5) [16] à 2,1 V vs Na^+/Na , conduisant à la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$. La structure de ce nouveau matériau n'a pas

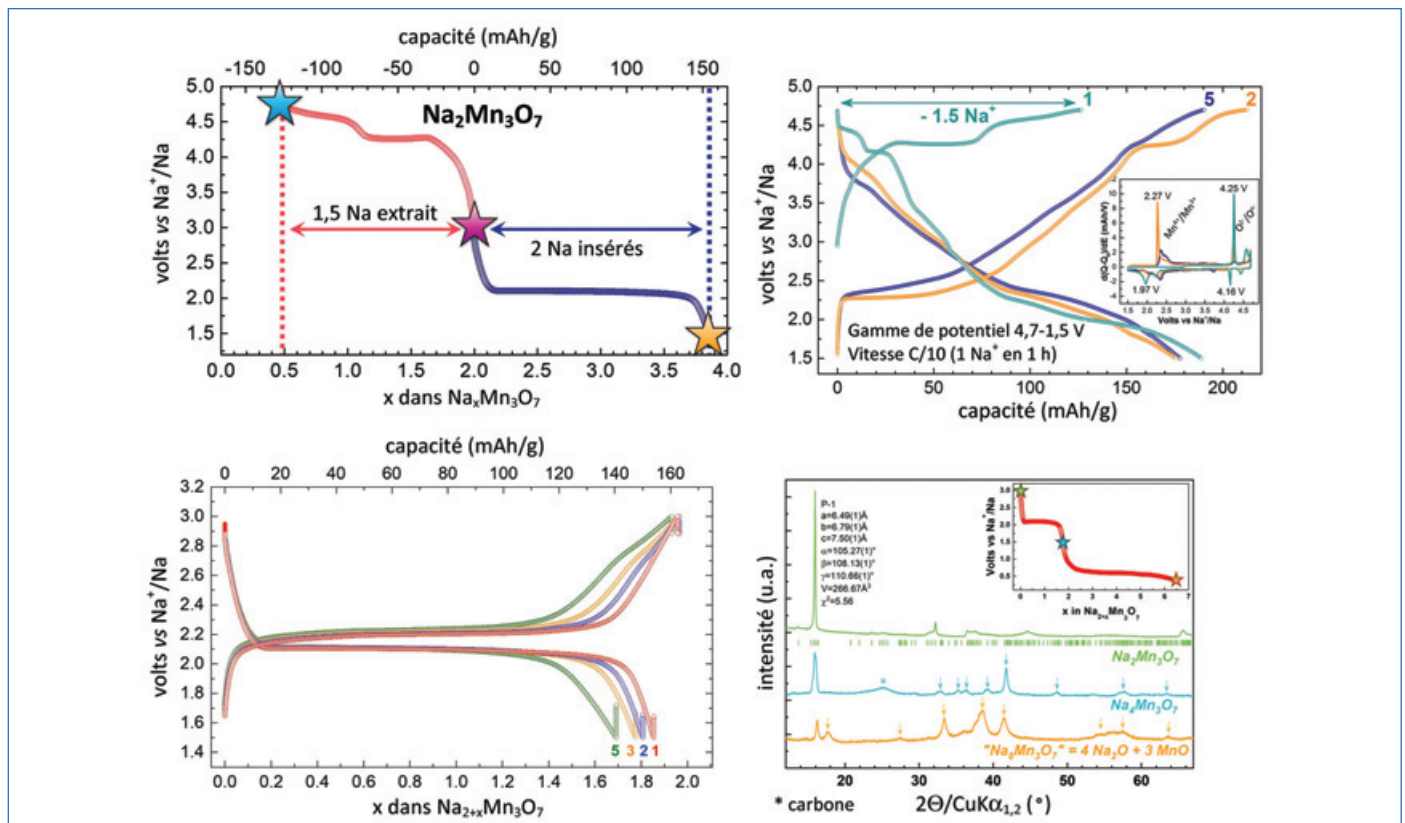


Figure 5 - Courbe tension/composition pour $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ dans une fenêtre de potentiel 3,0-0,3 V à un taux C/10 (1 Na^+ en 10 h) et diagrammes de diffraction des rayons X correspondants pour le matériau $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ préparé et les phases entièrement réduites $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ et « $\text{Na}_8\text{Mn}_3\text{O}_7$ ».

pu être déterminée avec certitude. Néanmoins, l'hypothèse avancée est qu'il peut être décrit comme une structure de type NaCl ordonnée comme c'est le cas pour le matériau $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$ [17]. À potentiel plus faible, un plateau supplémentaire sur la courbe électrochimique est observé à 0,6 V vs Na^+/Na pour quatre ions sodium. La sodiation chimique a été réalisée en utilisant du naphthalénide de sodium comme agent réducteur équivalent au potentiel de 0,0 V vs Na^+/Na [18]. Par cette réduction, nous observons une décomposition de la phase $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ en un mélange de MnO et de Na_2O . À partir de la structure NaCl formée dès 1,5 V, l'insertion supplémentaire de sodium conduira à la décomposition du matériau associé à la formation de Na_2O (figure 5d). Pour la formation chimique de la phase $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$, un agent réducteur doux avec un potentiel redox compris entre 2,0 et 1,0 V vs Na^+/Na devrait être nécessaire. Le couple redox I^{3-}/I^- est un bon exemple de ce type d'agent réducteur doux (avec un potentiel de 0,06 V vs SHE) et a déjà été utilisé pour l'insertion du sodium dans $\lambda\text{-MnO}_2$.

D'autres études ont montré que le cyclage électrochimique, partant d'une phase en feuillets, conduisait à une structure de type NaCl lors du cyclage. Ces structures désordonnées bénéficient d'un regain d'intérêt avec la démonstration de leur utilisation en tant que matériaux cathodiques pour les batteries Li-ion à haute densité d'énergie en raison de la participation redox du métal de transition et de l'oxygène, comme l'ont démontré pour la première fois J.-M. Tarascon *et coll.* sur des oxydes lamellaires [19], et confirmé G. Ceder *et coll.* [20]. Notons aussi que les activités redox de l'oxygène et des métaux de transition avec une telle réaction d'intercalation ont été largement utilisées sur d'autres familles telles que les nitrures [21]. Il est également important de souligner que ces réactions redox basées sur des agents inorganiques, organiques ou organométalliques sont également largement utilisées par les chimistes organiciens pour préparer de nouveaux composés. Par sa structure lamellaire avec des feuillets en nid d'abeille, un processus redox centré sur l'oxygène a été démontré pour le composé $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$, générant ainsi une capacité totale de 200 mAh/g (figure 5c). Ce phénomène ouvre la voie à l'exploration d'autres familles de composés, permettant d'utiliser non seulement l'élément de transition comme centre redox actif mais aussi l'oxygène.

Les batteries vont en profiter

L'utilisation de réactifs chimiques redox et de l'électrochimie est une méthode puissante pour préparer de nouveaux matériaux. De cette manière, nous avons montré que les phases ordonnées de type NaCl sont obtenues après l'insertion d'ions alcalins si deux conditions sont respectées : le réseau anionique présente une matrice compacte cubique et l'élément de transition se trouve dans une géométrie octaédrique. Les phases $\text{Na}_4\text{M}_3\text{O}_7$ et $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ répondent à ces deux conditions et présentent des structures de type rock salt ordonnées dans lesquelles l'insertion se fait par une réaction topotactique. Par ailleurs, si ces conditions ne sont pas réunies, comme dans le cas de Li_2VO_3 , une structure désordonnée de type rock salt est formée sans relation structurale entre le matériau de départ et le matériau totalement réduit (ou oxydé).

L'exploration des systèmes simples de type $\{\text{A}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_y\}$ dans lequel A est un ion alcalin monovalent et M un élément de transition non toxique, peu cher et présentant des degrés

d'oxydation variés, nous a permis de trouver de nouveaux matériaux tels que $\text{Na}_4\text{Mn}_3\text{O}_7$ ou $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ qui présentent des performances extrêmement intéressantes pour être utilisés comme matériaux d'électrodes pour batteries Li-ion ou Na-ion et qui font l'objet de dépôt de brevets.

- [1] www.avicenne.com
- [2] Ellis B.L., Nazar L.F., Sodium and sodium-ion energy storage batteries, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2012**, 16, p. 168 ; Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G., Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today*, **2015**, 18, p. 252 ; Pralong V., Lithium intercalation into transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.*, **2009**, 37, p. 262 ; Tarascon J.-M., Armand M., Building better batteries, *Nature*, **2001**, 414, p. 359.
- [3] Connelly N.G., Geiger W.E., Chemical redox agents for organometallic chemistry, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, p. 877.
- [4] Sac Epée N., Self-discharge of the nickel electrode in the presence of hydrogen, *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, 146(7), p. 2376 ; Grenier J.-C. *et al.*, Relevant examples of intercalation-deintercalation processes in solid state chemistry: application to oxides, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, p. 25 ; Pralong V., Caignaert V., Hebert S., Maignan A., Raveau B., Soft chemistry synthesis and characterizations of fully oxidized and reduced $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ phases ($d=0, 1$), *Solid State Ion.*, **2006**, 177, p. 1879 ; Pralong V., Caignaert V., Hebert S., Marinescu C., Raveau B., Maignan A., Electrochemical oxidation and reduction of the $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_2$ phases: control of the itinerant ferromagnetism and magnetoresistance, *Solid State Ion.*, **2006**, 177, p. 815.
- [5] Haynes W.M., *Handbook of Chemistry and Physics*, 93rd ed., CRC Press, **2012**.
- [6] Lee K.Y., Kuchynka D.J., Kochi J.K., Redox equilibria of the nitrosonium cation and of its nonbonded complexes, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, p. 4196.
- [7] Freire M., Kosova N.V., Jordy C., Chateigner D., Lebedev O.I., Maignan A., Pralong V., A new active Li-Mn-O compound for high energy density Li-ion batteries, *Nat. Mater.*, **2016**, 15, p. 173 ; Diaz-Lopez M., Freire M., Joly Y., Colin C.V., Fischer H.E., Blanc N., Boudet N., Pralong V., Bordet P., Local structure and lithium diffusion pathways in $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ high capacity cathode probed by total scattering and XANES, *Chem Mater.*, **2018**, 30, p. 3060 ; Freire M., Diaz-Lopez M., Bordet P., Colin C.V., Lebedev O.I., Kosova N.V., Jordy C., Chateigner D., Chuvilin A.L., Maignan A. *et al.*, Investigation of the exceptional charge performance of the $0.93\text{Li}_{4-x}\text{Mn}_2\text{O}_5\cdot 0.07\text{Li}_2\text{O}$ composite cathode for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, p. 5156.
- [8] Whittingham M.S., Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts, *Prog. Solid State Chem.*, **1978**, 12, p. 41.
- [9] Manthiram A., Goodenough J.B., Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$ frameworks: comparison of $\text{M} = \text{W}$ with $\text{M} = \text{Mo}$, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 71, p. 349.
- [10] Brec R., Schleich D.M., Ouvrard G., Louisy A., Rouxel J., Physical properties of lithium intercalation compounds of the layered transition-metal chalcogenophosphites, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, p. 1814.
- [11] Cocciantelli J.M., Ménétrier M., Delmas C., Doumerc J.-P., Pouchard M., Brossely M., Labat J., On the $\delta \rightarrow \gamma$ irreversible transformation in $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ secondary batteries, *Solid State Ion.*, **1995**, 78, p. 143 ; Delmas C., Brèthes S., Ménétrier M., $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, a new electrode material for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, **1991**, 34, p. 113.
- [12] Pralong V., Gopal V., Caignaert V., Duffort V., Raveau B., Lithium-rich rock-salt-type vanadate as energy storage cathode: $\text{Li}_{2-x}\text{VO}_3$, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, p. 12.
- [13] Venkatesh G., Pralong V., Lebedev O.I., Caignaert V., Bazin P., Raveau B., Amorphous sodium vanadate $\text{Na}_{1.5+y}\text{VO}_3$, a promising matrix for reversible sodium intercalation, *Electrochem. Commun.*, **2014**, 40, p. 100.
- [14] Pralong V., Venkatesh G., Malo S., Caignaert V., Baies R., Raveau B., Electrochemical synthesis of a lithium-rich rock-salt-type oxide $\text{Li}_5\text{W}_2\text{O}_7$ with reversible deintercalation properties, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, p. 522 ; Pralong V., Reddy M.A., Caignaert V., Malo S., Lebedev O.I., Varadaraju U.V., Raveau B., A new form of LiNbO_3 with a lamellar structure showing reversible lithium intercalation, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, p. 1915 ; Pop N., Pralong V., Caignaert V., Colin J.F., Malo S., Van Tendeloo G., Raveau B., Topotactic transformation of the cationic conductor $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ into a rock salt type oxide $\text{Li}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, p. 3242.
- [15] Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K., Sodium-ion batteries: present and future, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, p. 3529.
- [16] Adamczyk E., Pralong V., $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$: a suitable electrode material for Na-ion batteries?, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p. 4645.
- [17] Senguttuvan P., Rousse G., Seznec V., Tarascon J.-M., Palacin M.R., $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: lowest voltage ever reported oxide insertion electrode for sodium ion batteries, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, p. 4109 ; Rousse G., Arroyo-de Dompablo M.E., Senguttuvan P., Ponrouch A., Tarascon J.-M., Palacin M.R., Rationalization of intercalation potential and redox mechanism for $\text{A}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$), *Chem. Mater.*, **2013**, 25, p. 4946.

[18] Adamczyk E., Anger E., Freire M., Pralong V., A chemical redox reaction to generate rock salt-type materials: the case of $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, p. 3112.

[19] Sathya M., Rouse G., Ramesha K., Laïsa C.P., Vezin H., Sougrati M.T., Doublet M.-L., Foix D., Gonbeau D., Walker W. *et al.*, Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 827; Jacquet Q., Perez A., Batuk D., Van Tendeloo G., Rouse G., Tarascon J.M., The $\text{Li}_3\text{Ru}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) system:

structural diversity and Li insertion and extraction capabilities, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p. 5331.

[20] Abdellahi A., Urban A., Dacek S., Ceder G., The effect of cation disorder on the average Li intercalation voltage of transition-metal oxides, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, p. 3659.

[21] Elder S.H., Doerrer L.H., DiSalvo F.J., Parise J.B., Guyomard D., Tarascon J.M., Lithium molybdenum nitride (LiMoN_2): the first metallic layered nitride, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, p. 928.



V. Pralong

Valérie PRALONG*, directrice de recherche au CNRS, **Evan ADAMCZYK**, docteur (2016-19), **Emmanuel ANGER**, postdoctorant (2016-19), **Maria DIAZ-LOPEZ**, postdoctorante (2017-18), **Stanislawa EICHENDORFF**, assistante ingénieur (2015-17), **Mélanie FREIRE**, docteur (2014-17), **Audric NEVEU**, doctorant, et **Jennifer THUILLIER**, Assistante ingénieur (2017-18).

Valérie Pralong a reçu le prix Recherche Chimie & Énergie 2018 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.

* Université de Normandie, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, Caen.
Courriel : valerie.pralong@ensicaen.fr



Réservez votre journée du **mercredi 13 novembre 2019** pour participer au colloque accessible au grand public à la Maison de la Chimie.

Depuis le colloque « Chimie et Santé » organisé par la Fondation de la Maison de la Chimie en 2010, les progrès dans la connaissance du génome humain, l'essor des biotechnologies et la découverte de nouveaux médicaments issus de la meilleure compréhension du vivant ont été des vecteurs d'innovation médicale qui ont ouvert la voie à des progrès thérapeutiques majeurs. Les solutions thérapeutiques à venir seront de plus en plus ciblées et permettront une approche intégrée, allant du diagnostic à un suivi personnalisé, en passant par l'adaptation fine du traitement au patient. La médecine de précision est en passe de devenir la composante majeure des thérapies qui bénéficient de nombreuses avancées technologiques dont nous avons déjà présenté des exemples dans les domaines de la biologie de synthèse et des nanotechnologies dans deux récents colloques.

Ces nouvelles façons de traiter les maladies impliquent la coopération entre les disciplines. Des experts chimistes, biologistes et médecins présenteront les résultats de la recherche publique et industrielle dans ces nouveaux domaines d'innovation médicale, pour lesquels la chimie joue un rôle majeur dans la mise au point de médicaments innovants.

Ce colloque est ouvert à un large public, avec une attention particulière aux lycéens et à leurs enseignants. Le niveau des interventions se veut accessible à tous pour permettre un large débat.

Nous vous souhaitons une passionnante exploration de ces nouveaux domaines en pleine révolution qui concernent la santé de tous.

Bernard Bigot
Président de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie
et Directeur Général de l'Organisation internationale ITCR



Fondation de la Maison de la Chimie

**INSCRIPTION GRATUITE
ET OBLIGATOIRE**

CONTACT : colloque@maisondelachimie.com

Ou sur le site : <https://actions.maisondelachimie.com/colloque/chimie-et-nouvelles-therapies/>

Conception graphique : CB Definition | Images : © abajjla3742 - © iwanobalk - © catalin - © unis - © lespider / Adobe Stock

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens

Une solution d'intérêt pour la prévention et le traitement du cancer, surtout les cancers colorectaux

Résumé Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) sont des médicaments couramment utilisés pour leurs propriétés analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. Certaines de ces molécules possèdent également des propriétés antithrombotiques bénéfiques dans la prévention secondaire de risques cardiovasculaires et des propriétés anticancéreuses. De nombreuses études expérimentales, épidémiologiques et cliniques suggèrent que les AINS, en particulier les inhibiteurs sélectifs de la cyclooxygénase-2 (COX-2), sont prometteurs en tant qu'agents anticancéreux. Ils ont démontré expérimentalement le potentiel de stimuler l'apoptose et d'inhiber l'angiogenèse et contribuent ainsi à supprimer la transformation maligne et la croissance tumorale. En outre, des études épidémiologiques ont montré que l'utilisation à long terme des AINS est associée à un risque plus faible de cancer colorectal et, dans certaines mesures, d'autres cancers, d'où l'examen de leur utilisation en tant qu'agents chimioprophylactiques. La reconnaissance de leur efficacité est une étape importante vers l'obtention de leur validation par les organismes de santé et leur utilisation en clinique. De véritables protocoles de prise en charge devront être mis en place et plusieurs paramètres tels que le réglage de la dose, la durée du traitement, l'utilisation en co-thérapie et les critères de sélection des candidats restent à étudier. C'est dans cette démarche que cet article s'articule en s'appuyant sur des études expérimentales.

Mots-clés Anti-inflammatoires non stéroïdiens, cyclooxygénases, cancer colorectal, prévention, traitement.

Abstract Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs): a potential solution in the prevention of cancer, especially colorectal cancer

Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are very commonly used for their analgesic, antipyretic and anti-inflammatory properties. Some of these molecules also have antithrombotic properties beneficial in the secondary prevention of cardiovascular diseases, as well as anticancer properties. Many experimental, epidemiologic and clinical studies suggest NSAIDs, especially selective cyclooxygenase-2 (COX-2) inhibitors, hold convincing promises as anticancer agents. Experimentally, they have demonstrated the potential to stimulate apoptosis and inhibit angiogenesis, therefore contributing to the inhibition of malignant transformation and tumor growth. In addition, epidemiologic studies have showed that long-term NSAID use is associated with a lower risk of colorectal cancer and to some extent other cancers, hence the consideration of their use in chemoprophylaxis. Recognition of their effectiveness is a crucial step toward approval by health organisation and clinical use. Treatment protocols would need to be implemented and several parameters such as the dose, duration of the treatment, their use in co-therapy, and the criteria for selection of the candidates, are yet to be thoroughly investigated.

Keywords Anti-inflammatory drugs, cyclooxygenases, colorectal cancer, prevention, treatment.

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) constituent un groupe hétérogène de substances chimiques non uniformes, bien que la plupart soient des acides organiques (voir figure). Ils partagent néanmoins les mêmes effets thérapeutiques et indésirables. Ce sont des médicaments indiqués lorsque l'inflammation, processus physiologique de défense contre les agressions, devient gênante, notamment en raison de la douleur qu'elle engendre [1-2].

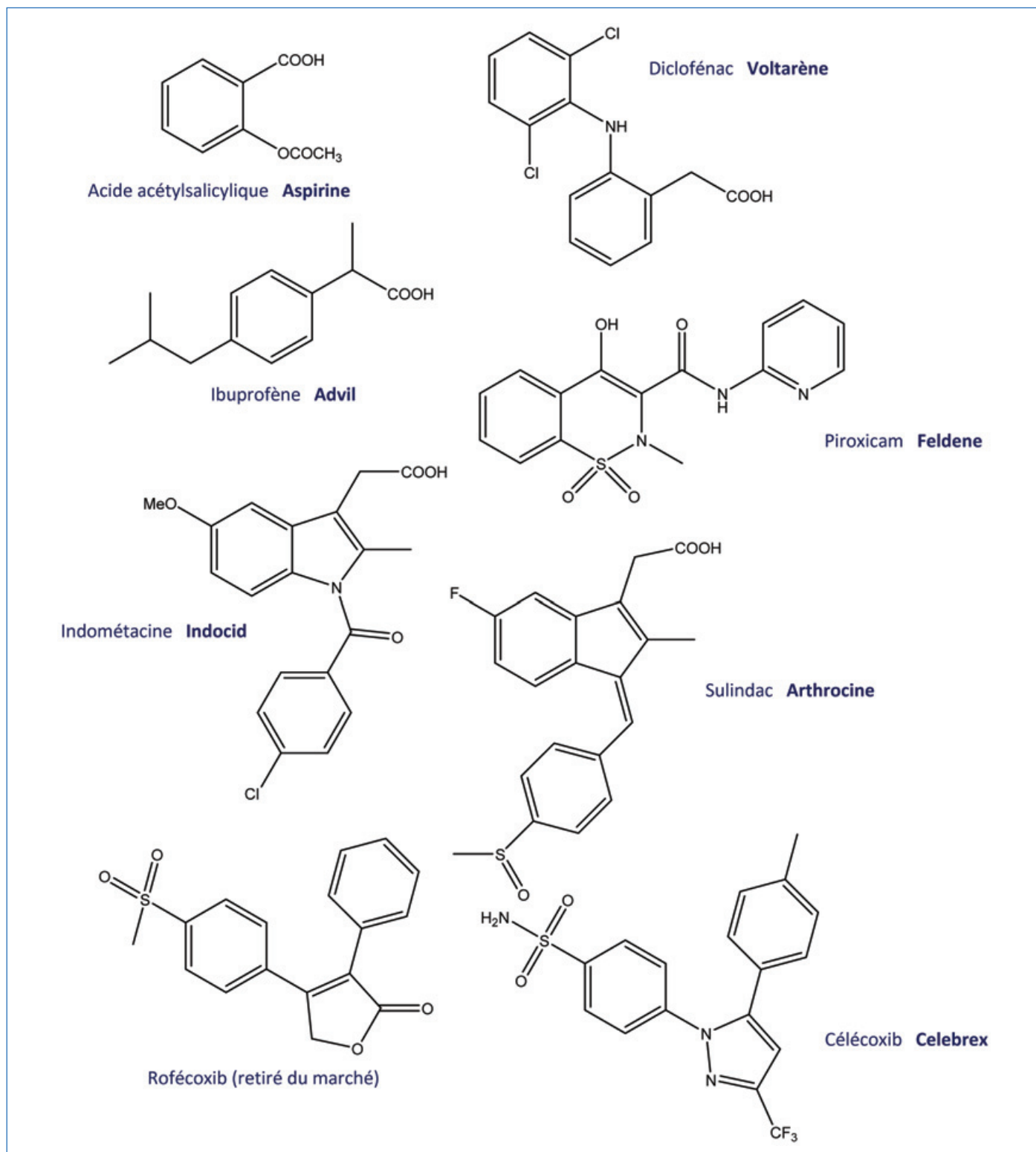
La classification pharmaco-thérapeutique des AINS les répartit dans la classe anti-inflammatoire, mais aussi dans celle des antalgiques/antipyrétiques. Ils sont également une classe majeure en rhumatologie. En effet, ils agissent en bloquant la formation des prostaglandines (PG), substances responsables de l'inflammation et qui interviennent dans la douleur et la fièvre [1-3].

Les AINS sont composés de molécules appartenant aux salicylés (acide acétylsalicylique), pyrazolés (phénylbutazone), fénamates (acide niflumique), de dérivés arylcarboxyliques (diclofénac, ibuprofène, kétoprofène), dérivés oxicams (méloxicam, piroxicam), dérivés indoliques (indométacine, sulindac) et une nouvelle classe d'inhibiteurs, les coxibs (célécoxib, étoticoxib, parécoxib, rofécoxib) [1] qui, contrairement

aux AINS classiques, n'ont pas de groupements carboxyliques. Ces médicaments ont un effet anti-inflammatoire, antalgique, antipyrétique et anti-agrégant plaquettaire. Ce sont des analgésiques de palier I selon la classification de l'OMS qui comporte trois paliers. Ils sont utilisés de façon très large dans un grand nombre d'affections symptomatiques, plus spécifiquement en présence d'inflammation. Les AINS s'administrent par voie générale (orale, rectale ou injectable) ou locale (gel, pommade, collyre...).

Ils sont indiqués dans :

- le traitement symptomatique des affections douloureuses et/ou fébriles ;
 - le traitement symptomatique des douleurs post-opératoires ou d'origine néoplasique ;
 - le traitement adjuvant des manifestations inflammatoires en stomatologie, chirurgie dentaire ou ORL ;
 - le traitement symptomatique des rhumatismes inflammatoires chroniques, de certaines arthroses douloureuses et invalidantes, arthrites, lombalgies et radiculalgies sévères [4].
- Tous les AINS n'ont pas les mêmes indications. Leurs indications reflètent les pathologies dans lesquelles l'efficacité de chaque molécule a été démontrée.



Structures des principaux anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS).

Effets des AINS sur la synthèse des prostaglandines

Les taux de prostanoides augmentent considérablement et de manière immédiate lors de l'inflammation aiguë. Cette augmentation rapide de leur sécrétion est dépendante de la COX-2 dont l'expression est induite par les agents pro-inflammatoires. Les AINS réduisent la biosynthèse tissulaire des produits des cyclo-oxygénases, leurs effets thérapeutiques et leurs effets indésirables résultent de cette inhibition des COX. La découverte de l'action inhibitrice des AINS sur la synthèse des prostaglandines a permis de préciser leur mécanisme

d'action dans la réponse inflammatoire, la douleur et la fièvre, permettant la synthèse de nouvelles molécules aux effets indésirables moins importants. De nouvelles indications de l'aspirine, telles que la prévention secondaire de l'infarctus du myocarde, ont également été validées [1].

Les AINS inhibent les isoformes 1 et 2 de la cyclo-oxygénase, enzyme limitante dans la synthèse des prostaglandines cellulaires et le maintien de l'homéostasie tissulaire. Dans les plaquettes, COX-1 est responsable de l'agrégation plaquettaire physiologique à travers la production de TXA₂. COX-2 est l'isoforme de l'enzyme induite par les stimuli pro-inflammatoires

et est admise comme étant le principal responsable de la synthèse des médiateurs prostanoides de la douleur, de l'inflammation et de la fièvre. COX-2 est également impliquée dans l'ovulation, la fermeture du canal artériel, la régulation de la fonction rénale, et certaines fonctions du système nerveux central telles que la fonction cognitive [5-6]. Dans le tube digestif, COX-1 produit des prostanoides impliquées dans la défense et la réparation de la muqueuse gastro-intestinale, tandis que COX-2 est exprimée en réponse à des stimuli pro-inflammatoires. Des variations dans la structure chimique des AINS aboutissent à des affinités différentes pour COX-1 et COX-2. Les AINS traditionnels tels que l'aspirine sont généralement moins sélectifs pour les COX-2, tandis que les coxibs ou inhibiteurs sélectifs de COX-2 (célécoxib, rofécoxib) ont une meilleure sélectivité pour les COX-2. Compte tenu des rôles différents des enzymes COX-1 et COX-2 dans le tube digestif, les inhibiteurs sélectifs COX-2 ont démontré avoir une toxicité gastro-intestinale moindre que les AINS traditionnels [4].

Le cancer

Un cancer ou tumeur maligne est une maladie caractérisée par une prolifération cellulaire anormalement importante au sein d'un tissu normal de l'organisme, de telle manière que la survie de ce dernier est menacée. Le terme général de « cancer » s'applique à un grand nombre de maladies pouvant toucher n'importe quelle partie de l'organisme. Les cancers figurent parmi les principales causes de morbidité et mortalité dans le monde, avec en 2017 un peu plus de quatorze millions de nouveaux cas et environ neuf millions de décès liés à la maladie [7].

L'inflammation chronique joue un rôle important dans le développement de divers cancers, en particulier dans les organes digestifs, notamment le cancer de l'estomac associé à *Helicobacter pylori*, le carcinome hépatocellulaire lié au virus de l'hépatite C, et les cancers du côlon associés aux colites infectieuses et maladies inflammatoires chroniques intestinales (MICI). La formation du cancer se caractérise par l'accumulation progressive d'altérations génétiques et épigénétiques de divers proto-oncogènes et gènes suppresseurs de tumeurs. Au cours de l'inflammation chronique, des agents infectieux tels que *H. pylori* et le virus de l'hépatite C, ainsi que les médiateurs intrinsèques des réponses inflammatoires, notamment les cytokines pro-inflammatoires, les dérivés réactifs de l'oxygène et les espèces azotées, peuvent induire des modifications génétiques et épigénétiques. Il peut s'agir de mutations ponctuelles, délétions, duplications, recombinaisons, ainsi que la méthylation de divers gènes à travers divers mécanismes [8].

Par ailleurs, l'inflammation module l'expression de micro-ARN qui influencent la production de plusieurs ARN messagers ou protéines impliquées dans la formation de cellules tumorales. Ces mécanismes moléculaires induits par l'inflammation chronique altèrent des voies de signalisation importantes pour la fonction cellulaire et accélèrent donc le développement d'un cancer associé à l'inflammation [8].

Potentiel anticancéreux des AINS

Compte tenu de son implication dans le processus tumoral, l'inflammation est devenue une cible dans la chimioprévention et la thérapie anticancéreuse. COX-2 reste la cible la plus

fréquemment évaluée bien que plusieurs autres cibles, telles que NF κ B, les cytokines et chimiokines et leurs récepteurs, FGF/FGFR et VEGF, aient également été étudiés [9]. Depuis la production de l'aspirine, les AINS bénéficient d'une énorme attention clinique. Inhibiteurs des deux isoformes de la cyclo-oxygénase ou prostaglandine G/H synthase, ils ont vu le cercle de leurs applications s'élargir avec un intérêt accru pour les coxibs, inhibiteurs spécifiques de l'enzyme inducible COX-2, et leur possible utilisation dans la prévention et le traitement de cancers, résultant en la suppression de la prolifération, éventuellement par amélioration de l'apoptose [10].

Un nombre considérable d'études ont investigué l'effet de la prise d'AINS dans la prévention et le traitement de cancers, particulièrement gastro-intestinaux. La plupart des cancers gastro-intestinaux ont une transition en plusieurs étapes à partir de lésions précurseurs, telles que celles résultant d'une inflammation chronique vers des lésions malignes. La phase de transition peut s'étendre sur quinze à vingt ans ou plus. Ce long cours fournit une fenêtre d'opportunités pour des interventions préventives efficaces, notamment par chimioprévention à un stade précoce de la cancérogenèse [11].

La meilleure compréhension de la biologie tumorale et des différentes étapes menant à la cancérogenèse humaine a fourni des cibles moléculaires potentielles et permis d'envisager un nouveau domaine d'intervention : la chimioprévention, qui implique le recours à des agents pharmacologiques ou naturels pour réduire le risque d'être atteint d'un cancer. Le potentiel de la chimioprévention dans la réduction de la mortalité associée aux cancers épithéliaux courants a été reconnu dans les populations à risque élevé, le meilleur exemple étant l'utilisation du tamoxifène dans la prévention du cancer du sein [12]. La chimioprévention peut donc être utile dans le ciblage des personnes qui présentent un risque particulièrement élevé de développer un cancer (chimioprévention primaire), dans le ciblage des patients ayant des lésions pré-néoplasiques (chimioprévention secondaire), ainsi que pour prévenir la récurrence de la maladie chez des patients ayant été traités pour ce cancer (chimioprévention tertiaire). COX-2 est surexprimée et joue un rôle important dans la carcinogenèse des cancers gastro-intestinaux. Cette évidence rend attrayant le ciblage des états inflammatoires par les AINS pour la chimioprévention. La possibilité d'administrer les AINS en les associant à d'autres agents utilisés dans la prévention du cancer et de développer ainsi des inhibiteurs spécifiques des différentes étapes menant au développement de tumeurs permettrait la conception de protocoles améliorés avec une réduction des effets indésirables liés aux thérapies préventives.

La première étude reportant un rôle protecteur de l'aspirine contre le cancer est parue en 1988, en documentant une association négative avec le cancer colorectal dans une vaste étude de 715 cas et 727 contrôles à Melbourne (Australie) [13]. Par la suite, d'autres essais cliniques, cas témoins et cohortes, ont indiqué que l'utilisation à long terme de l'aspirine ou d'autres AINS diminue l'incidence non seulement des cancers gastro-intestinaux dont les cancers colorectaux, gastriques et de l'œsophage, mais aussi du sein, du poumon et de la vessie [10, 14]. Bien que les études initiales soient centrées essentiellement sur les AINS à large spectre, inhibant COX-1 et COX-2, l'intérêt s'est rapidement porté sur les inhibiteurs spécifiques de COX-2 tels que le célécoxib, avec l'objectif de réduire le risque d'effets secondaires.

Quelles preuves expérimentales de l'effet des AINS en tant qu'agents de chimioprévention des cancers colorectaux ?

Dans les études précliniques, l'aspirine administrée expérimentalement à des doses élevées comme faisant partie du régime alimentaire a montré relativement tôt une inhibition du développement des lésions précancéreuses et des tumeurs dans le côlon [15], mais aussi dans le foie et la vessie du rat. Le sulindac a également été largement étudié, ayant un effet protecteur en particulier sur le côlon de rats et souris [16-19] et sur les glandes mammaires, la vessie et les poumons. Un autre AINS ayant fait ses preuves en tant qu'agent protecteur du côlon lors de nombreuses études précliniques est l'indométacine [20-22].

Plusieurs études cliniques relatent également l'efficacité des AINS dans la réduction de l'incidence du cancer du côlon et du sein [23-24]. Une régression des polypes rectaux suite à l'administration d'indométacine en suppositoire ou de sulindac a été reportée pour la polypose adénomateuse familiale (PAF). Takayama *et coll.* prouvent que l'administration de sulindac chez des patients atteints de PAF [25-26] entraîne la régression de nombre de foyers de cryptes aberrantes, considérés comme l'étape visible la plus précoce du processus de carcinogenèse colique, et par conséquent une diminution de l'occurrence d'adénomes intestinaux [27].

Ces premières études ouvrent la porte à un grand nombre d'autres études incluant un nombre élevé de patients. Une des études les plus extensives a été celle menée par Yang *et coll.* (2012), démontrant une association entre la réduction du risque de cancer colorectal et la prise d'inhibiteurs sélectifs de COX-2. Cette étude cas-témoin basée sur la population, contenant 21 460 patients atteints de cancer colorectal et 79 331 contrôles, s'est servi de la base de données de l'organisme national d'assurance maladie de Taiwan. Une réduction significative du risque de cancer colorectal a été observée chez les patients ayant pris des AINS pendant plus de six mois (28 % ; incidence : « odds ratio » OR = 0,72), un an (40 % ; OR = 0,6), trois ans (42 % , OR = 0,58) et cinq ans (49 % ; OR = 0,51), par rapport au groupe témoin non traité, cet effet étant similaire chez les hommes et les femmes. L'absence de résultats significatifs dans les groupes ayant pris des AINS pendant trois mois laisse suggérer qu'une période minimum de traitement est nécessaire afin d'observer les potentiels effets de chimioprévention [28].

L'étude cohorte de Bertagnolli *et coll.* (2006) incluant 2 035 patients avec des antécédents d'adénome colorectal indique que le risque de développer un ou plusieurs adénomes à trois ans est réduit de 33 % chez les patients traités avec 200 mg de célécoxib par jour et de 45 % chez ceux en recevant 400 mg, par rapport au groupe placebo [29]. Une étude similaire menée par Arber *et coll.* (2006) va dans le même sens en montrant une réduction de 36 % dans la récurrence de tous types d'adénomes et une réduction de 51 % dans la récurrence des adénomes avancés chez les patients prenant 400 mg de célécoxib par jour [28, 30]. L'âge médian des sujets dans ces deux études est respectivement de 59 et 61 ans. De même, une étude d'une cohorte incluant 7 621 patients décrite par Siemes *et coll.* (2008) démontre que toutes les classes d'AINS sont associées à un risque réduit de cancer colorectal. Cette étude souligne une modeste réduction supplémentaire du risque avec les AINS spécifiques de la COX-2 [31].

Bien que de nombreux essais cliniques indiquent l'absence d'amélioration significative dans la prévention à long terme

de différents cancers, la plupart de ces études ont une période de suivi relativement courte, inférieure à dix ans. L'examen des données provenant d'études aux périodes de suivi les plus longues démontre que l'utilisation de l'aspirine à une dose journalière de 300 mg pendant cinq ans ou plus peut réduire le risque de récurrence d'adénomes du côlon après une période de latence de dix ans [32]. La prise d'autres AINS, dont l'ibuprofène et le piroxicam, a également été associée à une réduction du risque de développer un cancer [33-34]. Ainsi, il semble y avoir une corrélation significative entre l'utilisation d'AINS et la diminution de l'incidence des cancers primaires et récurrents, bien que les effets varient selon la dose, la durée de l'exposition, la durée du suivi et le type de cancer.

En outre, les AINS ont démontré un effet bénéfique sur les facteurs de risque du cancer colorectal. En effet, l'OMS énumère les principaux facteurs de risque du cancer colorectal comme étant la consommation d'alcool, le tabagisme, une mauvaise alimentation, la surcharge pondérale ou l'obésité, ainsi que le manque d'exercice physique. L'utilisation d'AINS a été associée à un risque réduit de l'incidence des cancers liés à l'obésité, ces derniers faisant partie des cancers associés à l'inflammation, et l'administration d'aspirine a réduit les taux plasmatiques de triglycérides chez des souris présentant une hypertriglycéridémie. De plus, plusieurs études suggèrent que l'effet cancérigène de l'alcool serait en partie dû à l'induction de l'acétaldéhyde et de l'inflammation, et que l'utilisation d'AINS peut effectivement prévenir le développement du cancer colorectal chez les buveurs occasionnels [35].

Pendant, les inhibiteurs sélectifs de COX-2 sont associés à un risque accru d'événements cardiovasculaires. Aussi bien le retrait du marché du rofécoxib que la cessation anticipée des études de Bertagnolli et Arbar se sont faites en raison de l'occurrence d'effets indésirables cardiovasculaires graves. Dans ces études, les coxibs ont également été associés à des symptômes gastro-intestinaux, ainsi qu'à des atteintes rénales. L'utilisation de ces agents reste donc controversée. Néanmoins, leur toxicité restant modeste par rapport à celle d'agents chiomiopréventifs classiques, divers agents anti-inflammatoires sont encore en cours d'étude pour le traitement et la prévention du cancer. L'utilisation des coxibs dans des groupes à risque de développer un cancer colorectal est une option à considérer pour la chimioprévention.

De plus, tous ces agents ont été approuvés par l'ANSM (Agence nationale de la sécurité du médicament et des produits de santé) pour des indications différentes et pourraient être facilement ajoutés aux régimes de chimioprévention et à la thérapie cancéreuse.

Le dérèglement de l'inflammation joue un rôle majeur dans les maladies chroniques, dont le diabète, les maladies cardiovasculaires, l'arthrite, le psoriasis et le cancer. Il existe de nombreux agents anti-inflammatoires approuvés par l'ANSM pour certaines de ces indications, le cancer n'en fait pas partie. Pourtant, de nombreux agents anti-inflammatoires, notamment les AINS, peuvent altérer les tumeurs elles-mêmes ou le microenvironnement tumoral, ce qui pourrait diminuer la migration, induire l'apoptose et augmenter la sensibilité des thérapies anticancéreuses conventionnelles ; ces agents restent ainsi énormément prometteurs dans la lutte contre le cancer selon nous. Bien que plusieurs types de cancers aient été investigués et se soient révélés sensibles aux AINS, les évidences de leur rôle dans le cancer colorectal sont accablantes, en partie dues à une énorme quantité d'études. De plus, quoi

qu'ils aient été conçus pour réduire ou prévenir l'inflammation, la plupart de ces agents présentent d'autres propriétés telles que antiémétiques, antidiarrhéiques, antithrombotiques, les rendant candidats potentiels pour le traitement adjuvant du cancer, en association avec des agents chimiothérapeutiques conventionnels. En effet, compte tenu de leur toxicité et de la controverse entourant leur thérapeutique de prévention et de traitement du cancer, il est peu probable que les inhibiteurs de COX-2 jouent un rôle majeur en tant que monothérapie pour le cancer. Cependant, ils peuvent représenter des traitements efficaces lorsqu'ils sont utilisés comme adjuvants avec d'autres approches thérapeutiques.

- [1] www.vidal.fr
 [2] Vane J.R., Botting R.M., *Thrombosis Research*, **2003**, 110(5), p. 255.
 [3] Steinmeyer J., *Arthritis Res.*, **2000**, 2(5), p. 379.
 [4] Dorosz P., Vital Durand D., LeJeune C., *Guide Pratique des Médicaments Dorosz*, Éditions Maloine, **2003**.
 [5] Konturek S.J., Pawlik W., *Digest. Dis. Sci.*, **1986**, 31(2), p. 65.
 [6] Zarghi A., Arfaei S., *Iran. J. Pharm. Res.*, **2011**, 4, p. 655.
 [7] www.who.int
 [8] Chiba T., Marusawa H., Ushijima T., *Gastroenterology*, **2012**, 143(3), p. 550.
 [9] Rayburn E.R., Ezell S.J., Zhang R., *Mol. Cell. Pharmacol.*, **2009**, 1(1), p. 29.
 [10] Wakabayashi K., *Asian Pac. J. Cancer Prev.*, **2000**, 1(2), p. 97.
 [11] Wang R. et al., *Curr. Pharm. Des.*, **2013**, 19(1), p. 115.
 [12] Mao J.T. et al., *Clin. Lung Cancer*, **2005**, 7(1), p. 30.
 [13] Kune G.A., Kune S., Watson L.F., *Cancer Res.*, **1988**, 48(15), p. 4399.
 [14] Lee J.M. et al., *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, **2008**, 66(3), p. 208.
 [15] Reddy B.S., Rao C.V., Rivenson A., Kelloff G., *Carcinogenesis*, **1993**, 14(8), p. 1493.
 [16] Moorghen M. et al., *J. Pathol.*, **1988**, 156(4), p. 341.
 [17] Skinner S.A., Penney A.G., O'Brien P.E., *Arch. Surg.*, **1991**, 126(9), p. 1094.

- [18] Alberts D.S. et al., *J. Cell. Biochem.*, **1995**, 59(S22), p. 18.
 [19] Rao C.V. et al., *Cancer Res.*, **1995**, 55(4), p. 1464.
 [20] Narisawa T., Satoh M., Sano M., Takahashi T., *Carcinogenesis*, **1983**, 4(10), p. 1225.
 [21] Kuto T., Narisawa T., Abo S., *GANN Jpn J. Canc. Res.*, **1980**, 71(2), p. 260.
 [22] Tanaka T., Kojima T., Yoshimi N., Sugie S., Mori H., *Carcinogenesis*, **1991**, 12(10), p. 1949.
 [23] Giardiello F.M. et al., *N. Engl. J. Med.*, **1993**, 328(18), p. 1313.
 [24] Giovannucci E. et al., *N. Engl. J. Med.*, **1995**, 33(10), p. 609.
 [25] Labayle D. et al., *Gastroenterology*, **1991**, 100(3), p. 635.
 [26] Hirita K., Itoh H., Ohsato K., *Dis. Colon Rectum*, **1994**, 37(9), p. 943.
 [27] Takayama T. et al., *N. Engl. J. Med.*, **1998**, 339(18), p. 1277.
 [28] Yang Y.H., Yang Y.H.K., Cheng C.L., Ho P.S., Ko Y.C., *BMC Cancer*, **2012**, 12(1), p. 1.
 [29] Bertagnolli M.M. et al., *N. Engl. J. Med.*, **2006**, 355(9), p. 873.
 [30] Arber N. et al., *N. Engl. J. Med.*, **2006**, 355(9), p. 885.
 [31] Siemes C. et al., *Cur. Cancer Drug Targets*, **2008**, 8(8), p. 753.
 [32] Flossmann E., Rothwell P.M., *The Lancet*, **2007**, 369(9573), p. 1603.
 [33] Calaluce R. et al., *Cancer Epidemiol. Biomarkers Prev.*, **2000**, 9(12), p. 1287.
 [34] Harris R.E. et al., *Cancer Res.*, **2003**, 63(18), p. 6096.
 [35] Hamoya T. et al., *Genes and Environment*, **2016**, 38(1), p. 1.

Jérôme GUILLARD*

Professeur d'université à la Faculté de médecine de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR CNRS 7285, Équipe Synthèse Organique.

Inès PARAÏSO,

Doctorante, Oregon State University.

*jerome.guillard@univ-poitiers.fr



Rejoignez-nous les 28 et 29 Février 2020

ENTRÉE GRATUITE

Un monde d'innovation
Faites découvrir les métiers et les filières de formation en échangeant avec des professionnels et des enseignants

Aide à l'orientation et à l'insertion professionnelle :
des démonstrations, des conférences, des tables rondes, des outils destinés aux enseignants, de la relecture de CV...

Toutes les informations sur le **Parcours Avenir**
en chimie et sciences de la nature et de la vie en un seul lieu

Renseignements et inscriptions sur notre site :
www.villagedelachimie.org
Inscrivez-vous dès maintenant et bénéficiez de la prise en charge de votre transport (réservé aux établissements de formation d'Ile-de-France)

Parc Floral de Paris
Route de la Pyramide, 75012 Paris

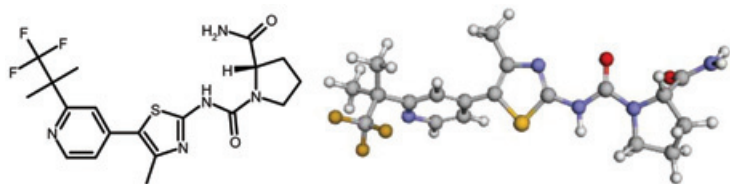


Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

Bilan des approbations FDA du deuxième trimestre 2019

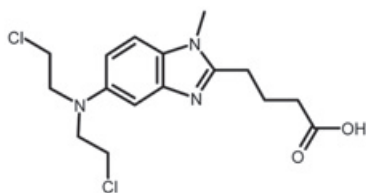
Au cours du deuxième trimestre, six nouvelles petites molécules et une nouvelle molécule biologique ont été approuvées.

Parmi ces petites molécules, l'**alpelisib*** est un inhibiteur sélectif de phosphatidylinositol 3-kinase α (PI3K α). Il est utilisé par voie orale en combinaison avec le *fulvestrant*.



Structure de l'alpelisib (représentation 3D issue du site Drugbank, www.drugbank.ca/structures/small_molecule_drugs/DB12015).

La molécule biologique, le **polatuzumab vedotin-PIIQ**, est quant à elle constituée d'un anticorps – le *rituximab*, dirigé contre la molécule de surface CD20 présente sur la plupart des cellules B –, sur lequel est greffée une molécule cytotoxique : la *bendamustine*, agent alkylant de type moutarde approuvé en 2008.



Bendamustine**.

« Petites » molécules

Principe actif	Compagnie	Indication
Bremelanotide acétate	Amag Pharms Inc.	Frigidité
Brexanolone	Sage Therapeutics	Dépression
Solriamfetol	Jazz Pharma Ireland Ltd	Narcolepsie et apnée du sommeil
Siponimod	Novartis Pharms Corp.	Sclérose en plaques
Tafamidis meglumine	Foldrx Pharmaceuticals Inc.	Neuropathies amyloïdes familiales
Alpelisib	Novartis Pharms Corp.	Cancer du sein avancé avec mutations spécifiques

Molécule d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Polatuzumab vedotin-PIIQ	Conjugué anticorps-médicament	Genentech	Traitement du lymphome diffus à grandes cellules B réfractaire

* N° CAS : 1217486-61-7; nom IUPAC : (2S)-N1-[4-méthyl-5-[1-(1,1,1-trifluoro-2-méthylpropan-2-yl)pyridin-4-yl]-1,3-thiazol-2-yl]pyrrolidine-1,2-dicarboxamide.

** N° CAS : 16506-27-7.

Nouvelles substances actives phytopharmaceutiques

Retraits

Le *Bulletin* du mois de juin de l'ANSES fait état du retrait d'AMM de 76 produits fongicides à base d'époxiconazole, reconnu comme perturbateur endocrinien. Sont aussi retirés du marché un fongicide à usage professionnel à base de tébuconazole et spiroxamine, deux insecticides à usage professionnel à base de clothianidine, 19 herbicides à usage professionnel à base de diquat sous forme de dibromure (décision du 27 mars) et un insecticide à usage amateur à base de lambda-cyhalothrine.

L'époxiconazole appartient à la famille chimique des triazoles reconnus pour inhiber la C-14 déméthylase dans la biosynthèse des stérols. Il avait été introduit par BASF en 1993.

Le diquat, de la famille des bipyridyliums, avait été découvert en 1958 et commercialisé en 1962 par ICI. La clothianidine est une molécule de la famille des néonicotinoïdes soupçonnée d'avoir une responsabilité dans la raréfaction des abeilles.

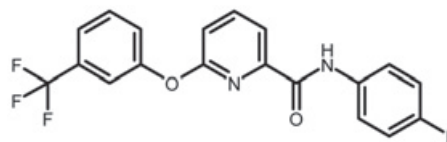
Approbations récentes

La panoplie des produits insecticides pour professionnels s'enrichit de deux produits à base de deltaméthrine en arboriculture sous forme de pièges prêts à l'emploi et d'un produit à base de pyréthrine en concentré émulsionnable pour plantes aromatiques et cultures ornementales. Sont aussi autorisés pour usage professionnel deux fongicides sous forme de poudre mouillable à base de fosétyl aluminium

en arboriculture, viticulture et cultures légumières, et un nématicide à base d'extrait d'ail pour cultures légumières. Des AMM sont accordées à seize produits professionnels pour extension d'usages, modification des conditions d'emploi, ou réexamen après renouvellement européen de leurs substances actives. Il s'agit de deux adjuvants respectivement à base d'esters méthyliques d'acides gras C16-C18 et C18 insaturé, et d'huile de soja éthoxylée. Il s'agit aussi de cinq herbicides, deux sont à base de tribénuron-méthyl associé au metsulfuron-méthyl, un à base de fluroxypyr associé au triclopyr, un à base de bensulfuron-méthyl, un à base de picolinafène. Sept sont des fongicides à base de cyflufenamide, fosétyl aluminium (2), soufre, azoxystrobine, mandipropamide, et boscalide associé à la pyraclostrobine. Deux sont des insecticides à base de phosphore de magnésium. Pour usages amateurs, on relève un nouveau fongicide à base de sulfate de cuivre tribasique (arboriculture, viticulture, cultures légumières et ornementales), ainsi qu'un molluscicide réexaminé après renouvellement européen de sa substance active [FePO₄, phosphate de fer(III)].

Nous présentons la formule du **picolinafène***, herbicide de post-levée découvert par Shell et introduit par BASF en 2001 en désherbage de céréales. Comme inhibiteur de la phytoène

désaturase, cette molécule bloque la biosynthèse des caroténoïdes. Son inscription sur la liste européenne a été renouvelée en 2015.



* N° CAS : 137641-05-5 ; nom IUPAC : 4'-fluoro-6-(α,α,α -trifluoro-*m*-tolyloxy)pyridine-2-carboxanilide.

Cette rubrique est coordonnée et alimentée par **Josette FOURNIER**, qui a présidé de 2007 à 2010 le comité d'orientation et de prospective scientifique de l'Observatoire des résidus de pesticides (ORP) (josette.fournier4@orange.fr), et **Jean-Marc PARIS**, ancien directeur de recherche pharmaceutique dans le groupe Rhône-Poulenc et ancien directeur scientifique de la chimie organique et biotechnologies de Rhodia (jeanmarc.paris@free.fr).

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

Analytical and Bioanalytical Chemistry

the language of science

WILEY-VCH

Les journaux de ChemPubSoc*

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

L'Actualité Chimique

Société Chimique de France

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

FC^{AI}, la chimie en flux augmentée par l'intelligence artificielle

Résumé La mission d'Alysophil est de proposer de nouvelles solutions pour la production de molécules de chimie fine. Au regard des challenges actuels, la société cherche à combiner les forces de la chimie en flux avec l'intelligence artificielle pour atteindre de nouvelles performances industrielles.

Mots-clés Chimie fine, production, intelligence artificielle, startup, Alysophil.

Abstract Flow chemistry expanded by artificial intelligence

Alysophil's mission is to propose new solutions for the production of fine chemical's molecules. In view of the current challenges, the company is seeking to combine the forces of flow chemistry with artificial intelligence to achieve new industrial performance.

Keywords Fine chemistry, production, artificial intelligence, start-up, Alysophil.

Tandis que le monde de la chimie bouillonne, jamais nous n'avons eu autant besoin de transformer les matières. Dans le même temps, les barrières limitant l'activité de production se font de plus en plus importantes. C'est à partir de ce constat que la société Alysophil a pensé un nouveau modèle de chimie industrielle mettant en avant, de la définition du besoin à la production, des procédés plus performants et une intégration des outils d'intelligence artificielle.

Se tenir à l'avant-garde

La première question que nous nous sommes posée a été d'identifier les tendances globales impactant le monde de la chimie. Loin de toutes les présenter ici, nous pouvons citer :

- la croissance de la population et des besoins qui en découlent (nombre d'individus, accompagnement du vieillissement) ;
- l'augmentation globale des richesses et une recherche du mieux-être permettant l'accès à des produits améliorant la qualité de vie (médicaments, cosmétique) ;
- une aversion au risque, phénomène en croissance, notamment en Occident.

Au final, ces tendances engendrent une demande accrue de produits chimiques et, en parallèle, une crainte croissante quant à leurs effets découlant souvent de la faible culture en chimie de la population. Plus globalement, la prise en compte des impacts environnementaux est de plus en plus évidente, avec des différences selon les cultures, même si aucune n'est épargnée.

Paradoxalement, alors que la mise en œuvre de procédés plus sûrs et éocompatibles demande des moyens supplémentaires, la course à la recherche d'économies sous toutes ses formes se poursuit et s'impose aux entreprises. Cela entraîne, outre la destruction d'emplois, des fusions et acquisitions, parfois dénuées de sens, voire dangereuses comme l'acquisition de Monsanto par Bayer.

Ces tendances ont engendré au fil des ans des changements dans l'industrie chimique, ou plutôt devrions-nous dire des adaptations. Bien souvent, cela survient avec une latence tant liée à l'inertie des organisations qu'à l'arrivée de réglementations compliquées, à défaut de rendre service aux enjeux cruciaux du nouveau siècle.

Aujourd'hui, il convient de se tenir à l'avant-garde des développements technologiques et de définir la meilleure façon



Date de création : 2018

Implantation : Strasbourg

Secteur d'activité : recherche et développement, production de molécules

Technologies : procédé de chimie en continu, réseaux de neurones

Fondateurs : Luc Brunet, Jacques Jacquet, Philippe Robin, Alexandrine Zelazo

Financement, subventions, crédits : BPI, Top 500 challenge Hello Tomorrow

Offres : développement de procédés de chimie en continu, production de molécules de chimie fine

Une ambition : proposer des solutions pour « démocratiser » la production chimique afin de la mettre en œuvre « n'importe où »

• www.alysophil.com

de les mettre en œuvre pour participer à un changement de paradigme, plus vertueux, qui semble concerner tous les domaines des sciences, dures ou molles. Pour aborder ces changements profonds, gardons en tête la phrase de Georges Bernard Shaw : « *Le progrès est impossible sans changement, et ceux qui ne peuvent pas changer leurs esprits ne peuvent rien changer.* »

C'est sur cette conviction qu'a été créée la société Alysophil. Nous reprenons le modèle à la base et définissons des

synthèses et des procédés répondant à des principes de frugalité, faisant appel, pour une large part, à des matières biosourcées. Notre approche est supportée par deux piliers technologiques :

- la chimie en flux continu, et les nouvelles possibilités de réactions et d'architectures de production qu'elle permet ;
- les outils d'intelligence artificielle, et plus précisément de « deep learning » (apprentissage profond).

La chimie en flux continu

La chimie en flux, utilisée depuis fort longtemps dans l'industrie pétrolière, l'est moins dans la chimie fine et de spécialité qui se situe à des échelles de volumes bien inférieures. Le développement des équipements permet aujourd'hui d'aborder ces domaines et de remettre les procédés à plat. Il ne s'agit pas de dire que la chimie en flux va résoudre tous les problèmes du monde en passant par ceux de l'industrie chimique et de son image dans le grand public. Cependant, elle peut contribuer à lever certaines barrières psychologiques et accroître son adéquation dans des procédés de chimie fine, partout où elle apporte un avantage par rapport à la chimie en batch. La plupart d'entre nous ont été bercés puis élevés dans la culture du développement de synthèse et des procédés en batch. Nous avons ainsi tous une tendance naturelle à regarder la production au travers de ce prisme. Alysophil propose de changer d'optique et de voir si les procédés en flux ne peuvent pas se substituer intelligemment – complètement ou en conjonction – à des procédés en batch.

L'expérience montre les avantages du flux. Parmi les principaux, nous pouvons citer :

- des coûts d'investissement réduits ;
- un changement d'échelle entre le laboratoire et la production, permettant de viser des tonnages plus élevés avec plus de facilité ;
- une réduction des coûts opératoires (maintenance, changement de produits) et énergétiques ;
- un impact positif sur la qualité, qui est généralement observé : nous avons coutume de dire en batch que chaque opération est une nouvelle histoire, ce qui n'est pas le cas ici car le régime est stable ;
- la réduction des rayons des zones de danger, en cas d'incident, du fait de volumes réactionnels plus faibles.

Nous pouvons également avancer que le flux n'est pas un « joujou de laboratoire », les tonnages pouvant se compter en milliers de tonnes par an.

Il existe cependant des verrous technologiques, notamment la mise en œuvre de réactions en présence de solides ou des réactions équilibrées. Mais parions qu'ils seront progressivement levés dans les années à venir au regard des travaux actuels.

Les outils d'intelligence artificielle

Alysophil développe et utilise des solutions d'intelligence artificielle (IA) non pas pour en faire des produits, mais pour renforcer le processus de conception et d'industrialisation de ses produits. Elle s'est défini une vocation de développer des outils propres permettant d'assister les chercheurs, les producteurs dans leur métier. C'est ainsi qu'un programme de recherche et développement a été engagé avec trois axes :

- *La prédiction de caractéristiques des molécules sous contraintes* : pour cela, un ensemble de réseaux de neurones a été développé. Cet outil permet aujourd'hui de prédire des odeurs de molécules, des caractéristiques toxicologiques,

des marchés ou des applications nouvelles, ou d'autres paramètres. Il vient en renfort des équipes de développement afin de raccourcir les délais d'obtention de valeurs et d'en réduire le coût. Cette solution IA est modulable en fonction de nos besoins et des besoins de nos clients puisque, par définition, elle apprend constamment de nos expériences.

- *La génération de nouvelles voies de synthèses*, ce travail ayant pour but de proposer de nouvelles idées aux chercheurs.

- *Le pilotage d'installations chimiques* : qu'il s'agisse de maintenance prédictive, de détection de défaut ou encore de pilotage de procédés avec des puces neurales, ces travaux nous permettent d'envisager de faire évoluer les procédés industriels vers une plus grande autonomie à l'instar des automobiles (voir encadré 1).

Alysophil essaie de tirer le meilleur de ces deux technologies en ayant ses propres expertises dans les deux domaines. Nous avons imaginé notre propre formule mathématique pour imager les solutions que nous proposons : FC^{AI} , la chimie en flux augmentée de la puissance de l'intelligence artificielle.

Des enjeux scientifiques de rupture

Le contexte scientifique des développements des technologies Alysophil se nourrit de plusieurs ruptures intervenues dans les toutes dernières années, mais aussi et surtout de leur hybridation. Si la recherche sur l'intelligence artificielle n'est pas nouvelle, la disponibilité d'algorithmes de calcul intensif [1], massivement parallèle, couplé à des matériels adaptés (Tensor Processing Units [2] ou GPU [3]) permet désormais d'approcher l'objet « molécule » dans sa nature complexe, intégrant des données hétérogènes venues par exemple des calculs de mécanique quantique semi-empirique [4]. Les premières représentations de molécules pour l'entraînement des réseaux de neurones sont passées par la transformation d'empreintes (souvent des SMILES) en vecteurs représentatifs dans un espace latent à n dimensions (de 64 à 256) situé en profondeur d'un réseau de neurones profond [5].

De nombreuses autres pistes de recherche sont actuellement explorées par la communauté : Generative Adversarial Networks, VAE [6]... La tendance consiste à rapprocher la représentation de la molécule dans le réseau de neurones de la molécule en tant qu'objet chimique quantique, c'est-à-dire de rapprocher la carte du territoire. Au-delà des relations structure-activité, les technologies de « transfer learning » que nous utilisons maintenant permettent de pallier la rareté des données expérimentales [7]. En effet, le « deep learning » a jusqu'ici été tiré par les besoins en marketing et en profilage social qui se nourrissent de données à faible coût d'acquisition (« clics » et « likes »). Ces données, de faible qualité en termes de corrélation entre les causes qu'elles expriment et les effets qu'elles induisent, sont très différentes des données disponibles dans les sciences de l'ingénieur qui sont quant à elles plus rares, mais aussi de plus grand contenu informationnel. En parallèle, l'impression 3D permet de concevoir des outils désormais industriels [8].

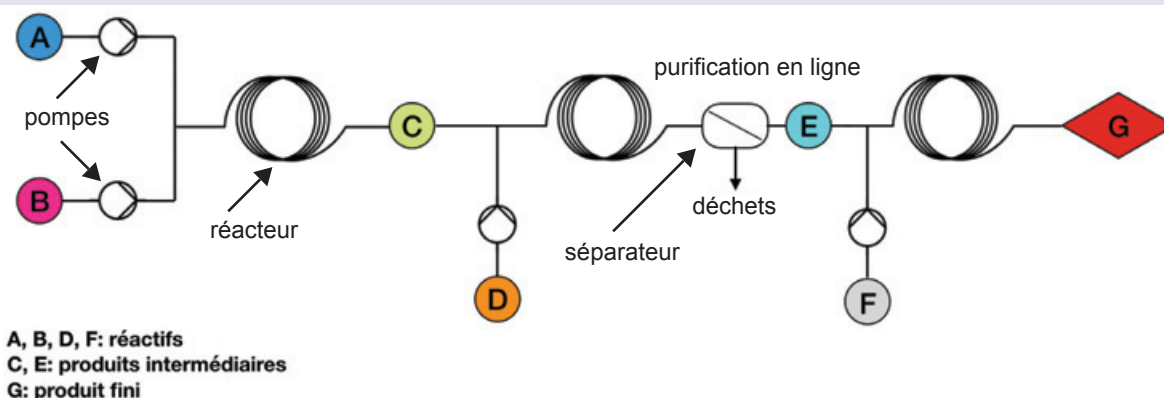
Enfin, la chimie continue permet de concevoir des réactions inédites, dont la dangerosité ne serait pas envisageable en batch [9]. Mais comme bien souvent, aucune de ces technologies n'est en soit décisive. C'est plutôt leur combinaison et l'amplification du processus de R & D qui les rendent créatrices de valeur, pour peu qu'on en exploite les possibilités dans les processus de l'entreprise [10].

Un procédé piloté par des puces neurales

Alysophil a identifié un besoin caractérisé par un problème environnemental dans le domaine des parfums. Une fragrance d'origine naturelle, sans équivalent synthétique, voit sa demande augmenter alors que la production diminue. Des travaux de recherche ont été entrepris en collaboration avec l'Université Côte d'Azur, sous la forme d'une thèse réalisée par Laure Gilles, sous la direction de Sylvain Antoniotti, directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de Nice. La démarche scientifique consiste à identifier la molécule à l'origine de l'odeur, puis d'en définir des voies de synthèse innovantes. Elles sont sélectionnées pour tirer

le meilleur de la chimie en flux. En parallèle, des outils d'intelligence artificielle sont développés pour renforcer le travail des chercheurs. À terme, Alysophil mettra en œuvre ces travaux pour produire cette molécule à l'aide d'un procédé continu piloté par des puces neurales (voir schéma).

Une puce neurale est un processeur informatique de grande puissance de calcul. Les plus courantes sont les puces utilisées dans les processeurs graphiques des jeux vidéo. Ces puces étant « apprenantes », la connaissance s'accroît ainsi à chaque cycle, d'où leur intérêt.



Représentation du procédé en flux continu.

La mise en œuvre de nos travaux repose sur deux principes fondamentaux : la frugalité et la limitation des risques.

Premièrement, pour être compétitif et écoresponsable, il convient d'avoir une approche frugale et de rechercher à limiter les engagements de ressources quelles qu'elles soient, et dans la mesure du possible à utiliser des ressources recyclables. Chez Alysophil, nous allons au-delà en ce qui concerne la frugalité. Par nos actions au quotidien, notre organisation, nous nous mettons en harmonie avec la frugalité des moyens de production. Nous sommes par ailleurs convaincus de cette vision de Jeff Bezos, CEO d'Amazon : « *Je pense que la frugalité stimule l'innovation, tout comme d'autres contraintes. L'une des seules façons de sortir d'une boîte serrée est d'inventer votre chemin.* »

Deuxièmement, notre expérience de l'industrie en général, et de l'industrie chimique en particulier, nous amène à anticiper la vision du risque par nos clients, qu'il s'agisse de risques industriels, scientifiques ou financiers. C'est ainsi que nous proposons une approche « dé-risquée » pour méthodiquement amener à la bonne décision.

Cette nouvelle vision, Alysophil la met en œuvre dans des projets « trans-marchés ». En effet, la chimie en flux ne se limite pas à quelques secteurs de la chimie fine ou de spécialité. C'est ainsi, par exemple, que des clients des matériaux énergétiques, de la cosmétique, des arômes et parfums nous ont fait confiance et qu'ensemble nous définissons des solutions répondant aux enjeux évolutifs de la société (voir encadré 2). La mise en œuvre de technologies décrites précédemment n'est que le début de changements profonds à venir dans le monde de l'industrie chimique. Chez Alysophil, nous sommes convaincus : la chaîne de valeur évoluera.

Les caractéristiques des technologies, que ce soit leur compacité, leur flexibilité ou leur autonomie, vont permettre des changements majeurs, que nous anticipons vers deux concepts complémentaires :

- « *Chemistry in a box* » : en d'autres termes, effectuer la production chimique dans des installations intégrées dans des containers. Cette prouesse sera réalisée grâce à la compacité des installations et à leur autonomie. Cette possibilité engendrera la multiplication de « mini usines » au plus proche des utilisateurs. Il s'agira en quelque sorte d'une démocratisation de la production chimique.

- « *Chemical as a service* », où pour certaines sociétés, le produit sera le procédé et plus la molécule. Les fournisseurs livreront des procédés aux clients, qui les utiliseront pour faire leur production le temps nécessaire et retourneront l'installation aux fournisseurs pour un reconditionnement. Ce concept a été développé dans bien des secteurs et rien n'empêche la production chimique d'évoluer dans ce sens.

Tout cela tient-il du rêve ? Non, les composants existent déjà ; il s'agit juste d'une volonté de changer les choses. Et pourquoi changer les choses ? Tout simplement pour répondre aux challenges que l'humanité rencontre.

Aujourd'hui, nous privilégions les études de fiabilité et les preuves de concept. En 2020, nous comptons y ajouter des productions propres, et en 2021, la société doit atteindre un chiffre d'affaires d'un million d'euros et un EBITDA positif. Nos partenaires, clients et prospects, sont des centres R & D, des grands industriels de la chimie et des transformateurs d'ingrédients. La conviction d'Alysophil pour l'industrie chimique se résume en trois mots : « *smaller is better!* »

Encadré 2

Les cosmétiques, une cible pour la FC^{AI}

Le secteur des cosmétiques a été identifié comme pouvant bénéficier des avantages de la chimie en flux. Alysophil a initié des travaux de recherche en partant d'une molécule très demandée dans ce secteur afin d'en redéfinir la voie de synthèse. Ce projet est réalisé par Elena Salvadeo, en collaboration avec le Center for Integrated Technology and Organic Synthesis (CITOS) à l'Université de Liège et son directeur Jean-Christophe Monbaliu. Les travaux consistent à partir de la synthèse en batch pour tester dans un premier temps les possibilités d'une transposition directe. Une fois l'expérience acquise, de nouvelles voies de synthèse sont testées. Les buts recherchés sont l'utilisation de matières biosourcées et la réduction de l'empreinte environnementale (solvant et consommation énergétique). Au final, nous disposerons d'un nouveau procédé plus performant, dont la mise en œuvre pourrait être réalisée au plus près du client ; ceci du fait de l'autonomie augmentée grâce aux puces neurales pilotant l'installation et à la compacité des installations en continu qui tiennent dans un container.



- [1] Abadi M. *et al.*, TensorFlow: large-scale machine learning on heterogeneous distributed systems, *ArXiv160304467 Cs*, **2016**.
- [2] Jouppi N.P. *et al.*, In-datacenter performance analysis of a tensor processing unit, *ArXiv170404760 Cs*, **2017**.
- [3] Raina R., Madhavan A., Ng A.Y., Large-scale deep unsupervised learning using graphics processors, in *Proceedings of the 26th Annual International Conference on Machine Learning*, New York, **2009**, p. 873.
- [4] Stewart J.J.P., MOPAC: a semiempirical molecular orbital program, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **1990**, 4(1), p. 1.
- [5] Grammar variational autoencoder for Smiles: contribute to dbkgroup/GVAE4Smiles development by creating an account on GitHub, dbkgroup, **2018**.
- [6] Cao N.D., TensorFlow implementation of MolGAN: an implicit generative model for small molecular graphs (<https://arxiv.org/abs/1805.11973>): nicola-decao/MolGAN, **2019**.
- [7] Brunet L.E., Brunet J.-M., Approche par neurolattice pour la prédiction des angles de talus naturel des matières divisées, *J. Int. Technol. Innov. Phys. Energ. Environ. (JITIPEE)*, **2019**, 5, p. 17.
- [8] Symes M.D. *et al.*, Integrated 3D-printed reactionware for chemical synthesis and analysis, *Nat. Chem.*, **2012**, 4, p. 349.
- [9] Yoshida J., Nagaki A., Yamada T., Flash chemistry: fast chemical synthesis by using microreactors, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, p. 7450.
- [10] Brunet L.E., Longcôté E., Le management en situation de complexité et d'incertitude : apport de la recherche et développement, *J. Int. Technol. Innov. Phys. Energ. Environ. (JITIPEE)*, **2018**.

Philippe ROBIN,

Président d'Alysophil France, Bio Parc, Illkirch.

*philippe.robin@alysophil.com
www.alysophil.com

45
Sc
21

Culture
iencesChimie



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>



Cinq conseils pour chimistes-entrepreneurs

L'une des plus grandes joies du chimiste est la sensation de créer quelque chose de nouveau pour la première fois, d'enfin résoudre, au terme d'un travail acharné, un problème complexe. Synthétiser une nouvelle molécule, élucider une structure complexe, et enfin pousser le célèbre « Eureka ! ». Mais lancer mon invention sur le marché fut pour moi une bien plus fascinante aventure. Au long de cet intriguant périple, beaucoup de nouveaux concepts doivent être assimilés : structure de coûts, flux de revenus, propriété intellectuelle, proposition de valeur. Des concepts avec lesquels le chimiste n'est pas souvent familier.

Nombre d'excellents projets de recherche sont développés dans les universités chaque année. En parallèle, il existe un vaste marché en quête de solutions innovantes. Les chaînons manquants entre ces deux mondes sont des entrepreneurs courageux, prêts à prendre le risque de lancer leur technologie sur le marché.

Les indispensables

Lorsque vous envisagez de commercialiser votre technologie, pensez d'abord et avant tout :

- aux coûts de production ;
- aux questions de propriété intellectuelle : votre produit doit être libre de droit ;
- à la probabilité que la concurrence crée un meilleur produit : **un seul produit ne suffit pas à monter une entreprise** ; il est nécessaire de présenter à vos investisseurs une technologie qui permettra à votre entreprise de concevoir plusieurs produits en fonction de la demande. Cela demande une bonne capacité d'adaptation, la concurrence est rude et la probabilité qu'elle propose rapidement un meilleur produit à un meilleur prix est élevée ;
- au prix que le client est prêt à payer ;
- au nombre d'unités que vous devez vendre à ce prix pour pouvoir maintenir votre entreprise à flots : être capable de gagner assez d'argent pour répondre à tous les coûts est le premier test que votre entreprise doit passer.

⚠ Une entreprise n'est pas un projet de recherche ! Cela demandera des années de dur travail, sous la pression d'investisseurs qui attendront des bénéfices de votre produit. Votre projet risque d'échouer si vous vous lancez :

- par amour pour votre invention,
- par simple idéal de faire avancer votre domaine de recherche,
- pour financer votre projet de recherche,
- pour améliorer votre CV,
- par frustration de ne pas avoir de poste dans le monde académique,
- par envie de se sentir « patron » (le fondateur d'une jeune entreprise se sent de toute façon moins « patron » que membre de l'équipe).

L'équipe

C'est la partie la plus importante de votre entreprise : ne pensez pas que vous êtes autonome parce que vous êtes

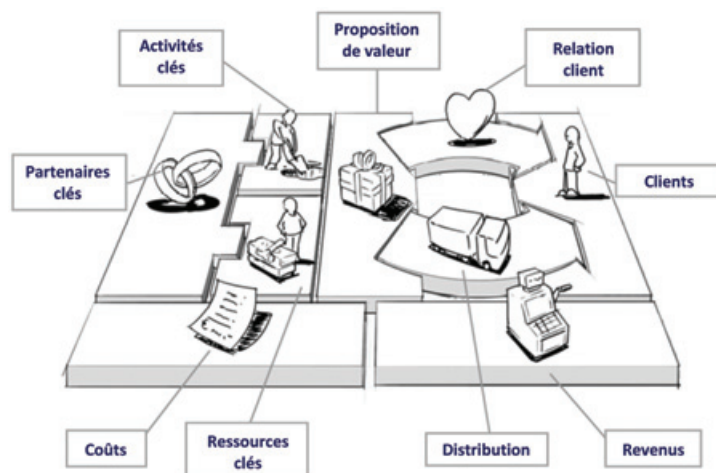


Figure 1 - Le Lean LaunchPad créé par Steve Blank (<https://steveblank.com>).

à l'origine de votre technologie. Utilisez votre réseau pour attirer à vous des talents, en vérifiant :

- que les membres aient des compétences et des parcours similaires mais divers : la tentation est grande de vous entourer de vos anciens camarades de classe ;
- que les tâches soient bien réparties ;
- que vous ayez confié suffisamment de responsabilités à vos employés pour leur donner envie de rester chez vous !

Le « business plan »

La conception d'un business plan a beaucoup évolué ces dernières années. Il fallait auparavant concevoir une stratégie extrêmement détaillée, qui devait être suivie à la lettre une fois approuvée par les investisseurs. Ce mode de fonctionnement ne convient plus au besoin de flexibilité actuel. Aujourd'hui, un business plan a pour objectif de clarifier, de cristalliser votre idée, de préciser vos objectifs à long terme et de dessiner les grandes lignes de votre plan de financement. La méthode de conception d'un business plan efficace proposée par Steve Blank dans son *Lean LaunchPad* est résumée schématiquement à la figure 1 en neuf points clés.

Au moment de créer le business plan, essayez de parler avec autant de clients potentiels que possible. Le premier contact est très important : écoutez ce qu'ils ont à dire, discutez de leurs besoins, de la façon dont votre produit pourrait les aider et du prix qu'ils sont prêts à payer. **Laissez-les parler** et ne leur imposez pas votre « business model ». Soyez créatif et ouvert aux critiques.

⚠ **Communiquer avec un client n'est pas communiquer avec un collègue** : parler avec passion de votre invention est important, mais vous devez aussi être capable de mettre l'accent sur la capacité de votre produit à être commercialisé. Il faut garder à l'esprit que les investisseurs reçoivent beaucoup de demandes similaires. Pour convaincre, il est donc nécessaire de développer certaines qualités oratoires : confiance, conviction, clarté, contact visuel et langage du corps.

Les brevets

Un brevet est un document légal empêchant un tiers de posséder, utiliser, vendre ou fabriquer votre invention dans une zone géographique limitée et pour une durée précise. Pour déposer un brevet, des critères précis doivent être remplis ; il est donc important d'établir une stratégie de brevetabilité :

- identifier les idées pouvant être brevetées : il est essentiel de bien connaître et comprendre les inventions des membres de votre équipe ;
- s'assurer que les inventions des membres de l'équipe sont celles de l'entreprise : les contrats doivent spécifier que les droits de ces inventions appartiennent à votre entreprise ;
- demander aux membres de l'équipe leur avis : **un brevet coûte très cher**, il vaut mieux savoir dès le début si une invention mérite d'être brevetée ;
- rester très organisé : gardez toutes les copies des dépôts de brevets et des autres contrats utiles ;
- encourager les membres de votre équipe à innover : pour contrer la concurrence, il est nécessaire de garder un bon rythme permettant des dépôts de brevet réguliers.

Payer pour s'entourer de conseillers externes ou experts en propriété intellectuelle et concevoir une stratégie solide de dépôt de brevet est un bon investissement. Apprenez les bases de la rédaction d'un brevet, les coûts et les requis d'un dépôt au niveau national et international. Vérifiez l'historique des conceptions antérieures et tenez-vous au courant des brevets détenus par vos concurrents.

⚠ **La couverture du brevet s'étend aux frontières du pays où il a été déposé.** Un dépôt de brevet peut être international, mais un brevet international n'existe pas. Si le dépôt international est accordé, on se retrouvera avec un ensemble de brevets nationaux (un par pays).

Les levées de fonds

Votre jeune entreprise doit d'abord survivre avec un flux de trésorerie négatif ; ce n'est possible qu'avec un financement efficace. Comme représenté dans le graphique de la *figure 2*, les financements se répartissent dans le temps et entre des « étapes clés ». Plus vous avez parcouru d'étapes, plus la probabilité d'échec diminue. Dans l'industrie chimique, ces étapes sont souvent les mêmes :

• **Étape 1** : dépôt du premier brevet, un prérequis indispensable.

➤ Premier financement : la première somme requise pour avancer est en général faible et est pourvue par un ou plusieurs « **investisseurs providentiels** » (ou « business angels »), généralement des particuliers qui vous financent en échange de parts dans votre société.

• **Étape 2** : acquisition d'un ou plusieurs premiers clients...

➤ Second financement...

• **Étape 3** : acquisition d'un ou plusieurs autres clients...

➤ Troisième financement : à ce stade, votre portefeuille de clients est bien rempli et vous aurez dépassé la « vallée de la Mort » ; votre probabilité d'échec a radicalement diminué. Vous pouvez maintenant attirer des « **investisseurs au capital-risque** » (« venture capitalists »), des institutions qui

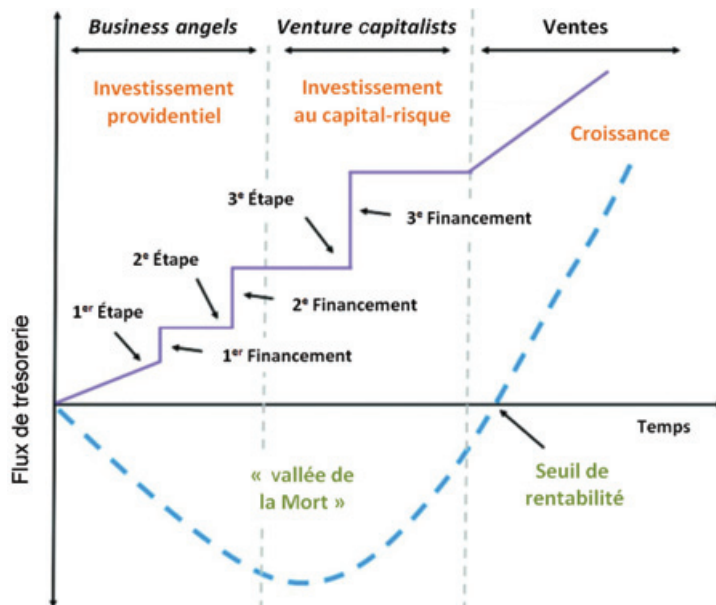


Figure 2 - Cycle de vie financier d'une entreprise de l'industrie chimique.

investissent l'argent de particuliers, et donc des sommes plus conséquentes.

Il faut savoir qu'il existe deux types de financement distincts : le financement par actions, c'est-à-dire la vente des parts de votre entreprise, et le financement par emprunt, qui suppose de rembourser intégralement l'investisseur. **La plupart des entreprises de l'industrie chimique sont financées par actions**, ce qui veut dire qu'en tant que fondateur, vous devez réaliser que votre entreprise ne vous appartient plus à 100 %, mais qu'elle est partagée entre les actionnaires.

⚠ En période de levée de fonds, gardez à l'esprit que **tous les investisseurs ne se valent pas**. Idéalement, ils doivent appartenir au même secteur industriel que vous, avoir des contacts et assez de fonds pour aider votre entreprise à grandir et conquérir rapidement de nouveaux marchés.

Pour se lancer dans cette aventure, une équipe diversifiée et organisée, un business plan flexible, une solide stratégie de dépôt de brevets et un plan de financement efficace sont essentiels. Mais il faut d'abord et avant tout se connaître soi-même, être conscient de ses ambitions, de ses limites et de toutes les choses qu'il y a à apprendre.

*Cet article a été réalisé pendant l'été 2019 par **Ianis RETAILLEAU**, stagiaire, étudiant en licence de chimie, Sorbonne Université, à partir d'un entretien avec **Javier GARCÍA-MARTÍNEZ**, chercheur à l'Université d'Alicante (Espagne), vice-président de l'IUPAC (élu en juillet 2019), cofondateur et directeur scientifique de Rive Technology Inc. (rachetée par W.R. Grace & Co. en juin 2019*), et du chapitre écrit par Alexander Sachse et Javier García-Martínez « A brief guide for the chemistry entrepreneur » de Chemistry without Borders: Careers, Research and Entrepreneurship (H.N. Cheng, A.M. Rimando, B.D. Miller, D. Grob Schmidt (eds), American Chemical Society, 2016, chap. 11, p. 91-107) qui a donné lieu à une conférence de Javier García-Martínez lors du congrès IUPAC2019.*

* <https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/rive-molecular-highway-technology-ordered-zeolite-mesoporosity>

Une classe prépa au synchrotron SOLEIL



Figure 1 - Élèves et accompagnateurs au synchrotron SOLEIL.

Dans le cadre de « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université », une journée de travaux pratiques a été organisée au synchrotron SOLEIL avec des élèves de classe préparatoire filière PCSI (figure 1). Outre la visite de ce site exceptionnel, les élèves ont pu manipuler sur deux lignes de lumière et être acteurs d'activités expérimentales portant sur l'étude de l'étirement de polymères sous lumière infrarouge polarisée et l'étude de cryptophanes par dichroïsme circulaire.

Une journée préparée en amont

Pour profiter pleinement de la visite, les élèves ont travaillé sur un recueil de documents compilés en étroite collaboration avec les scientifiques de ligne qui allaient les accueillir. Les activités expérimentales ont été imaginées autour de notions abordées durant les deux années de classe préparatoire filière PCSI/PC. Les élèves, répartis en deux groupes de six, ont pu travailler spécifiquement les concepts nécessaires à la compréhension de leur sujet. Ils se sont notamment documentés sur le mouvement de particules chargées et le rayonnement synchrotron, la polarisation de la lumière et le principe du dichroïsme circulaire, les polymères, leurs diagrammes de phase et leurs propriétés mécaniques, et les cryptophanes (molécules encageantes).

Qu'est-ce que le synchrotron SOLEIL, à quoi sert-il ?

SOLEIL, acronyme de « Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE »⁽¹⁾, est un centre de recherche implanté sur le plateau de Saclay à Saint-Aubin (Essonne) (figure 2). C'est un accélérateur de particules (des électrons) qui produit le rayonnement synchrotron, une lumière

extrêmement brillante⁽²⁾ permettant d'explorer la matière inerte ou vivante (voir encadré 1).

SOLEIL est une source de lumière dotée de propriétés exceptionnelles et nécessaires pour les communautés scientifiques et industrielles :

- haute brillance : 10 000 fois plus brillante que la lumière solaire ;
- large gamme spectrale : source « blanche », allant des infrarouges (énergie de l'ordre de quelques centaines de μeV) aux rayons X durs (100 keV) ;
- polarisation (linéaire, circulaire) ;
- source pulsée.

Il ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour sonder la matière avec une résolution spatiale inférieure au milliardième de mètre et une sensibilité à tous les types de matériaux.

Travaux pratiques

Immergés pendant une journée dans le monde de la recherche, les élèves ont été confrontés à la difficulté de collecter et d'exploiter des données sur des sujets complexes avec des appareils de haut niveau technique. Ils se sont rendu compte du caractère primordial de la préparation des échantillons et de la tenue rigoureuse d'un cahier de laboratoire. Voici un aperçu des activités menées.

Étude de cryptophanes par dichroïsme circulaire

À SOLEIL, la plupart des lignes portent un nom en lien avec leurs spécificités et leurs domaines d'application. DISCO (pour Dichroïsme, Imagerie, Spectrométrie de masse pour la Chimie et la biologie) est une ligne de lumière couvrant la gamme UV-visible où les scientifiques travaillent sur trois stations expérimentales :

- une plateforme d'imagerie de fluorescence pour des applications de détection et de caractérisation en chimie et biologie ;
- un montage de photo-ionisation à pression atmosphérique couplé à la spectrométrie de masse (permettant notamment la fragmentation de peptides en vue de la détermination de leur structure secondaire) ;
- une expérience dédiée au dichroïsme circulaire, pour la caractérisation de molécules chirales complexes et de leur dynamique (comme des protéines ou l'ADN).

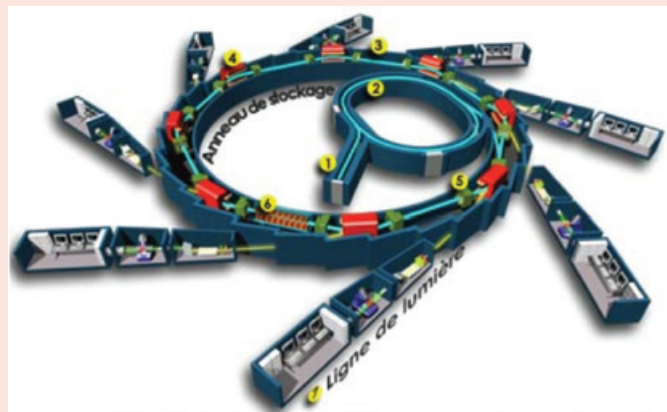


Figure 2 - Vue aérienne de SOLEIL.

Encadré 1

Le synchrotron SOLEIL

Comment fonctionne SOLEIL ?



Étapes de la production du rayonnement synchrotron.

1. Un faisceau d'électrons fin comme un cheveu, émis par un canon à électrons, est d'abord accéléré dans un accélérateur linéaire de 16 m de long : le LINAC. Les électrons atteignent un premier niveau d'énergie : 100 MeV.
2. Après cette première accélération, le faisceau d'électrons est dirigé vers un deuxième accélérateur circulaire appelé Booster qui porte leur énergie à la valeur de fonctionnement de SOLEIL, soit 2,75 GeV. Leur vitesse est alors quasiment égale à celle de la lumière (les électrons sont dits relativistes).
3. À ce niveau d'énergie, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage de 354 m de circonférence (soit 113 m de diamètre) et tournent pendant plusieurs heures. Pour pallier les pertes, une réinjection toutes les quatre minutes permet d'entretenir une rotation continue à flux constant d'électrons.
4. Dans l'anneau de stockage, des dispositifs magnétiques – les dipôles (ou aimants de courbure), les onduleurs ou wiggler (succession d'aimants alternés) – dévient la trajectoire des électrons ou les font osciller. Ces derniers perdent de l'énergie sous forme de lumière : « le rayonnement synchrotron ».
5. L'énergie perdue à chaque tour par les électrons en émettant le rayonnement synchrotron est compensée par des cavités radiofréquence.
6. Le rayonnement synchrotron est collecté, sélectionné et conditionné par des systèmes optiques vers les stations expérimentales au niveau des lignes de lumière.
7. Chaque ligne de lumière constitue un véritable laboratoire de biologie, chimie, sciences de la Terre... instrumenté pour préparer et analyser les échantillons à étudier, et traiter les informations recueillies.

SOLEIL en chiffres

- Budget de construction : 400 M€ (environ le prix d'un Airbus A380).
 - Un bâtiment de 185 m de diamètre (environ deux stades de football), sur un site de 16 hectares.
 - Vingt-neuf lignes de lumière mesurant de quelques dizaines à près de 200 m de longueur.
 - Consommation électrique : 6 MW (équivalente à celle d'une ville de 8 000 habitants).
 - Des faisceaux de lumière stables au 1/1 000 de millimètre sur plusieurs mètres.
 - 5 000 heures de rayonnement synchrotron délivrées par an pour les expériences sur les lignes de lumière.
 - 40 % des demandes de « temps de faisceau » par les utilisateurs extérieurs acceptées.
 - 500 articles scientifiques relatifs aux résultats obtenus à SOLEIL publiés chaque année.
- www.synchrotron-soleil.fr/fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil/soleil-en-3-questions

C'est sur ce dernier montage qu'un groupe d'étudiants a pu étudier les propriétés de macromolécules encageantes : les cryptophanes (figure 3). Ces structures dédiées à l'encapsulation de petits alcanes et de gaz nobles sont chirales [1-4].

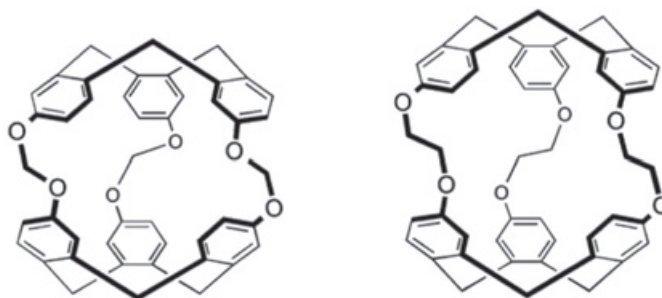


Figure 3 - Cryptophanes 111 (gauche) et 222 (droite).

Une molécule chirale n'absorbe pas de la même façon une lumière polarisée circulairement gauche (G) ou droite (D). À une longueur d'onde λ donnée, le dichroïsme circulaire (DC) est la différence d'absorbance A entre ces deux polarisations : $DC(\lambda) = A_G(\lambda) - A_D(\lambda)$. Le signal DC peut ainsi être positif ou négatif, avec des valeurs opposées pour deux énantiomères. Le tracé de DC en fonction de λ (appelé spectre de dichroïsme circulaire) fait donc partie de la carte d'identité d'une molécule chirale, permettant son identification et sa quantification. Les cryptophanes étant chiraux, deux énantiomères présentent des spectres de dichroïsme circulaire en miroir (figure 4).

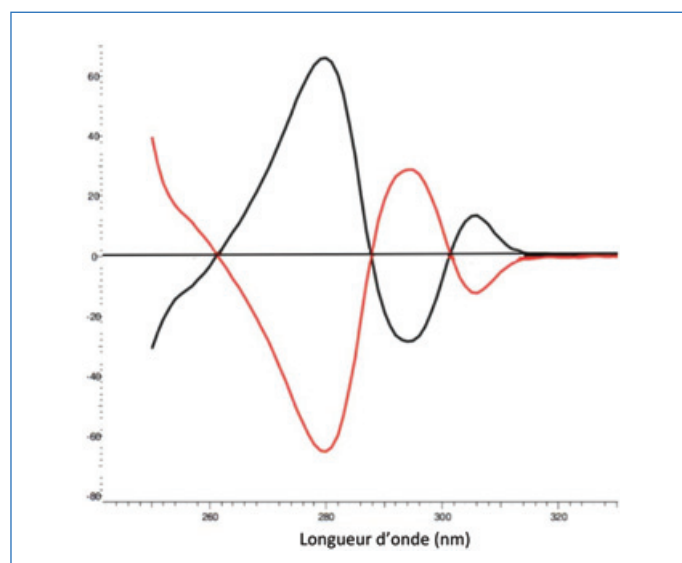


Figure 4 - Spectres de dichroïsme circulaire (DC) de l'énantiomère (+) (noir) et de l'énantiomère (-) (rouge) du cryptophane-222 dans le DMSO. En ordonnée : échelle proportionnelle au signal de DC.

Encadrés par Frank Wien, scientifique de ligne sur DISCO, l'objectif pour les élèves a été de contrôler l'intégrité de solutions datées de deux ans de cryptophane-111 et 222 dans différents solvants. Sous une lampe grossissante, armés de pinces et de micropipettes (figure 5), ils ont préparé des cuves en fluorure de calcium (matériau transparent pour une large gamme spectrale dans l'UV) avec de faibles trajets optiques (de l'ordre de la dizaine de μm).

Après acquisition des spectres de DC, le traitement des données avec comparaison aux spectres de contrôle a permis de conclure à la dégradation des cryptophanes après une longue conservation dans des solutions aqueuses de soude ou lithine.

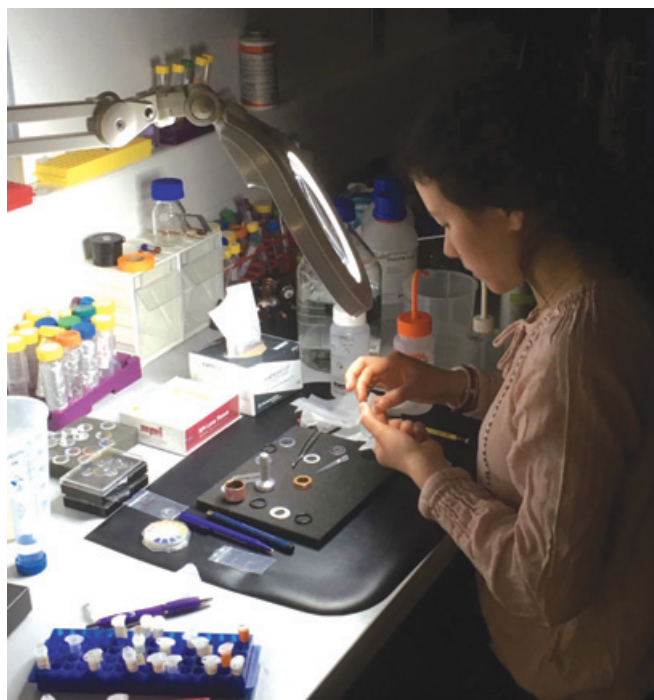


Figure 5 - Élève préparant une cuve de solution de cryptophane.

Étude de l'étirement de polymères sous lumière infrarouge polarisée

La ligne SMIS, pour Spectroscopie et Microscopie Infrarouge sur Synchrotron, est une des deux lignes de SOLEIL dédiée à la gamme infrarouge. Sous diverses conditions de température et pression, elle permet l'étude microscopique de composés très variés, comme des films de polymères, des inclusions minérales, des matériaux d'intérêt biologique, biomédical ou même archéologique.

La ligne dispose d'une plateforme d'étirement qui peut être installée sur la platine du microscope infrarouge, afin d'étudier les variations spectrales de films de polymères soumis à une contrainte mécanique.

Le nylon 6,6 est un polymère basé sur la fonction amide (NHC=O) découvert en 1935 et très largement utilisé comme fibre textile. L'étiquette « 6,6 » est due aux six atomes de carbone de part et d'autre de la fonction amide (figure 6). La littérature mentionne des déplacements et augmentations ou diminutions de certaines bandes infrarouges lorsque le nylon est étiré [5-7].

Encadrés par Christophe Sandt, scientifique sur la ligne SMIS, les élèves ont tout d'abord découpé et mesuré précisément les films de nylon à disposition. Leur épaisseur, de l'ordre de la cinquantaine de microns, conduisait à la saturation des bandes infrarouges principales du nylon, associées aux modes de vibration d'élongation des liaisons C=O et N-H des amides (figure 6). Ainsi, l'étude a porté sur des bandes moins intenses de l'empreinte digitale, situées entre 1 200 et 900 cm^{-1} .

Le nylon étudié était semi-cristallin et comportait donc des îlots cristallins dans une matrice amorphe. La figure 7a témoigne de l'atténuation importante subie lors de l'étirement par les bandes à 930 et 960 cm^{-1} , décrites comme des marqueurs de changement d'organisation de la phase cristalline α du nylon [7]. Un déplacement de la bande à 1 120 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde a également été relevé (figure 7b), ce qui illustre un changement d'organisation de la matrice amorphe du nylon [7].

Travailler avec une lumière infrarouge incidente polarisée permet d'augmenter l'absorption des liaisons orientées dans

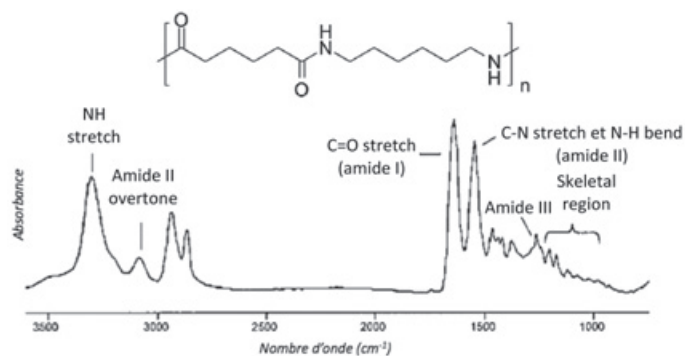


Figure 6 - Structure du nylon 6,6 et spectre infrarouge (adapté de [8]) (« stretch » : mode de vibration d'élongation ; « bend » : mode de vibration de déformation ; « overtone » : harmonique ; « skeletal region » : empreinte digitale).

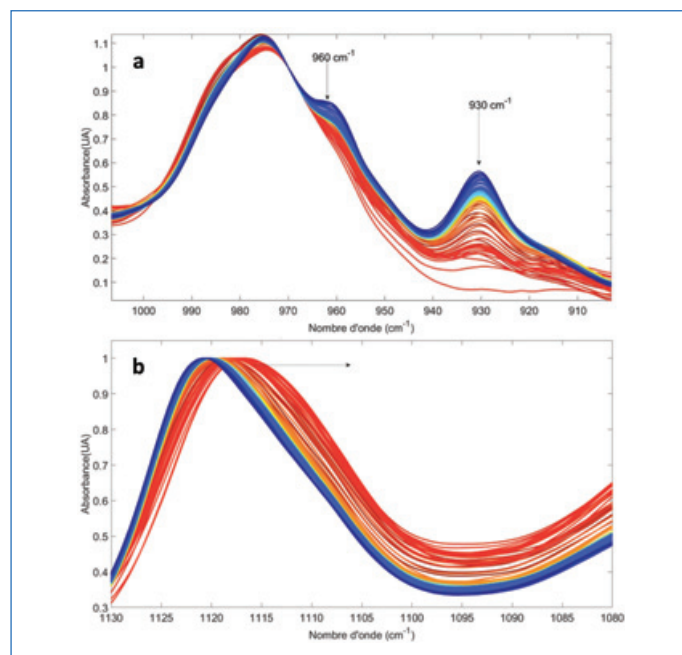


Figure 7 - Superposition de spectres IR de nylon 6,6 sous étirement et avec une lumière polarisée dans l'axe de traction. Cinétique d'étirement : 25 $\mu\text{m s}^{-1}$ (élongation du film de 0 à 22 mm). Température : 28 °C. Spectres bleus et rouges respectivement en début et fin de cinétique.

la même direction que le polariseur. Les modifications dues à l'étirement sont alors amplifiées lorsque la lumière est polarisée dans l'axe de traction.

La plateforme d'étirement pouvant être thermostatée, les élèves ont également mis en évidence que la température accélère le changement d'organisation de phase sous étirement (pour une température de 65 °C, supérieure à la température de transition vitreuse du nylon (57 °C)).

Le traitement automatisé d'un très grand nombre de spectres a été possible en programmant des algorithmes simples pour systématiser la mesure d'aires ou d'intensités de bandes. Les élèves ont pu apprécier l'importance du choix des paramètres pour une interprétation pertinente des résultats.

Premiers pas pour diffuser l'information

À l'issue de cette journée, trois posters ont été réalisés et affichés dans le hall du lycée. En recherche, le poster est le premier support utilisé pour communiquer sur son travail et pour connaître les avancées réalisées par ses pairs. Sa dimension interactive, avec une confrontation en direct aux questions du public, est un très bon exercice d'oral et de synthèse.

Au cours de plusieurs sessions tenues à la pause déjeuner, les participants ont pu ainsi affiner leur discours de présentation envers leurs camarades et professeurs intéressés (figure 8).

Une expérience enrichissante

Cette journée a été le point d'orgue d'un projet mené sur le long terme avec les élèves, depuis l'étude bibliographique préparatoire jusqu'à l'acquisition et le traitement de données pour finalement aboutir à un travail de communication scientifique. Les bénéficiaires sont certains pour les élèves : ils ont gagné en maturité et sont à présent pleinement conscients de la difficulté de produire et de valider un résultat (voir encadré 2). Cette riche expérience devrait leur être utile dans la poursuite de leur carrière scientifique.

Encadré 2

Témoignages d'élèves

« Nous avons eu le privilège de visiter le synchrotron SOLEIL, mais également celui d'y effectuer quelques manipulations. L'immersion dans ce pôle scientifique d'excellence et l'échange avec de véritables chercheurs a été pour nous, élèves de première année de CPGE, une formidable opportunité d'approfondir nos connaissances et de découvrir ce que représente concrètement le mot « recherche ». Le synchrotron m'a avant tout fait l'effet d'un sanctuaire de la connaissance scientifique. Les chercheurs se relaient et y manipulent en continu ; la passion qui les anime est remarquable et contagieuse. J'ai été frappé par la capacité de notre encadrant chercheur à nous répondre en des termes compréhensibles : la légende du chercheur incapable de communiquer est en fait très loin de la réalité ! Sa connaissance approfondie de nombreux domaines m'a impressionné. Si on a tendance à séparer les disciplines scientifiques pendant nos études, j'ai pu me rendre compte de leur réelle interdépendance et que la communication entre chercheurs est essentielle. »

Esteban Foucher

« Ce projet a été pour moi une grande réussite. Le scientifique de ligne nous a très bien accueillis dans son laboratoire. Il a été pédagogue et nous a fait confiance pour manipuler avec du matériel de pointe. Les expériences réalisées ont été très enrichissantes car nous avons pu mener une démarche scientifique complète (choix du matériel adapté, des conditions expérimentales...), sans connaître à l'avance les résultats à obtenir comme dans un TP classique. Il y a donc eu des échecs dans les premières manipulations, pour finalement aboutir à des résultats exploitables. Cette journée nous a permis de comprendre le quotidien d'un chercheur. »

Pierre Jaumain

« Arrivés sur la ligne de lumière, nous avons repris les connaissances acquises pour cette journée avec notre encadrant chercheur. Il nous a annoncé l'enjeu et le but des expériences à venir. Il nous a montré comment utiliser le matériel mais aussi comment le nettoyer soigneusement – une étape très importante en vue de manipuler rigoureusement ! C'est alors que, chacun à notre tour, nous avons répété avec précaution ces étapes pour être opérationnels sans son aide. Confrontés à des difficultés et des résultats inattendus, nous avons découvert avec envie le travail d'un scientifique, qui ne consiste pas à obtenir le bon résultat du premier coup, mais à tâtonner et chercher à comprendre les phénomènes, « ce qui bloque » et comment contourner une difficulté. J'ai été impressionnée par le côté très polyvalent des chercheurs : à la fois biologistes, chimistes, physiciens et aussi polyglottes ! Suite à cette belle journée, nous sommes rentrés le sourire aux lèvres, partageant nos découvertes et surprises, et avec, pour certains, l'envie d'y retourner bientôt... »

Cécile-Aurore Wotawa

Organiser une visite au synchrotron

Le synchrotron dispose d'une équipe « Communication et médiation scientifiques » qui développe de nombreux outils pédagogiques de qualité pour expliquer le fonctionnement du synchrotron et ses nombreuses applications. Elle peut accueillir des groupes scolaires (dès le collège) pour des visites. Vous pouvez les contacter et consulter gratuitement leurs documents sur le site du synchrotron, rubrique « Éducation ».

* www.synchrotron-soleil.fr/fr/diffuser-la-connaissance-scientifique-une-mission-de-soleil

Cette initiative n'aurait pas pu être réalisée sans l'intervention de tous ses acteurs ; un grand merci à eux : Nolwenn Piteira et Pascale Jasmin pour l'accompagnement ; Garance Aubry et Isabelle Quinkal du service Communication et médiation scientifiques de SOLEIL ; Frank Wien et Matthieu Réfrégiers (ligne DISCO) et Christophe Sandt (ligne SMIS) pour la qualité de leur accueil, leur disponibilité et leur pédagogie ; Thierry Brotin (ENS Lyon) pour la synthèse des cryptophanes et leurs spectres de dichroïsme circulaire ; Valérie Gaucher (Université de Lille) pour la synthèse des films de nylon ; M. Roucher (censeur-directeur du lycée Stanislas) pour avoir encouragé la réalisation de ce projet.

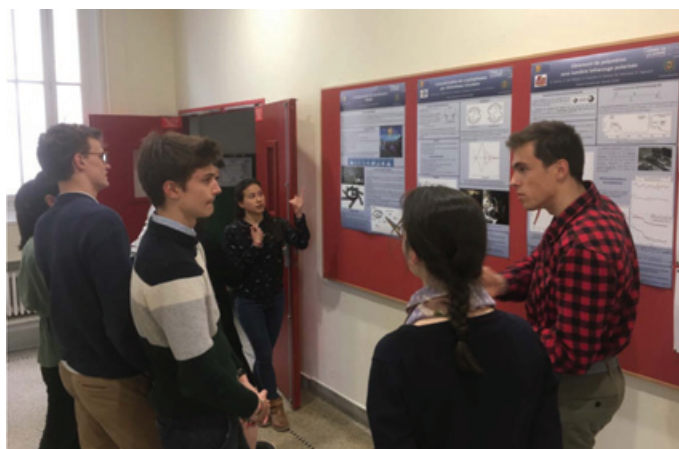


Figure 8 - Les élèves présentent leurs travaux au synchrotron à l'aide des posters affichés dans le hall du lycée Stanislas.

[1] LURE : Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique, laboratoire pionnier dans le domaine du rayonnement synchrotron, situé sur le site de l'Université d'Orsay. En 2006, SOLEIL a pris le relais du LURE, fermé en 2003.

[2] La brillance est le nombre de photons émis par seconde et par unité d'angle solide et de surface. Elle caractérise la qualité d'un rayon lumineux ; plus un rayon est fin et intense, plus il est brillant.

[1] Buffeteau T. *et al.*, Chiroptical properties of cryptophane-111, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, p. 18303.

[2] Coudert S., Caractérisation et purification de molécules cages de type cryptophane et cucurbituril pour applications en IRM Xenon, *Sciences de l'Ingénieur*, **2011**.

[3] Pitrat D. *et al.*, Unusual chiroptical properties of the cryptophane-222 skeleton, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, p. 12650.

[4] Brotin T. *et al.*, Synthesis of deuterium-labeled cryptophane-A and investigation of Xe@Cryptophane complexation dynamics by 1D-EXSY NMR experiments, *Chem. Eur. J.*, **2001**, p. 1561.

[5] Vasanthan N., Determination of molecular orientation of uniaxially stretched polyamide fibers by polarized infrared spectroscopy: comparison of X-ray diffraction and birefringence methods, *Appl. Spectrosc.*, **2005**, p. 897.

[6] Miri V. *et al.*, Strain-induced disorder-order crystalline phase transition in nylon 6 and its miscible blends, *Polymer*, **2007**, p. 5080.

[7] Quarti C. *et al.*, Ab initio calculation of the crystalline structure and IR spectrum of polymers: nylon 6 polymorphs, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, p. 8299.

[8] Miller J.V. *et al.*, Forensic analysis of single fibers by Raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **2001**, p. 1729.

Sylvain CLÈDE,

Docteur en chimie biophysique, professeur agrégé de chimie au lycée Stanislas (Paris), initiateur du projet.

* sylvain.clede@wanadoo.fr

Le monde des parfumeurs : la thèse de Jean-Pierre Guerlain

Résumé La découverte de documents inédits permet de retracer des liens entre chimistes organiciens et parfumeurs avant-guerre. La thèse de doctorat en sciences de Jean-Pierre Guerlain, neveu du prolifique créateur de parfums Jacques Guerlain, est consacrée aux transformations moléculaires aldéhydes-cétones. Son travail eut lieu dans le laboratoire de Pauline Ramart-Lucas et sa thèse fut soutenue en juillet 1931. Directeur associé puis directeur général de Guerlain, il impulsa le développement international de la marque.

Mots-clés Parfum, Guerlain, aldéhyde, isomérisation, Delépine, Ramart-Lucas.

Abstract The world of perfumers: Jean-Pierre Guerlain's thesis

The discovery of unpublished documents makes it possible to trace links between organic chemists and perfumers before the war. The doctoral thesis in science of Jean-Pierre Guerlain, nephew of the prolific perfume creator Jacques Guerlain, is dedicated to the molecular aldehyde-ketone transformations. His thesis work took place in the laboratory of Mrs. Pauline Ramart-Lucas and the thesis defended in July 1931. Associate Director then Chief executive of Guerlain, he boosted the international development of the brand.

Keywords Perfume, Guerlain, aldehyde, isomerization, Delépine, Ramart-Lucas.



Jean-Pierre Guerlain (1905-1996),
© Patrimoine Guerlain.

Nous avons eu la chance de retrouver dans des archives privées un courrier de demande de bourses daté du 25 mai 1931 de Madame Pauline Ramart, du Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne, au professeur Marcel Delépine au Collège de France (figure 1) [1]. Cette demande est faite auprès de la Caisse nationale des sciences dont les fondateurs sont Marcel Delépine et Jean Perrin. Officialisée par la loi de finance du 16 avril 1930, cette caisse est destinée à l'octroi de bourses à de jeunes chercheurs en sciences.

une principale et une complémentaire. Son travail est dédié à ses parents et surtout à Madame Ramart-Lucas, avec la formule « *hommage de ma respectueuse gratitude* » [3]. Le président de son jury est le professeur Jean Perrin, professeur de chimie physique à la Faculté des sciences de Paris, prix Nobel de physique 1926 et futur créateur du CNRS en 1939. Il est assisté d'Edmond Blaise, professeur de chimie organique, qui a mis au point la synthèse de cétones par condensation d'organométalliques. Pauline Ramart-Lucas (1880-1953) fut très proche de Jean Perrin. Son parcours exceptionnel la conduisit à être maître de conférences, puis en 1935, la seconde femme professeur titulaire à la Sorbonne à la suite de Marie Curie. En 1931, il y a deux autres étudiants en thèse dans le laboratoire avec Jean-Pierre Guerlain : Louis Labaune (ingénieur ESPCI), qui travaillera aux établissements de parfumerie Chiris à Grasse, et Roger Dolique, qui sera professeur de chimie

Marcel Delépine, pharmacien de première classe (1896), docteur ès sciences physiques, pharmacien des hôpitaux de Paris (1902-1927), membre de la Société de pharmacie (1911), est un grand chimiste organicien français à l'œuvre scientifique considérable. Élu membre de l'Académie des sciences le 25 mai 1930, il est nommé la même année professeur titulaire de la chaire de chimie organique au Collège de France. Dans le dossier constitué par Madame Ramart pour certains de ses élèves figure une « *liste des travailleurs poursuivant actuellement des recherches au laboratoire de chimie organique sous la direction effective de Madame Ramart-Lucas* ». Parmi les collaborateurs cités se trouve une grande figure de la parfumerie française : Jean-Pierre Guerlain, arrière-petit-fils du fondateur et neveu du prolifique créateur de parfums Jacques Guerlain [2].

Jean-Pierre Guerlain (1905-1996) étudie au lycée Chaptal à Paris avant de faire une thèse de sciences sous la direction de Pauline Ramart-Lucas. Il soutient sa thèse dont le sujet est « *Transformations intra-moléculaires - Isomérisation des aldéhydes en cétones* » (figure 2) le 10 juillet 1931 à la Faculté des sciences de Paris. S'agissant pour lui d'obtenir le grade de docteur de l'université, il réalise pour cela deux thèses,

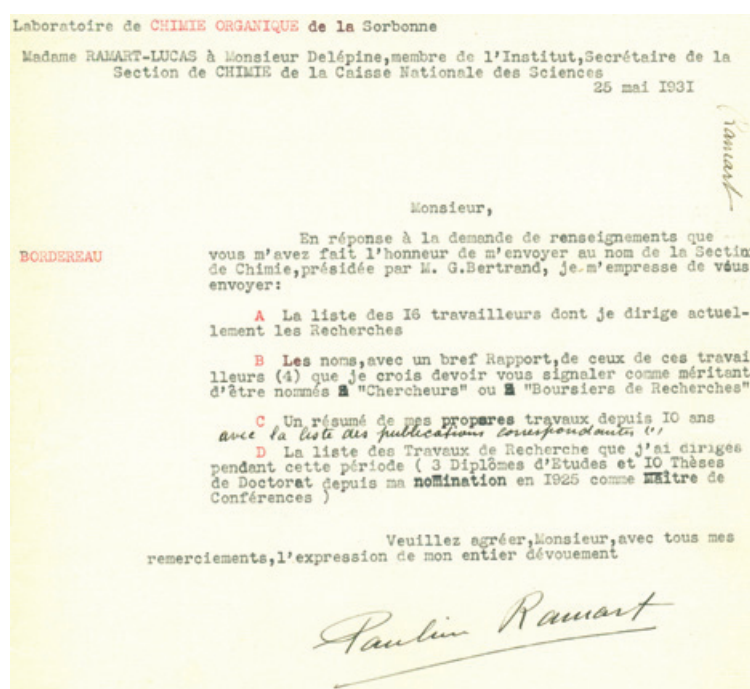


Figure 1 - Courrier de Madame Ramart-Lucas au professeur Delépine. © Collection privée F. Bonté.



Figure 2 - Thèse de Jean-Pierre Guerlain, 1931. © Université de Poitiers.

minérale et de pharmacie industrielle à la Faculté de pharmacie de Montpellier de 1939 à 1970.

La thèse de Guerlain porte sur les transformations intramoléculaires, et en particulier l'isomérisation des aldéhydes en cétones. Le point de départ de son sujet est le travail de recherche de Madame Ramart qui, le 23 avril 1928, dans une note présentée par Charles Moureu et publiée dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, a montré que l'absorption dans l'ultraviolet permet de prévoir les transformations intramoléculaires ou isomérisations provoquées par la chaleur, diverses radiations ou des catalyseurs [4]. Pour les glycols, son travail laisse supposer que la transformation se fait selon le processus glycol-aldéhyde-cétone.

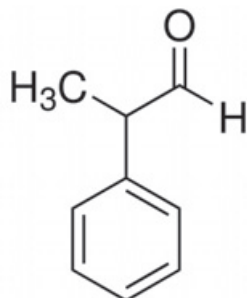


Figure 3 - Molécule de phénylpropionaldéhyde à senteur florale.

Il entreprend donc l'étude de l'action de la chaleur sur un certain nombre d'homologues de l'aldéhyde hydro-tropique, ou phénylpropionaldéhyde, molécule de senteur florale (figure 3), et va ainsi préparer et purifier des arylaldéhydes (aldéhydes aromatiques). Il réalise leur isomérisation en les distillant sur des « agglomérés de terres infusoires » à une température de 500 à 600 °C et à une

pression de 15 mm de mercure. Il mesure l'absorption dans l'ultraviolet des aldéhydes et des cétones à l'aide d'un spectromètre de Zeiss, la source de lumière étant une lampe à hydrogène, système Chalonge (le spectre continu UV de la lampe à hydrogène moléculaire développée par Daniel Chalonge est si stable qu'il permet une calibration excellente, inconnue jusqu'alors). La mesure spectrale se fait dans l'alcool et l'hexane à la concentration N/10 et N/100.

Il fait agir de l'eau sur des éthers glycidiques (alcoylarylglycidiques) qui possèdent en leur sein une fonction oxyde d'éthylène. Cette addition d'eau conduit, selon la température, à des aldéhydes ou des éthers-glycols qui cristalliseront sous forme de paillettes blanches. Puis, dans sa thèse complémentaire, il étudie l'action des ultraviolets sur les glycidates de sodium qui conduiront à la formation d'aldéhydes. Au cours de son travail de thèse, il prépare ainsi douze composés non encore signalés [5].

Dès août 1929, dans un article sur la déshydratation des glycols primaires tertiaires, Pauline Ramart annonce que Guerlain a réussi à transformer le méthylphénylacétaldéhyde en benzylméthylcétone par chauffage à 500 °C [6].

Rejoignant l'entreprise familiale, fondée en 1828, Jean-Pierre Guerlain crée en 1933 un parfum nommé *Loïn de tout*. Se consacrant à la gestion, il reste néanmoins en contact avec ce groupe de chimistes d'avant-garde et dès 1938, crée un laboratoire de recherche dédié. C'est sur le conseil de Justin Dupont, un des grands inventeurs de la parfumerie de synthèse, qu'il engage un directeur des laboratoires. Le savoir-faire des parfumeurs-créateurs de la famille se trouve renforcé par cet ingénieur chimiste. Celui-ci a par ailleurs fait de la synthèse au laboratoire du Collège de France de Marcel Delépine dont Madame Ramart-Lucas est une proche collègue. C'est grâce à l'action commerciale stratégique de distribution sélective initiée par Jean-Pierre Guerlain, associée à une recherche poussée, qu'après la Seconde Guerre mondiale Guerlain accélère son internationalisation et participe pleinement au rayonnement de la parfumerie française. Aujourd'hui, il est reconnu que le rôle visionnaire de Jean-Pierre Guerlain fut et reste essentiel au développement de la maison.

[1] Ramart-Lucas P., *Courrier à Marcel Delépine*, Archives privées, 1931.

[2] Ramart-Lucas P., *Dossier de demande de Bourses à la Caisse nationale des sciences*, 1931.

[3] Charle C., Telkès E., Ramart-Lucas P., *Les Professeurs de la Faculté des Sciences de Paris, 1901-1939, Dictionnaire biographique (1901-1939)*, Institut national de recherche pédagogique, Paris, 1989, p. 245.

[4] Ramart-Lucas P., *Stabilité comparée des isomères suivant leurs spectres d'absorption*, *C. R. Acad. Sci.*, 1928, p. 1301.

[5] Guerlain J.-P., *Transformations intra-moléculaires. Isomérisation des aldéhydes en cétones*, Thèse de doctorat d'université, Faculté des sciences de Paris, 1931.

[6] Ramart-Lucas P., Salmon-Legagneur F., *La déshydratation des glycols primaires-tertiaires*, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1929, 45, p. 478.

Frédéric BONTÉ,

Docteur ès sciences, membre de l'Académie nationale de pharmacie.

*fredbo45@yahoo.com

La *Table des différents rapports observés en Chimie entre différentes substances*, plus connue sous le nom de *Table des Affinités*, est célèbre pour être la première table qui classe les substances selon leur affinité préférentielle. Elle sera utilisée pendant presque un siècle et modifiée/adaptée seulement lorsque la chimie lavoisienne dominera. L'ensemble des textes qui suivent sont consacrés à Étienne-François Geoffroy (1672-1731), auteur de la table dont le tricentenaire a été célébré en novembre 2018 dans le cadre de la séance commune annuelle du Groupe d'Histoire de la Chimie de la Société Chimique de France et de la Société d'Histoire de la Pharmacie.

Étienne-François Geoffroy et la *Table des Affinités*

Résumé Étienne-François Geoffroy (1672-1731) naquit au sein d'une famille d'apothicaires parisiens. Il devint d'abord apothicaire, puis médecin. Son intérêt principal resta la chimie et il publia en 1718 sa fameuse *Table des Affinités* dans laquelle il classait les substances par affinité décroissante pour des substances cibles. Elle reposait sur l'idée qu'une substance liée à une seconde peut être déplacée par une troisième ayant plus d'affinité pour la seconde que la première. Cette publication s'avéra rapidement très utile pour les chimistes, permettant de prévoir l'évolution d'une réaction et de choisir les réactifs à utiliser.

Mots-clés Étienne-François Geoffroy, *Table des Affinités*, Académie royale des sciences, apothicaire, médecin.

Abstract Étienne-François Geoffroy (1672-1731) was born in a family of Parisian apothecaries. He first became apothecary and later a physician. His main interest was always in chemistry and he published in 1718 his famous *Table of Affinities*, where he classified the substances by decreasing affinity for a target substance. It was based on the idea that a substance linked to a second one could be substituted by another presenting more affinity for the second than the first one. This publication quickly proved to be very useful for chemists of the time, allowing to predict the evolution of a reaction and to choose the reactants.

Keywords Étienne-François Geoffroy, *Table of Affinities*, Royal Academy of Sciences, apothecary, physician.

L'homme et sa carrière

C'est au sein d'une influente famille d'apothicaires parisiens que naquit Étienne-François Geoffroy, le 13 février 1672 [1]. Son arrière-grand-père, Étienne I, maître apothicaire, avait été garde de la communauté et échevin de Paris. Il avait en outre participé à la juridiction consulaire, d'abord comme consul puis comme juge [2]. Son grand-père, maître apothicaire lui-aussi, avait eu le temps d'être garde avant de mourir jeune. Quant à son propre père, Matthieu-François, qui disposait d'un important réseau de relations dans l'administration comme dans les sciences ou les arts, il avait occupé des fonctions importantes : garde, premier échevin de Paris et consul [3]. Cette position sociale lui avait permis d'offrir au jeune Étienne-François une éducation exceptionnelle, que Fontenelle n'hésita pas à qualifier d'« *éducation de fils de ministre* » [4]. Ce père attentionné organisa ainsi des conférences à son domicile à l'intention du jeune collégien, où officiaient les académiciens les plus célèbres du temps : Cassini, Homberg, du Vernay, Joblot...

Reçu maître ès arts en 1689, Étienne-François entreprit alors un tour de France éducatif durant lequel il séjourna une année scolaire complète dans la grande ville universitaire du sud, Montpellier, avant de regagner Paris le 8 janvier 1694, après avoir visité de nombreuses provinces françaises. Du 14 septembre au 4 octobre, il passa les épreuves d'accession à la maîtrise d'apothicaire (acte de lecture, acte des herbes et confection du chef-d'œuvre) [5]. Devenu maître apothicaire,



Gravure représentant Étienne-François Geoffroy (1672-1731) d'après un tableau perdu de Largillière.

*TABLE DES DIFFERENTS RAPPORTS
observés entre différentes substances.*

Mem. de l'Acad. 1718. Pl. 8. pag. 212.

↪	⊖	⊕	⊗	▽	⊖	⊕	SM	△	♀	♁	♀	☾	♂	♁	▽
⊖	♁	♂	△	⊕	⊕	⊕	⊕	⊖	⊕	☾	♀	♁	♁	♂	▽
⊕	♁	♀	⊖	⊕	⊕	⊕	⊕	♂	☾	♀	PC	♀	♁	♁	⊕
▽	♀	♁	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	♀	♁						
SM	☾	♀	▽		⊕	⊕	♁	♀							
	♀	☾	♂		△			☾	♁						
			♀					♁	♁						
			☾					♀							
	⊕							⊕							

↪ Esprits acides.

⊕ Acide du sel marin.

⊕ Acide nitreux.

⊕ Acide nitriolique.

⊕ Sel alcali fixe.

⊕ Sel alcali volatil.

▽ Terre absorbante.

SM Substances métalliques

♀ Mercure.

♁ Regule d'Antimoine.

♁ Or.

☾ Argent.

♀ Cuivre.

♁ Fer.

♁ Plomb.

♁ Etain.

♁ Zinc.

PC Pierre Calaminaire.

△ Soufre mineral.

♁ Principe huileux ou Soufre Principe

⊕ Esprit de vinaigre.

▽ Eau.

⊕ Sel.

▽ Esprit de vin et Esprits ardens.

La Table des Affinités.

il voyagea dans plusieurs pays étrangers (Angleterre, Hollande, Italie), en profitant pour nouer des relations avec les savants locaux. C'est au cours de son séjour anglais qu'il fut reçu membre de la Royal Society of London en 1698 [6].

De retour à Paris, Étienne-François ne tarda pas à entrer à l'Académie royale des sciences, comme élève de Homberg, en 1669. La même année, il devint associé chimiste et fut par la suite élu pensionnaire en 1716 [7].

Étienne-François entreprit des études de médecine qui le conduisirent au titre de docteur-régent de la Faculté en 1704. Il ne se pressa guère d'exercer puisqu'il passa, aux dires de Fontenelle, dix années à approfondir ses connaissances dans son cabinet. De toute façon, le contact avec les malades lui était pénible, car il prenait tellement part à leurs maux que l'inquiétude qui se lisait sur son visage démoralisait ses malheureux patients. Il préféra donc pratiquer la consultation par courrier, comme en témoignent notamment deux cartons de lettres conservés à la BIU Santé.

Sa carrière d'enseignant s'avéra particulièrement riche. À la Faculté de médecine, il devint d'abord professeur, puis occupa durant deux mandats les fonctions de doyen, en 1726 et 1729. Au Jardin du Roy, l'ancêtre du Muséum d'Histoire naturelle, il fut successivement suppléant du cours de chimie (1707), puis professeur (1712). Dans le cadre de ces fonctions, il enseignait à la fois la chimie et la matière médicale (l'étude des matières premières pouvant entrer dans la composition des médicaments). En 1709, il fut nommé professeur de médecine au Collège du Roy, l'ancêtre de l'actuel Collège de France. Le cumul de ces tâches d'enseignement finit par l'épuiser, si l'on en croit Fontenelle [4], et il mourut le 6 janvier 1731, alors qu'il n'avait pas encore 59 ans.

L'œuvre

L'œuvre d'Étienne-François ressortit, comme sa carrière, à deux disciplines principales : la matière médicale et la chimie. Les cours de matière médicale qu'il prononçait au Collège du Roy comme au Jardin du Roy bénéficiaient d'un succès certain auprès du public, et cela le conduisit à entreprendre la rédaction d'un ouvrage qui n'était malheureusement pas terminé au moment de son décès. La version latine incomplète fut toutefois publiée dix ans après sa mort sous le titre de *Tractatus de Materia Medica* [8]. Le livre fut traduit en français en 1743 [9], puis complété anonymement, en 1750, des plantes médicinales faisant suite à la mélisse dans l'ordre alphabétique [10]. Les drogues d'origine animale furent enfin ajoutées par Arnault de Nobleville et Salerne en 1756 [11].

Son œuvre chimique est dominée par la publication en 1718 dans l'*Histoire de l'Académie Royale des Sciences* de ce que l'histoire nomme, à juste raison, *La Table des Affinités*, mais que le contexte scientifique du temps, hostile à la notion d'attraction [4], le contraignit à nommer *Table des différents Rapports observés en Chimie entre différentes substances* [12].

L'article repose en effet sur la notion d'affinité relative entre les substances : « Toutes les fois que deux substances qui ont quelque disposition à se joindre l'une avec l'autre, se trouvent unies ensemble : s'il en survient une troisième qui ait plus de rapports avec l'une des deux, elle s'y unit en faisant lâcher proie à l'autre. »

Si l'on remplace le mot « rapport » par celui, plus approprié mais interdit alors, d'« affinité », le texte devient fort clair. On comprend que l'auteur souligne la possibilité de déplacer une première substance, qui se trouve unie à une seconde au

sein d'un corps complexe, par une troisième, qui aura plus d'affinité pour la seconde que n'en avait la première.

Les symboles utilisés dans le tableau qui illustre le mémoire peuvent déconcerter le chimiste moderne. Nombre d'entre eux sont en effet directement hérités de l'alchimie, d'autres ressortissent à une symbolique moins ancienne. Ils n'ont pourtant rien de mystérieux puisque leur signification est toujours précisément indiquée en bas du tableau. En outre, Geoffroy avait pris parti contre l'alchimie dans un article fort critique intitulé « Les supercheries concernant la Pierre Philosophale », paru en 1724 dans l'*Histoire de l'Académie Royale des Sciences* [13].

Matériellement, cette *Table des Affinités* se résume en un tableau, dont la première ligne horizontale présente les symboles de seize substances de référence. Chaque colonne verticale regroupe d'autres substances, classées par ordre d'affinité décroissante pour la tête de colonne. Si l'on prend l'exemple de la colonne située sous le symbole du « sel alcali fixe » (base forte, potasse), on trouve successivement l'acide vitriolique (acide sulfurique), puis l'acide nitreux (acide nitrique), l'acide du sel marin (acide chlorhydrique) et l'acide du vinaigre (acide acétique). Cette hiérarchie de la force

des acides n'a pas été remise en cause depuis. En revanche, la dernière substance présentée, dont la dénomination de « *principe huileux ou soufre principe* » a des relents fort alchimiques et qui a plus tard été assimilée au phlogistique (voir *encadré* de B. Joly ci-dessous), a disparu depuis longtemps du langage scientifique. Quant à la colonne se référant au mercure, elle indique l'aptitude décroissante des différents métaux à donner des amalgames : or, argent, plomb, cuivre, zinc, puis antimoine. Dans la colonne relative à l'« acide du sel marin », l'or, que l'acide chlorhydrique n'attaque pas, est placé tout en bas pour bien souligner son absence totale d'affinité pour cet acide.

On conçoit dès lors les services que pouvait rendre une telle table aux chimistes du temps, pour qui elle constituait un très utile outil de travail, permettant de prévoir le déroulement d'une réaction chimique et de choisir quel réactif utiliser. Basée sur la compilation et la mise en ordre de très nombreuses expériences, elle proposait une approche rationnelle de la chimie expérimentale [14].

Son intérêt fut parfaitement perçu par les chimistes du XVIII^e siècle et de nombreux auteurs, français comme Macquer [15] ou Baumé [16] ou étrangers comme Cartheuser [17],

Origine et fortune du Soufre Principe dans la *Table des rapports* : de l'alchimie au phlogistique

La quatrième colonne de la *Table des différents rapports* fait apparaître une substance mystérieuse que Geoffroy appelle *Principe huileux* ou *Soufre Principe*, qui entretient des rapports privilégiés avec l'acide vitriolique et qu'il distingue du soufre minéral ou commun. Le nom même de ce *Soufre Principe* renvoie aux théories alchimiques qui faisaient du mercure, du soufre et du sel les trois principes constitutifs de la matière. C'est en 1704 que Geoffroy manifeste pour la première fois son intérêt pour cette substance, en publiant un mémoire intitulé *Manière de recomposer le soufre commun par la réunion de ses principes...* Son maître Wilhelm Homberg avait présenté l'année précédente un mémoire sur la manière d'isoler le *Soufre Principe* à partir du soufre commun. Geoffroy voulait alors confirmer l'hypothèse de Homberg : si le soufre commun était composé de terre, d'un sel acide et d'une matière grasse et inflammable constituant l'enveloppe du *Principe sulfureux*, il devait être possible de fabriquer artificiellement du soufre à partir de ses éléments constitutifs, en reproduisant aussi fidèlement que possible les opérations naturelles de la production de ce minéral. L'opération semble réussir : Geoffroy, persuadé comme tous ses contemporains que le soufre était un corps mixte et non pas un corps simple, ne pouvait imaginer qu'il se trouvât déjà dans l'une des substances qu'il avait utilisées.

Le *Soufre Principe* joue alors un rôle essentiel dans la chimie de notre auteur, et en particulier dans son explication de la formation des métaux, eux aussi considérés comme des corps mixtes. C'est ainsi que dans un mémoire de 1707, il explique le processus de calcination du fer qui produit le *Safran de mars* (oxyde de fer) par le fait que le métal calciné a perdu son *Principe sulfureux*, opération réversible puisqu'en rendant à la cendre métallique ce *Principe* lors d'une nouvelle combustion, on lui restitue sa qualité métallique. On aura sans doute reconnu dans ce processus de réduction du métal en cendre, puis de sa cendre en métal, ce que nous appelons aujourd'hui l'oxydoréduction, à cette différence

près que le processus est ici inversé : la production du *Safran de mars* ne résulte pas de l'action de l'ajout d'oxygène, alors inconnu, mais du retrait du *Principe sulfureux*, tandis que la réduction en métal ne résulte pas du retrait de l'oxygène mais de l'ajout du *Principe sulfureux*. C'est ce que Stahl enseigne à cette époque, en appelant phlogistique ce que Geoffroy appelle ici *Principe Sulfureux*.

Par la suite, dans un mémoire de 1720 concernant les éclaircissements qu'il apporte sur sa *Table*, Geoffroy reconnaît cette identité entre le *Soufre Principe* et le phlogistique de Stahl, qu'il semble alors être le premier à mentionner en France, soulignant ainsi l'importance pour la chimie de l'époque d'une substance dont les travaux de Lavoisier montreraient par la suite l'inanité, mais qui fut au centre des débats chimiques du XVIII^e siècle.

Travaux de Bernard Joly sur Étienne-François Geoffroy

- Étienne-François Geoffroy, un chimiste français entre l'Angleterre et l'Allemagne, *Neighbours and Territories. The Evolving Identity of Chemistry*, J.R. Bertomeu-Sánchez, D. Thorburn Burns, B. Van Tiggelen (eds), Louvain-la-Neuve, Mémosciences, 2008, p. 105-114, www.euchems.eu/fileadmin/user_upload/binaries/10_Joly_tcm23-139352.pdf

- Le mécanisme et la chimie dans la nouvelle Académie royale des sciences : les débats entre Louis Lémery et Étienne-François Geoffroy, *Methodos*, 2008, 8 « Chimie et mécanisme au tournant XVII^e-XVIII^e siècle », <http://methodos.revues.org/document1403.html>.

- Étienne-François Geoffroy, entre la Royal Society et l'Académie royale des sciences : ni Newton, ni Descartes, *Methodos*, 2012, 12, « Un siècle de chimie à l'Académie royale des sciences de sa création (1666) à l'arrivée de Lavoisier (1768) », <http://journals.openedition.org/methodos/2855>

- Le médecin, philosophe mécanico-chimiste selon Étienne-François Geoffroy, *Methodos*, 2020, 20, à paraître.

Bernard JOLY,

Professeur émérite de philosophie et d'histoire des sciences à l'Université de Lille, membre du Bureau du Groupe d'Histoire de la Chimie de la Société Chimique de France.

* bernard.victor.joly@gmail.com

ne manquèrent pas de reproduire intégralement la *Table des Affinités* dans leurs ouvrages. Torbern Bergmann, qui sut en reconnaître toute l'utilité, la diffusa en la complétant [18]. Indépendamment de cette publication particulièrement marquante, Étienne-François contribua aux débats scientifiques qui animaient alors l'Académie, comme en témoignent ses nombreuses publications dans l'*Histoire de l'Académie Royale des Sciences* parues de 1700 à 1728. Il prit notamment une part active à la querelle qui l'opposa à Louis Lémery au sujet de l'origine du fer présent dans les cendres de bois [19]. La *Table des Affinités* de Geoffroy a marqué une étape importante de la rationalisation de la chimie et le nom de son auteur mérite, trois cents ans après sa publication, d'être gardé en mémoire.

- [1] Planchon G., La dynastie des Geoffroy, apothicaires de Paris, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, **1898**, 6^e série, tome 8, p. 289-293, 337-345.
 [2] Bouvet M., Les apothicaires échevins de Paris, *Rev. Hist. Pharm.*, **1952**, X, 135, p. 433-446.
 [3] Lafont O., *Échevins & apothicaires sous Louis XIV, la vie de Matthieu-François Geoffroy, bourgeois de Paris*, Pharmathèmes, Paris, **2008**.
 [4] Le Bouyer de Fontenelle B., Éloge de M. Geoffroy, *Histoire de l'Académie royale des sciences (HARS), pour 1731, avec les Mémoires* (Panckoucke, 1764), *Hist.* p. 93-100.
 [5] Dorveaux P., Journal de Matthieu-François Geoffroy, maître-apothicaire de Paris, *Bull. Sci. Pharm.*, **1906**, p. 505-516 et 568-576.
 [6] Collard E., Le tricentenaire de la Royal Society, *Rev. Hist. Pharm.*, **1960**, 168, p. 372.
 [7] Dorvaux P., Apothicaires membres de l'Académie Royale des Sciences, V. Étienne-François Geoffroy, *Rev. Hist. Pharm.*, **1931**, II, 74, p. 118-126.
 [8] Geoffroy S.F. [Stephanus Franciscus], *Tractatus de Materia Medica*, Desaint & Saillant, Paris, **1741**.
 [9] Geoffroy E.F., *Traité de la Matière Médicale, ou de l'histoire, des vertus, du choix et de l'usage des remèdes simples*, Desaint, Paris, **1743**.

- [10] *Suite de la Matière Médical (sic) de M. Geoffroy*, G. Cavelier, Desaint & Saillant, Le Prieur, Paris, **1750**.
 [11] Arnault de Nobleville L.-D., Salerne F., *Suite de la Matière Médicale de M. Geoffroy*, Desaint, Saillant & Cavelier & Le Prieur, Paris, **1756**.
 [12] Geoffroy l'Ainé, Table des différents Rapports observés en Chimie entre différentes substances, *HARS pour 1718 avec les Mémoires* (Impr. Roy., 1741), *Hist.* p. 35-37; *Mém.*, p. 202-212, pl. infra 212-213, lu le 27 août 1718.
 [13] Geoffroy l'Ainé, Des supercheres concernant la Pierre Philosophale, *HARS pour 1722 avec les Mémoires* (Impr. Roy., 1724), *Hist.* p. 37-39; *Mém.* p. 61-70, lu le 15 avril 1722.
 [14] Lafont O., *D'Aristote à Lavoisier, les étapes de la naissance d'une science*, Ellipses, Paris, **1994**.
 [15] Macquer, *Elemens de Chymie Théorique*, Jean-Thomas Herissant, **1751**, Paris, ch. XVII, p. 201.
 [16] Baumé A., *Manuel de Chymie, ou Exposé des opérations de la Chymie et de leurs produits*, Didot, Musier, Dehansy, Panckoucke, **1763**, Paris, p. 6.
 [17] Cartheuser J.F., *Fundamenta Materiae Medicae*, Guillelmum Cavelier, Paris, **1752**, p. 104-105.
 [18] Bergman T., *Traité des Affinités Chymiques ou Attractions électives*, Buisson, Paris, **1788**, p. 6-7.
 [19] Joly B., Quarrels between E.-F. Geoffroy and Louis Lémery at the Académie royale des sciences in the early seventeenth century. Mechanism and alchemy, in *Chymists and chymistry. Studies in the history of alchemy and early modern chemistry*, L. Principe (ed.), Philadelphia/Sagamore Beach USA, Chemical Heritage Foundation/Science History Publications, **2007**, p. 203-314.

Olivier LAFONT,
Président de la Société d'histoire de la pharmacie.

* olivier.lafont@shp-asso.org

La Table de Geoffroy, base de la chimie du XVIII^e siècle

La *Table des rapports* présentée par Étienne-François Geoffroy (1672-1731) à l'Académie des sciences en 1718 suscite un vif intérêt de la part de ses contemporains. Elle modifie profondément la problématique de la chimie. En effet, la question que se posent maintenant les chimistes n'est plus de comprendre l'intimité des corps de la nature, mais de suivre la circulation des substances au cours des combinaisons ou séparations. De science de la matière qu'elle était au XVII^e siècle, la chimie devient alors, au milieu du XVIII^e siècle, une science des opérations chimiques.

Cette table est fondée sur la base empirique du savoir acquis par les métallurgistes et les apothicaires au cours du XVII^e siècle enrichi par les recherches académiques sur les sels réalisées au début du XVIII^e. Le but énoncé par Geoffroy est de « dresser une table où d'un coup d'œil on pût voir les différents rapports qu'elles [les substances] ont les unes avec les autres. » Le caractère synoptique est ainsi privilégié par son auteur mais il n'oublie pas d'y joindre les aspects formatif, explicatif et prédictif : « Par cette Table, ceux qui commencent à apprendre la Chimie se formeront en peu de temps une juste idée du rapport que les différentes substances ont les unes avec les autres, & les Chimistes y trouveront une méthode aisée pour découvrir ce qui se passe dans plusieurs de leurs opérations difficiles à démêler, & ce qui doit résulter des mélanges qu'ils font de différents corps mixtes » [1].

La Table de Geoffroy : un guide indispensable à la chimie du XVIII^e siècle

Alors qu'en son temps, lors de sa présentation à l'Académie des sciences, la *Table* de Geoffroy a été critiquée, parfois sévèrement, en raison des nombreuses exceptions que les chimistes ne manquaient pas de relever, au milieu du XVIII^e siècle, plus personne ne nie l'utilité des tables. Indispensable à tout chimiste, confirmé ou débutant, elle est présente et affichée dans tout laboratoire de chimie, qu'il soit public ou privé, comme par exemple le laboratoire du *Jardin des apothicaires*, le laboratoire de Rouelle ou celui du Duc d'Orléans à Sainte-Geneviève. Elle est même présente à partir de 1766 sur un mur de l'apothicaire du grand-duc de Florence [2].

C'est pour cette raison que Diderot la situe en bonne place dans la planche de l'Encyclopédie représentant le laboratoire de chimie (*figure 1*).

Sa position en dessous de la représentation du laboratoire en trois dimensions signifie qu'elle était suspendue au quatrième mur caché du laboratoire, que le dessinateur rabat dans le plan horizontal à la manière du couvercle d'une boîte. Diderot a probablement jugé indispensable de la faire figurer à cet endroit car elle appartient pleinement à la description du lieu et complète sa vue synoptique. Cette *Table des rapports*

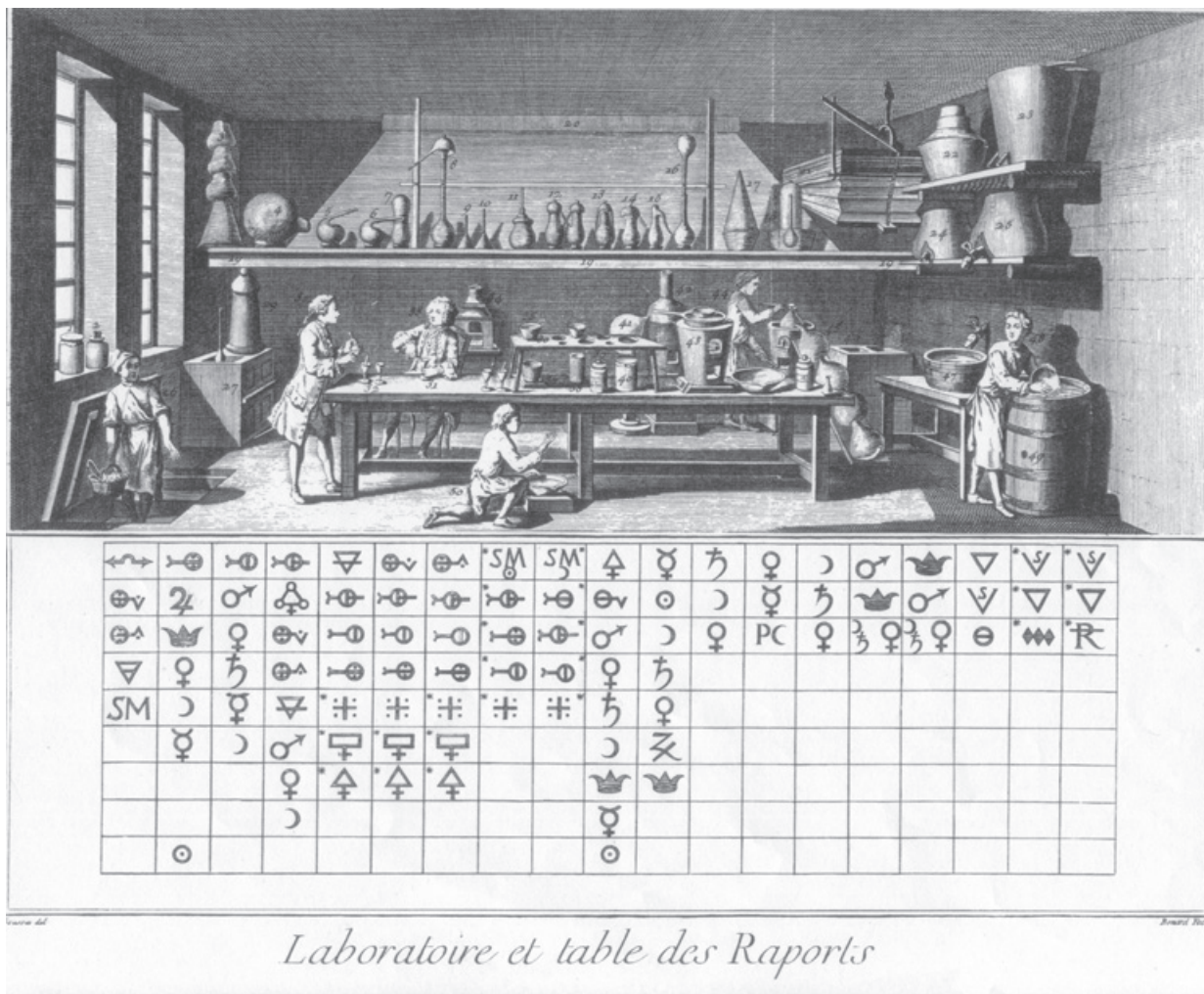


Figure 1 - Encyclopédie, planche 1^{ère}, Recueil des planches t. III « Chimie ».

imprimée dans l'*Encyclopédie* est tirée du cours de Rouelle consigné par Diderot [3]. Les cases ou les colonnes modifiées par rapport à la Table de Geoffroy sont marquées d'un astérisque (*), signature de Diderot. Ce dernier a-t-il voulu signaler les changements apportés par Rouelle à la Table de Geoffroy ? Tout en restant un sujet de recherche académique, la *Table des affinités* s'avère un outil indispensable à l'enseignement de la chimie. Elle est un instrument théorique nécessaire à la compréhension et à la transmission du savoir, au même titre que le matériel de verrerie, vaisseaux et fourneaux à l'aide desquels les expériences sont réalisées. Preuve de son importance, certains élèves collent l'imprimé de la Table de Geoffroy à la fin de leur cours de chimie et on trouve encore en 1773 dans le *Journal des sçavans* une publicité pour trois grands tableaux chimiques – matériel, caractères chimiques et tables d'affinités – destinés à orner le laboratoire. Les élèves de Gabriel-François Venel (1723-1775), tels que Claude-Denis Balme (1742-1805), la recopient en y ajoutant la signification des symboles chimiques (figure 2).

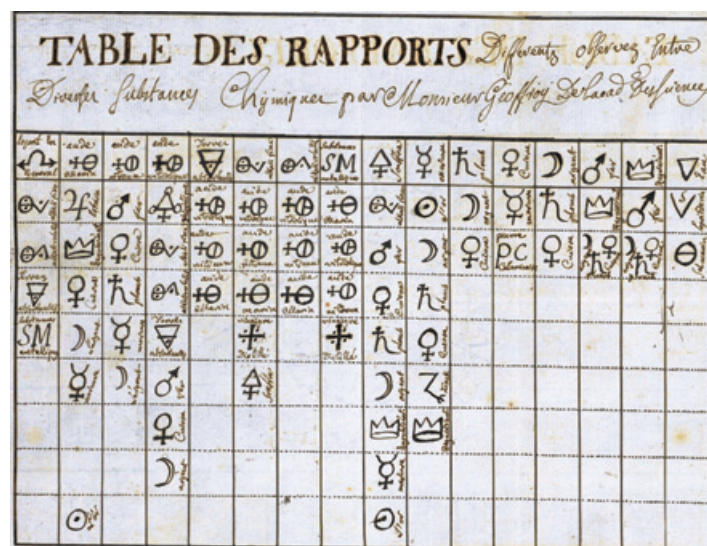


Figure 2 - Venel G.F., *Cours de Chymie* (1761), Wellcome Collection, Ms 4914.

par Balme et du discours correspondant ; ce dernier permet de visualiser et de suivre pas à pas les expériences réalisées dans le but de vérifier que l'affinité d'une substance pour la tête de sa colonne croit de bas en haut.

La ponctuation change à la dernière opération, qui s'achève par l'obtention d'une solution de fer dans l'acide nitreux. Mais Venel ne s'arrête pas à l'examen de la colonne de l'acide nitreux, il fait réagir cette solution de fer sur de la craie et amorce alors l'étude de la première colonne avec l'action

L'Apprentissage

Tous les professeurs, qu'ils se nomment Venel, Rouelle ou Macquer, choisissent une colonne particulière de la Table pour l'illustrer expérimentalement lors de la leçon sur les affinités. Venel choisit de « donner pour exemple la série, les différentes affinités ou rapports de l'acide nitreux » [4]. L'encadré 1 présente la juxtaposition de la troisième colonne de la table transcrite



Encadré 1

« Si à une dissolution d'argent dans l'acide nitreux on applique le mercure; cette substance ayant plus de rapport avec cet acide, que cet acide n'en a avec l'argent, elle s'y unit et précipite l'argent. Si on décante la liqueur on aura l'argent séparé, et de l'autre côté une dissolution de mercure dans l'acide nitreux, si on ajoute à cette dissolution de mercure une lame de plomb, le plomb a plus de rapport avec l'acide nitreux que le mercure, il s'y unit, et précipite le mercure. Si on décante il reste d'une part le mercure précipité et de l'autre une dissolution de plomb dans l'acide nitreux: si à cette dissolution de plomb on y ajoute une lame de cuivre, le cuivre a plus de rapport avec l'acide nitreux et s'y unit, le plomb sera aussi précipité et il reste une dissolution de cuivre; si on y ajoute du fer le cuivre se précipite, si on sépare comme on le doit toujours faire, on aura la dissolution de fer; [...] »



Encadré 2

« [...] si on met dans cette dissolution de la craye, le fer est précipité et il reste une dissolution de craye. Si on ajoute à cette dissolution l'alkali volatil, la craye est précipitée: si à la dissolution d'alkali volatil on ajoute l'alkali fixe, cet alkali ayant plus de rapport avec l'acide nitreux que l'alkali volatil, il s'unit et forme avec lui du nitre; et l'alkali volatil est dégagé et s'en va. Ainsi par l'ordre des affinités on fait passer l'acide nitreux par ces états différents en changeant ainsi la base. »

d'une terre absorbante (craie) sur une solution de substance métallique (fer) dans « l'esprit en général » représenté ici par l'acide nitreux (voir encadré 2).

La succession de ces différents déplacements est ainsi méthodiquement organisée. Venel prend les extrémités des colonnes trois et un et démontre de proche en proche la prédominance de l'affinité de la tête de colonne – ici le cas particulier de l'acide nitreux généralisé à tous les esprits, c'est-à-dire à tous les acides – sur chacune des substances qui le succèdent pour parvenir à celle qui le suit immédiatement.

L'utilisation

En complément de cet apprentissage, Venel signale aussi à ses auditeurs quelques applications pratiques de l'utilisation de la *Table*, comme par exemple la purification de métaux tels que l'antimoine, souvent souillé de soufre. Pour le purifier, il suffit de le faire fondre avec une substance « qui a plus de rapport avec le soufre, que le soufre n'en a avec le regule. De ce genre sont le fer, l'étain, le cuivre, l'argent, moyennant quoy, si on fait fondre un de ces métaux avec l'antimoine, le soufre quittera le regule pour aller ce joindre à ce metal, ainsi on séparera le regule pour aller ce joindre à ce metal, ainsi on séparera le regule [...] » [5]. La *Table des affinités* permet aussi de prévoir les précipitations « d'un usage immense en chimie ». Il est en effet d'usage d'obtenir les substances pures par précipitations successives, mais il ne faut pas se laisser prendre au piège du terme « précipitation » car l'extraction séparative ne nécessite

pas nécessairement que se forme un solide qui tombe au fond et le terme « précipitation » peut aussi bien impliquer un dégagement gazeux.

Outre son utilisation dans la pratique quotidienne du chimiste, on peut noter aussi que la *Table* de Geoffroy sert d'argument pour justifier ou infirmer une théorie dans le cas d'une controverse entre chimistes. Ainsi, c'est en invoquant la *Table* que Macquer et de Montigny émettent des réserves sur le procédé de fabrication industrielle de la soude à partir de sel marin proposé par Dom Malherbe en 1777. Ce dernier transforme tout d'abord le sel marin en sulfate de sodium, qu'il réduit ensuite en sulfite par action du charbon dans un four de réverbère. Il ajoute alors de la ferraille et obtient une masse de sulfure de fer et de soude qu'il sépare par lavage et cristallisation. L'action privilégiée du fer sur le sulfite de sodium contredit la neuvième colonne de la *Table des rapports* dans laquelle l'ordre des substances – soufre, alkali fixe, fer – empêche l'action du fer sur le sulfite de sodium, ce qui limite le rendement de la méthode proposée.

En conclusion, même si la *Table* de Geoffroy a subi de nombreuses modifications au cours du siècle, elle reste le fondement indispensable à la pratique et à l'enseignement de la chimie du XVIII^e siècle en dépit de ses variantes et de ses améliorations [6], comme l'écrit Jean-Étienne Guettard (1715-1786) qui lui rend ce bel hommage : « Cette table est la clef qui ouvre les trésors les plus cachés de la chimie et l'on peut dire que M. Geoffroi a, par cette table, plus avancé la chimie que bien des chimistes les plus célèbres. Il est vray que sans les travaux de ces grands chimistes, M. Geoffroi n'aurait pas probablement pû dresser cette table, mais il a fallu avoir un esprit bien réfléchi, bien géométrique et bien précis pour avoir ainsi présenté sous un point de vue de peu d'étendue, mais immense pour la lumière qu'il jette dans les travaux chimiques, tous les grands principes de cette science utile et agréable » [7].

Notes et références

- [1] Geoffroy E.F., *Des différents Rapports observés en Chimie entre différentes substances, Mémoires de l'Académie royale des sciences, année 1718*, Paris, Impr. Roy., 1741, p. 203.
- [2] *Tabula affinitatum*, Museo Galileo (Florence). Une dernière colonne a été ajoutée à la *Table* de Geoffroy suivant en cela le conseil donné par Macquer dans ses *Elémens de chimie*, 1749, p. 272.
- [3] *Table des rapports* de Mr Rouelle tirée de l'*Encyclopédie*, Bibliothèque municipale de Bordeaux, Ms 564.
- [4] Wellcome Institute, Ms 4914, p. 190. Cette colonne a d'ailleurs été étudiée par Stahl dans le *Fundamenta Chémiae*; voir Duncan, *Laws and Order in Eighteenth Century*, 1996, p. 55.
- [5] Wellcome Institute, Ms 4914, p. 140. Voir la colonne 9: soufre, alkali fixe, fer, cuivre, plomb, argent, antimoine...
- [6] Kim M.G., *Affinity, that Elusive Dream - A Genealogy of the Chemical Revolution*, The MIT Press, Cambridge, 2003; Duncan A.M., *Some theoretical aspects of eighteenth-century tables of affinity*, *Annals of Science*, 1962, 18, p. 177-194 et 217-232.
- [7] Muséum d'histoire naturelle de Paris, Fonds Guettard, Ms 181, dossier 1.

Christine LEHMAN,

Chercheuse associée, Paris-Ouest Nanterre Université.

* christine.lehman@orange.fr

La chimie participe à l'avenir
des jeunes et des entreprises

28 et 29 Février 2020
Paris Floral de Paris
(Route de la Pyramide 75012 PARIS)

Qu'est ce que le Village de la Chimie ?

Un évènement annuel incontournable, qui a pour objectifs de présenter les métiers que les entreprises peuvent offrir aux jeunes et aux chimistes de tout niveau, et de trouver les compétences dont elles ont besoin.

Lieu d'échanges entre le monde de l'éducation, le monde de l'entreprise et les jeunes, il permet de découvrir les filières de formation pour accéder aux métiers présentés.



A chacun sa Chimie

4 espaces dédiés...

Stands Entreprises
Stands Formations
Conférences
Accompagnement à
l'insertion professionnelle

2 journées thématiques

Vendredi de la Découverte :
accueil des classes et individuels
Samedi de l'avenir :
accueil des étudiants et des jeunes
professionnels

Mais aussi des ateliers de relecture de CV et de simulation d'entretiens d'embauche, des démonstrations, des conférences, des tables rondes, des remises des prix...



Parcours Avenir et Apprentissage

Se rendre compte de la réalité des multiples métiers grâce à la présence des professionnels d'entreprises. **Élaborer** son projet d'orientation par des échanges avec des enseignants, des responsables pédagogiques et d'orientation aptes à présenter les filières de formation préparant aux métiers sélectionnés et faciliter ainsi les choix sur Parcoursup pour les jeunes concernés.

Découvrir les filières en apprentissage et trouvez votre contrat, votre stage ou votre futur emploi en un même lieu.

INSCRIPTIONS

Pour toute demande, merci de contacter l'équipe du Village de la Chimie :

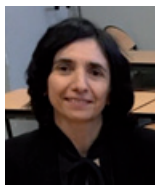
Tél : 01 46 53 12 32
villagedelachimie@live.fr
www.villagedelachimie.org

Rejoignez-nous

Start-up, PME ou Grandes Entreprises Françaises ou Internationales, toutes activités confondues, spécialistes ou employant des chimistes, biochimistes, biologistes... votre implication est essentielle pour l'orientation des jeunes vers les métiers de la Chimie !
Rejoignez-nous !

Nomination et distinctions

Marie-Thérèse Lehoucq, présidente de l'UdPPC



Lors de son Conseil qui s'est tenu le 15 juin dernier, l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) a élu à sa présidence Marie-Thérèse Lehoucq, professeure au lycée Victor Duruy (Paris), pour les trois prochaines années. Elle succède à Vincent Parbelle, qui a occupé ces fonctions durant six années et qui a été élu président d'honneur. Créée en 1906, l'association a pour buts d'étudier et d'améliorer les conditions de l'enseignement de la physique et de la chimie, ainsi que de centraliser et de fournir à ses membres des renseignements d'ordre pédagogique et technique relatifs à cet enseignement. Une action qui s'annonce essentielle avec la nouvelle organisation des enseignements qui découle de la mise en place de la réforme du lycée.

• www.udppc.asso.fr

Cécile Barrère-Tricca, présidente du pôle AXELERA



AXELERA, le pôle de compétitivité des filières chimie et éco-industries, a annoncé lors de son Assemblée générale la nomination à sa présidence de Cécile Barrère-Tricca, directrice d'IFPEN-Lyon. Ingénieure de l'École nationale supérieure de chimie de Toulouse, titulaire d'un DEA Science des matériaux de l'Institut national polytechnique de Toulouse et docteur en chimie et physico-chimie des polymères de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, elle a intégré IFP Energies nouvelles (IFPEN) en 1998 comme ingénieure de recherche au sein de la direction Catalyse, Biocatalyse et Séparation. Durant sa carrière, elle a occupé différents postes à responsabilité avant d'être nommée à la tête de la direction Physique et Analyse en 2014, puis directrice d'IFPEN-Lyon et membre du Bureau d'AXELERA en 2017. Mandatée pour une durée de deux ans, elle succède à Thierry Raevel, et confirme que la feuille de route d'AXELERA s'inscrit dans la continuité de la phase IV du pôle qui a démarré début 2019 autour d'objectifs clairs et ambitieux :

- développer une chimie de solutions pour l'industrie et les territoires, des procédés compétitifs éco-efficaces, des technologies pour préserver et restaurer les ressources naturelles, une gestion circulaire des différentes matières, de l'eau, de l'air, des sols et de l'énergie ;
- conforter son ancrage régional en Auvergne-Rhône-Alpes, tout en déployant son action à l'échelle nationale et internationale et en se projetant vers les opportunités de financement à l'Europe ;
- atteindre 500 adhérents à l'horizon 2022.

Le pôle va également continuer à développer ses activités sur trois thématiques transverses : économie circulaire – avec par exemple le recyclage chimique du plastique –, écoconception, et numérique – en poursuivant notamment le projet AXELER'IA sur l'intelligence artificielle.

La nouvelle présidente souhaite aussi que les efforts du pôle portent sur la thématique de la chimie pour l'énergie (hydrogène et batteries).

• Source : AXELERA, 30/09/19.

Grand Prix 2020

de la Fondation de la Maison de la Chimie

Appel à candidatures

Créé en 1986, le Grand Prix de la Fondation 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. Le prix 2020, d'un montant de 35 000 €, 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 sans lien direct avec le candidat, et adressées au secrétariat du Grand Prix **avant le 30 avril 2020**.

La remise du prix aura lieu à la Maison de la Chimie (Paris) lors d'une séance solennelle qui se déroulera au premier trimestre 2021. À cette occasion, le lauréat fera un exposé sur ses travaux.

• <https://actions.maisondelachimie.com/les-prix-de-la-fondation/grand-prix-de-la-fondation>

Prix Franklin-Lavoisier 2020

Appel à candidatures



Créé en 2007 par la Fondation de la Maison de la Chimie et le Science History Institute (anciennement Chemical Heritage Foundation) et décerné tous les deux ans, ce prix d'un montant de 15 000 € récompense une personnalité, un groupe de personnes ou un organisme ayant contribué par leurs actions ou leurs publications à :

- préserver et mettre en valeur le patrimoine scientifique et industriel commun dans le domaine de la chimie et de ses applications ;
- promouvoir une meilleure connaissance de l'histoire des sciences et industries chimiques et moléculaires ;
- favoriser le resserrement des liens franco-américains et la promotion d'actions marquantes dans le domaine des sciences et industries de la chimie.

Le prix sera décerné lors d'une cérémonie officielle qui se déroulera à la Maison de la Chimie le 4 novembre 2020.

Date limite de réception des dossiers : 31 mars 2020.

• <https://actions.maisondelachimie.com/les-prix-de-la-fondation/prix-franklin-lavoisier/candidature>

Recherche et développement

Une pile étirable et flexible alimentée par la sueur

Une pile flexible et extensible, adhérant à la peau et capable de produire de l'énergie électrique par transformation de composés présents dans la transpiration, voici le dispositif, unique et breveté, développé par des chercheurs du Département de chimie moléculaire (CNRS/Université Grenoble Alpes) spécialistes de la bioélectrochimie, menés par Serge Cosnier



La biopile portable collée sur un bras et alimentant une diode fixée sur le brassard noir entourant l'avant-bras. © Xiaohong Chen, Département de chimie moléculaire (CNRS/Université Grenoble Alpes).

et Fabien Giroud, et une équipe de l'Université de Californie à San Diego (États-Unis), experte en nanomachines, biocapteurs et nanobioélectronique. Cette pile peut d'ores et déjà allumer une LED en continu, ouvrant de nouvelles perspectives pour le développement de l'électronique portable alimentée par des biodispositifs autonomes et respectueux de l'environnement [1].

L'intérêt pour les appareils électroniques portables ne cesse de croître, en particulier pour la surveillance médicale et sportive. Ces dispositifs exigent le développement d'une source d'énergie fiable et efficace pouvant être facilement intégrée au corps humain. Utiliser les « biocarburants » présents dans les liquides organiques humains est de longue date une piste prometteuse.

Les scientifiques ont mis au point un tissu conducteur flexible composé de nanotubes de carbone, de polymère réticulant et d'enzymes, reliés entre eux par des connecteurs extensibles directement imprimés, par sérigraphie, sur le tissu. Cette biopile, qui suit la déformation de la peau, produit de l'énergie électrique par réduction de l'oxygène et par oxydation du lactate présent dans la transpiration. Après son adhésion sur le bras d'un individu, elle est capable, *via* la connexion d'un amplificateur de tension, d'allumer une LED en continu. Sa fabrication est relativement simple et peu onéreuse, le coût principal étant lié à la production des enzymes qui permettent de transformer les composants de la sueur. Les efforts des chercheurs portent aujourd'hui sur l'amplification de la tension fournie par la biopile afin de réussir à alimenter des dispositifs portables plus importants.

• Source : CNRS, 25/09/19.

[1] Chen X. *et al.*, Stretchable and flexible buckypaper-based lactate biofuel cell for wearable electronics, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, doi : 10.1002/adfm.201905785.

Accord de partenariat Andra/CEA/EDF pour la gestion des déchets radioactifs

L'Andra, le CEA et la R & D d'EDF ont signé en juillet dernier un accord de partenariat de recherche dans le domaine de la gestion des déchets radioactifs pour une durée de cinq ans (2019-2024).

Cet accord marque la volonté des trois acteurs de poursuivre leurs efforts de R & D sur le long terme et de formaliser des collaborations, en particulier sur les sujets à fort enjeu en lien avec le projet de stockage géologique profond pour les

déchets français les plus radioactifs porté par l'Andra (Cigéo), actuellement dans sa dernière phase de conception avant le dépôt de la demande d'autorisation de création à l'horizon 2020.

Les trois organismes ont ainsi identifié six grandes thématiques :

- la caractérisation, le conditionnement et le comportement des déchets (déchets vitrifiés et graphites notamment) et des combustibles usés, ainsi que les méthodes de contrôle des colis, telles que l'imagerie haute énergie visant à identifier les matériaux présents dans un colis de déchets ;
- le comportement des matériaux présents dans les stockages de déchets radioactifs : matériaux métalliques, cimentaires et argileux (la roche accueillant le stockage), et également l'étude de « nouveaux matériaux » comme les géopolymères ;
- le transfert des éléments radioactifs et des toxiques chimiques, cet axe visant à renforcer la connaissance fine du comportement des éléments radioactifs et des toxiques chimiques au sein des différents matériaux des stockages ;
- les outils de surveillance des stockages qui regroupent deux aspects : le « monitoring » du stockage (observation/surveillance des évolutions du stockage et gestion des données qui en sont issues) et la surveillance de la sismicité ;
- les outils et méthodes numériques en matière de simulation numérique haute performance et de gestion des incertitudes ;
- l'environnement, et en particulier les modèles utilisés pour évaluer l'impact environnemental, ainsi que les évolutions climatiques.

• Source : Andra, 18/07/19.

Industrie

De Dow et Dupont à Corteva, Dow et DuPont, en passant par DowDupont

Le 1^{er} septembre 2017, les deux géants de la chimie, Dow Chemicals et DuPont avaient fusionné et créé DowDuPont (90 000 employés, 87 milliards de chiffre d'affaires) à la suite d'un « merger of equals » entamé en 2015. Dès le début, leur but était clair : il ne s'agissait pas de créer une entreprise encore plus grosse, mais de mettre en commun leurs portefeuilles afin de se séparer en trois entités indépendantes. Avec des portefeuilles différents et une offre plus cohérente, chaque société pourrait avoir une position de leader sur le marché. C'est ainsi que sont nés Dow, DuPont et le petit nouveau, Corteva.

Le premier à avoir pris son indépendance est Dow, avec une entrée en bourse le 1^{er} avril 2019. Son portefeuille reste très similaire à celui de l'ancien Dow, avec une offre principalement basée sur les polymères et les dérivés de polyéthylène. Le 1^{er} juin, c'était au tour de DuPont et Corteva de prendre leur indépendance marquée par leurs entrées en bourse. Corteva, la nouvelle entreprise créée de cette fusion, présente une offre de produits pour l'agriculture et des produits phytosanitaires, issus des portefeuilles des anciennes sociétés. Le nouveau DuPont, symbolisé par un nouveau logo, offre quant à lui des produits de spécialités divisés en quatre secteurs distincts : Nutrition and biosciences, Transportation and industrial, Safety and construction, Electronics and imaging.

• Source : conférence de presse, 19/06/19.

Nourhène Ben Hamouda

36^e Olympiades de la chimie : le concours est ouvert !



Les Olympiades nationales de la chimie sont organisées depuis 1984 par France Chimie, le Ministère chargé de l'Éducation nationale, la Société Chimique de France, la Fondation de la Maison de la Chimie et l'Union des professeurs de physique et de chimie. Elles se présentent sous la forme de deux concours s'adressant respectivement aux élèves de terminale scientifique et aux élèves de première et terminale de toutes séries.

Pour la troisième et dernière année, le thème du concours scientifique est « Chimie dans la ville ». Le concours national, qui suit les finales régionales de chaque académie au cours desquelles les 36 candidats seront sélectionnés, comprend une épreuve pratique et une épreuve collaborative. Il se déroulera les 1^{er} et 2 avril 2020 au lycée d'Arsonval (Saint-Maur-des-Fossés).

Le concours « Parlons Chimie » a pour vocation de s'intéresser aux enjeux sociétaux auxquels la chimie peut répondre. Il peut ainsi traiter de sujets variés, comme l'économie d'énergie et des ressources, l'impact environnemental, les nouvelles technologies, la diffusion de la culture scientifique et la sensibilisation aux risques, etc. – le thème étant libre, il est préconisé qu'il réponde à une problématique locale. Après une sélection de huit groupes parmi les projets déposés, il se déroulera au lycée d'Arsonval sur une journée, le 2 avril 2020, où deux élèves par projet devront défendre leur dossier devant le jury. Les palmarès des deux concours seront dévoilés lors de la cérémonie qui se tiendra le 3 avril à Paris.

• Clôture de dépôt des dossiers : 15 décembre 2019.

www.olympiades-chimie.fr

Village de la Chimie 2020



Appel aux entrepreneurs

Depuis 2004, le *Village de la Chimie des Sciences de la Nature et de la Vie* apporte aux jeunes – des collégiens de 4^e-3^e jusqu'aux étudiants en fin de cursus – une information concrète et pratique sur les métiers de la chimie et les formations pour les exercer, y compris par l'apprentissage. Il constitue un lieu d'échanges unique et exceptionnel entre les écoles, l'entreprise et nos grands scientifiques pour permettre aux jeunes de bâtir leur avenir professionnel. La 16^e édition du Village se tiendra les **28 et 29 février 2020 au Parc floral de Paris**. Au programme : démonstrations, conférences, tables rondes, outils destinés aux enseignants, relectures de CV...

Depuis son lancement, ce sont près de 100 000 jeunes, dont 8 000 en 2019, qui sont venus rencontrer de très nombreux professionnels, les représentants de tous les organismes de

formation aux métiers de la chimie, et écouter des conférences passionnantes animées par des scientifiques de haut niveau. Sous l'impulsion de France Chimie Ile-de-France, les majors de la profession participent à cette initiative, mais aussi un grand nombre d'entreprises d'autres secteurs d'activité qui emploient des chimistes, de la startup aux multinationales.

D'autre part, des partenariats ont été mis en œuvre avec la Société Française de Chimie, Universcience, la Fondation de la Maison de la Chimie, le Collège de France et l'Académie des sciences, favorisant la participation de scientifiques de très haut niveau et reconnus au-delà de nos frontières par la communauté scientifique. C'est un solide tissu partenarial et un lieu d'échanges intenses entre les écoles, l'entreprise et nos grands scientifiques qui a ainsi été créé.

Tous les professionnels qui voudraient rejoindre l'aventure et apporter leur contribution à cette mission commune sont invités à prendre contact avec Philippe Souweine*, directeur du *Village*. Associez-vous sans tarder à cette belle aventure pour mettre en avant votre entreprise, faire connaître les métiers passionnants qui s'y exercent et susciter les vocations dont vous avez et aurez besoin. Les jeunes ont besoin de vous pour découvrir les métiers de notre filière !

• Accès libre, inscriptions, transport pris en charge pour les établissements d'Ile-de-France.

www.villagedelachimie.org

* p.souweine@uic-idf.fr

La tomate arc-en-ciel, nouvelle vidéo de Blablareau au labo



« Nous rêvions d'histoires de chimie destinées à tous : étudiants, enseignants et grand public. Blablareau nous les raconte avec brio. Il aborde les thèmes les plus variés : luminescence, effets cola/Mentos, technique de chimie organique, tableau périodique... Le défi à relever : susciter l'attention de l'auditeur et la maintenir durant tout l'exposé.

Les ingrédients de la recette : la passion de la chimie et la passion de transmettre, la clarté, la simplicité et le sens de l'humour. Ceci avec un sens de la mise en scène, de la mise en lumière et même de la mise en musique. Les traits d'esprit, les gags et les expériences filmées viennent à point nommé pour chasser l'ennui. C'est un style, un ton, un petit univers chaleureux entre le professeur, son assistant et son public qui crée une véritable addiction », telle est la description faite Jean-Pierre Bughin, qui n'est pas chimiste mais fait partie des quelques 13 000 adeptes de la chaîne YouTube « Blablareau au labo » de Raphaël Blareau, professeur de chimie en prépa à Toulouse, vulgarisateur et membre du café des sciences !

En mai dernier, c'est *Télérama* qui consacrait un encart à « ce passionné d'atomes [...] qui explore l'infiniment petit avec une

rigueur teintée d'humour » et il est cité dans le nouveau manuel Hachette de physique chimie de première.

Le nouvel opus, « La tomate arc-en-ciel »*, nous explique pourquoi un corps peut apparaître coloré, quelles sont les relations entre la couleur d'un composé et la structure des molécules organiques qui le composent... expériences à l'appui. À découvrir sans tarder !

Rappelons qu'il a également une chaîne secondaire destinée à l'enseignement supérieur en chimie qui compte plus de mille abonnés.

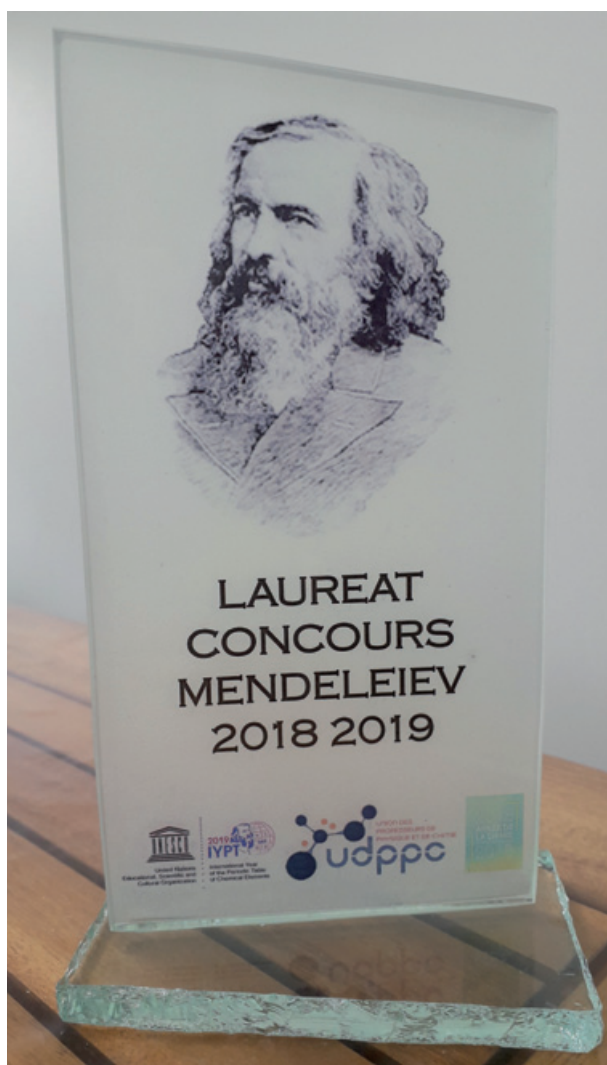
Raphaël est à la recherche de sponsors pour de nouvelles vidéos, n'hésitez pas à le contacter**.

• Blablareau au labo : www.youtube.com/channel/UCZeGNmKXVe6X_L32Dz1pxjQ ; chaîne pour l'enseignement supérieur : www.youtube.com/channel/UCm-LXFmKenTzt8g820CGVcQ

* Réalisé en collaboration avec *Mediachimie*, le site d'information documentaire de la Fondation de la Maison de la Chimie.

** raphael.blareau@gmail.com

Le concours Mendeleïev : un succès remarquable !



L'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) a organisé durant l'année scolaire 2018-2019 un concours national d'une ampleur exceptionnelle dans le double cadre de l'« Année de la chimie, de l'école à l'université » et de la célébration des 150 ans du tableau périodique. Ce concours, baptisé « Mendeleïev 2019 » et soutenu notamment par la Société Chimique de France, a rassemblé 118 éléments, 432 professeurs et quelques 13 000 collégiens et lycéens en France (métropole et outremer) et dans les établissements

français à l'étranger ! 430 projets ont été préparés et présentés à 18 jurys régionaux, qui ont organisé autant de remises de prix entre le 5 avril et le 14 juin.

L'objectif était de réaliser une production sur support libre autour du tableau périodique (fresque murale, jeu, maquette, théâtre, vidéo, article de vulgarisation...). L'ensemble foisonnant de cette production est valorisé notamment dans la revue de l'UdPPC, *Le Bup*, à commencer par l'édition spéciale de juillet-août-septembre qui présente l'historique du concours, les palmarès et quelques-uns des projets*.

* Voir sommaire de ce numéro p. 113.

Convention de partenariat entre la Fondation de la Maison de la Chimie et « La main à la pâte »

Bernard Bigot, président de la Fondation de la Maison de la Chimie, et Daniel Rouan, président de la Fondation *La main à la pâte*, ont signé en mai dernier une convention de partenariat d'une durée de quatre ans.

La Fondation *La main à la pâte** a pour mission de contribuer à améliorer la qualité de l'enseignement de la science et de la technologie au primaire et au collège, école du socle commun où se joue l'égalité des chances. Elle s'inscrit dans la continuité de l'opération *La main à la pâte* lancée en 1995 par l'Académie des sciences, à l'initiative de Georges Charpak, prix Nobel de physique 1992.

Ce partenariat vise à impulser une dynamique ambitieuse pour développer à l'école et au collège un enseignement de la chimie vivant et attractif, favorisant chez les élèves le travail collaboratif, le questionnement, l'expérimentation, l'argumentation et le débat scientifique. Il a pour objet la mise en place d'un programme quadriennal d'actions de formation continue en chimie pour les professeurs de primaire et de collège. Dans ce cadre, la Fondation de la Maison de la Chimie octroie à la Fondation *La main à la pâte* un don d'un million d'euros pour la période de réalisation du projet, couvrant les quatre années scolaires de septembre 2019 à fin août 2023. Ce programme sera mené en étroite collaboration avec les *Maisons pour la science*, un réseau national coordonné par la Fondation *La main à la pâte*. Il s'appuiera notamment sur la pédagogie d'investigation développée par la Fondation *La main à la pâte* et sur les ressources pédagogiques de *Mediachimie*, le site d'information documentaire dédié à l'enseignement de la chimie développé depuis plusieurs années par la Fondation de la Maison de la Chimie.

Le programme de formation comprendra deux axes :

- l'utilisation des outils numériques : des parcours de formation et d'autoformation en ligne seront conçus et accessibles en libre accès pour outiller les enseignants du primaire et du collège sur des points du programme en lien avec la chimie, autour de cinq grands thèmes structurants (matière et matériaux, énergie, chimie et sciences de la vie, chimie verte et développement durable, procédés chimiques) ;
- l'expérimentation et la mise en œuvre d'actions de formation innovantes dans les réseaux de *La main à la pâte*, notamment celui des *Maisons pour la science* ; l'objectif étant de mobiliser les professeurs sur les sujets de la chimie et de créer ou renforcer les liens entre enseignants et professionnels de la chimie autour de différentes thématiques.

Les premières réalisations seront disponibles dès la fin de l'année 2019.

* www.fondation-lamap.org

• Source : Fondation de la Maison de la Chimie, 11/06/19.

Nouveau(x) monde(s) - 7^e Forum du CNRS

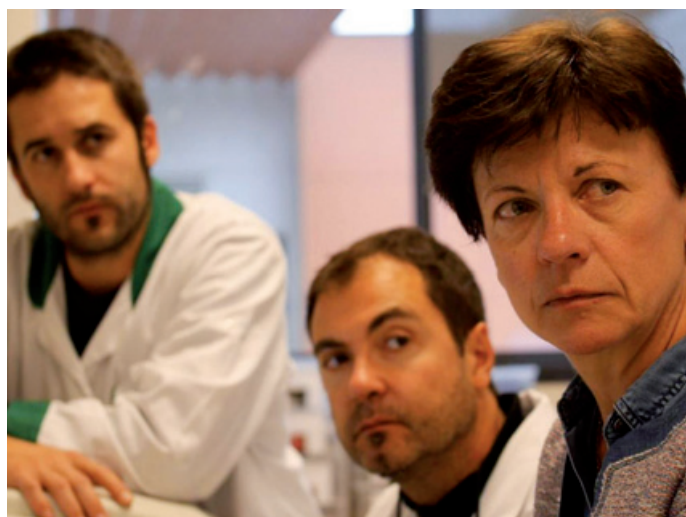
À l'occasion de ses 80 ans, le CNRS organise son 7^e Forum autour du thème « nouveau(x) monde(s) ». Durant trois jours, plus de 50 personnalités – des chercheurs renommés, notamment les chimistes Thomas Ebbesen, Médaille d'or du CNRS 2019, et Jean-François Lutz, Médaille d'argent 2018, mais également des artistes et des auteurs – vous donnent rendez-vous pour un week-end exceptionnel qui vous fera découvrir comment la recherche et l'art peuvent réparer, réinventer et réenchanter notre monde.

Le Forum du CNRS s'articulera autour de trois expériences : les « CNRS Masterclass », conférences-débats proposées à la Cité des sciences et de l'industrie ; des démonstrations et des expériences immersives dans l'espace « Lab » ; et une soirée spéciale engagée, « Peut-on réparer le monde ? », qui se tiendra le 25 octobre au Ground Control.

• Du 25 au 27 octobre 2019 à Paris, accès libre.

<http://leforum.cnrs.fr>

Chimie écologique, les coulisses d'une révolution



Ce film documentaire, réalisé par Valérie Cibot et Michel Coqblin, raconte « l'histoire invraisemblable d'une nouvelle voie en chimie. » L'héroïne que les réalisateurs ont suivie, Claude Grison, est une chimiste entourée de valeureux chercheurs, tous croyant pouvoir changer le monde avec des plantes. Pendant que les raffineries continuent de forer... un autre monde semble possible. « À force de les suivre, de les voir expérimenter, d'échouer, de réussir... on finit par y croire ! »

• Coproduction Mille et Une Productions & la chaîne viaOccitanie, visible en ligne jusqu'au 12 novembre.

<https://viaoccitanie.tv>

Variations autour du tableau périodique

À l'occasion du 150^e anniversaire du tableau périodique des éléments célébré dans le monde entier, Pierre Braunstein et Robert Guillaumont ont organisé pour l'Académie des sciences

une conférence-débat dans la Grande salle des séances de l'Institut de France (Paris). Le tableau périodique des éléments est largement connu, mais l'histoire de la découverte de chaque élément et les grandes étapes de sa construction le sont beaucoup moins. L'objectif de cette séance est d'en éclaircir quelques facettes grâce aux interventions de Pierre Avenas, Marco Fontani, Robert Guillaumont et Valeria Pershina.

• 19 novembre 2019, 14 h 30-17 h, sur inscription.

www.academie-sciences.fr/fr/Colloques-conferences-et-debats/variations-autour-du-tableau-periodique.html

Les substances naturelles : la panacée ?

**Les Substances Naturelles :
La Panacée ?**
Mercredi 27 Novembre 2019

Les substances naturelles sont à l'origine de la découverte de principes actifs dans de nombreux domaines : pharmacie, traitement des plantes, cosmétique, substituts biodégradables de composés industriels issus de la pétrochimie. La tendance actuelle à en privilégier l'utilisation par rapport à des produits chimiques dérivés ou de synthèse pourrait conduire à des difficultés liées à leur composition complexe et à la présence de composants indésirables.

Dans le cadre de ses « Défis de la chimie », la Fondation de la Maison de la Chimie organise un nouveau colloque qui aura pour objectif de présenter à la fois les problèmes à prendre en compte et les bénéfices que la mise en œuvre de ces substances naturelles va continuer à apporter dans plusieurs domaines industriels.

• Maison de la Chimie (Paris), entrée gratuite sur inscription :

<https://inscriptions.maisondelachimie.com/defisdelachimie/evenements/substances-naturelles>



**Prussian blue-type nanoparticles and nanocomposites
Synthesis, devices, and application**

Y. Guari, J. Larionova (eds)
314 p., 139 £ (eBook 125,10 £)
CRC Press, 2019

L'histoire du bleu de Prusse débute à Berlin en 1706 et n'a pas fini de nous surprendre tant les découvertes se sont succédées ! Ce pigment bleu, à base de fer et de cyanure, a été obtenu par hasard mais il a incontestablement révolutionné l'industrie des colorants, reléguant au second plan la chimie du pastel et de l'indigo. L'art s'en empare et il est utilisé par les artistes contemporains de sa découverte, Watteau ou Lancret, mais continue de séduire les peintres des XVIII^e et XIX^e siècles, comme en témoigne *La Grande Vague de Kanagawa* du Japonais Hokusai qui illustre la première page de l'ouvrage.

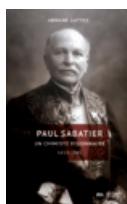
Le bleu de Prusse est considéré comme le premier composé synthétique issu de la chimie de coordination. Sa composition, sa structure et le secret de sa couleur n'ont pas été si faciles à déterminer. Il a également fallu du temps pour résoudre le paradoxe du bleu de Prusse évoqué par Davidson en 1937 qui s'interrogeait sur les similarités avec le bleu de Tunbull. La lecture du livre permet de dévoiler ces mystères.

Le magnétisme moléculaire a apporté au bleu de Prusse une dimension supplémentaire en lui associant une température de Curie de 5,5 K, température qui n'a fait qu'augmenter au cours du temps en modifiant en partie la composition du produit. Les analogues du bleu de Prusse, obtenus à partir de métaux différents, se sont ainsi révélés des aimants moléculaires performants, comme le vanadium-chrome qui a atteint une température de Curie de 376 K, bien au-dessus de la température ambiante ! Les chercheurs vont également démontrer les effets de la lumière sur l'analogue cobalt-fer, produisant

ainsi des aimants photocommutables. Le travail des chimistes s'est poursuivi avec la mise en forme du bleu de Prusse, sous différents aspects, en des objets nanoscopiques de toutes formes et de toutes couleurs : nanoparticules, architectures coeurs coquilles, greffage sur surface... Les nanocomposites font ensuite leur apparition et le travail de recherche se prolonge avec la valorisation du produit : batteries, condensateurs, électrodes, encres... Les applications industrielles se succèdent. Les nanoparticules de bleu de Prusse sont aujourd'hui utilisées pour la décontamination du césium radioactif et se révèlent extrêmement prometteuses pour la théranostique, une nouvelle arme contre le cancer, ou pour diverses applications biomédicales.

L'objectif des éditeurs, qui était de présenter la dimension historique, artistique et scientifique du bleu de Prusse, est atteint. Les articles sont rédigés par les principaux acteurs du domaine, français ou étrangers (A. Kraft, M. Verdaguer, T. Mallah, A. Bleuzen, M. Okubo, J. Larionova, Y. Guari...). Le livre se lit comme la belle histoire d'un composé si remarquable tant par sa couleur que ses propriétés !

Valérie Marvaud



Paul Sabatier

Un chimiste visionnaire

1854-1941

A. Lattes

206 p., 21 €

Nouveau Monde éditions, 2019

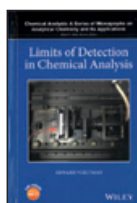
Armand Lattes signe une biographie bien documentée de Paul Sabatier (1854-1941). Professeur émérite de chimie à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, ancien président de la Société Française de Chimie, il se trouve en terrain connu pour relater la jeunesse de son prédécesseur à Carcassonne, ses études secondaires à Toulouse et son entrée à l'École normale supérieure de Paris.

Après l'agrégation de physique puis la soutenance d'une thèse dirigée par Marcelin Berthelot, Paul Sabatier revient assez rapidement à Toulouse où il effectuera toute sa carrière. L'auteur rappelle, avec pertinence, la part de Sabatier dans la création de trois écoles : un Institut agronomique, un Institut de chimie et un Institut d'électrotechnique et de mécanique appliquée, dont il suit les évolutions jusqu'à nos jours. Paul Sabatier ne dédaigne pas la vulgarisation et donne des cours du soir d'agriculture en relation avec l'économie locale. Ses recherches portent principalement sur la catalyse hétérogène. Un précieux rappel historique sur l'introduction du terme « catalyse » et son histoire permet d'apprécier l'apport de Sabatier qui reçoit en 1912 le prix Nobel de chimie, conjointement avec Victor Grignard (1871-1935). L'année suivante, il publie *La catalyse en chimie organique* et l'Académie des sciences, qui souhaite l'accueillir comme membre, doit modifier ses statuts, car il ne veut pas quitter Toulouse et se faire Parisien...

Les différents travaux expérimentaux et théoriques qu'il mène avec l'abbé Senderens puis avec Alphonse Mailhe et Marcel Murat figurent en annexe. Plusieurs encarts précisent aussi bien le rôle du nickel, la médaille Nobel que la biographie de certains de ses contemporains, avec qui il a échangé ou qui ont un rapport avec ses recherches. Paul Sabatier entretient une relation amicale avec le Père jésuite Eduardo Vitoria dont il partage les convictions, et lors de la création de l'Institut de chimie de Sarria, des liens sont tissés entre cet Institut et celui de Toulouse. Des étudiants espagnols viennent terminer leur cursus à Toulouse, préfigurant ainsi les échanges Erasmus actuels.

Cet ouvrage, très agréable à lire, reconstitue le cadre historique dans lequel Paul Sabatier s'est illustré et met en relief les applications de ses découvertes, comme l'obtention de l'eau dans la station spatiale internationale obtenue grâce à sa réaction, ainsi que sa modernité comme enseignant et chercheur qui vise une chimie appliquée, comme en témoignent les nombreux brevets déposés.

Catherine Paquot-Marchal



Limits of detection in chemical analysis

E. Voigtman
368 p., 144 €
Wiley, 2017

On peut être surpris de découvrir qu'un sujet aussi pointu que les limites de détection en analyse chimique mérite plus de 300 pages de texte. On sera d'autant plus surpris quand l'auteur précise dès le début qu'il ne traitera que des mesures univariées classiques, pas du tout des limites de détection associées aux mesures multivariées de plus en plus utilisées pour les contrôles de qualité industriels. Mais en fait, on aurait tort d'être surpris. En parcourant le livre, on se rend compte très rapidement de la nécessité d'avoir des méthodes non biaisées et valides pour éviter des calculs erronés.

Ce livre traite, dans un langage clair et avec un style très accessible, tout l'historique du concept de limite de détection, l'évolution de sa définition, l'influence des différents types de bruit, et surtout les différentes méthodes de détermination en fonction de l'information dont on dispose.

L'auteur présente le sujet en une série de chapitres de complexité croissante. Il commence avec des systèmes de mesure et leurs erreurs associées, puis leurs réponses et nettes réponses, et ensuite les limites de détection traditionnelles. Il termine ce chapitre en énumérant les nombreuses simplifications dangereuses qui sont couramment faites dans ce cas.

Le chapitre suivant sur les limites de détection modernes est particulièrement intéressant. Ces limites sont basées sur la théorie de Curie qui met l'accent sur le choix *a priori* d'une probabilité acceptable de faux négatifs. Le chapitre 6 introduit la théorie de courbe de ROC et présente comment utiliser ces courbes pour déterminer des limites de détection de systèmes où la fonction de réponse et le bruit sont inconnus.

Les chapitres 8 à 14 traitent de la théorie et donnent des explications sur les

procédures à suivre dans des situations de plus en plus compliquées, comme par exemple si l'ordonnée à l'origine est inconnue, si la pente est inconnue, si les deux sont inconnues, etc. L'auteur fournit aussi des exemples pratiques de détermination des limites de détection, par exemple sur une méthode à base de Bootstrap (chap. 15).

Le chapitre 19 sur la limite de quantification (LOQ) est également très intéressant car l'auteur y décrit une méthodologie qui assure qu'un analyte présent au niveau de la LOQ serait quantifiable avec au moins un chiffre significatif.

Tout le livre est illustré avec de nombreuses figures qui aident à la compréhension des concepts parfois ardu. Un site Internet est associé à l'ouvrage, avec des vidéos, des animations, des fichiers pour utilisation avec Excel, Mathematica, ainsi qu'un logiciel pour réaliser des simulations et faire des calculs.

Pour conclure, ce livre intéressera tout analyticien qui tient à fournir des résultats valides et non biaisés, et personnellement, j'attends avec impatience une suite où l'auteur traitera des systèmes de mesures multivariées.

Douglas N. Rutledge



Mechanism and theory in food chemistry (2nd ed.)

D.W.S. Wong
450 p.,
Springer, 2018

Pour ceux qui s'intéressent aux composés constituant les aliments ou aux modifications moléculaires qui ont lieu quand des ingrédients alimentaires sont transformés en aliments, il y a cette excellente introduction qu'est le *Food Chemistry*, initialement publié par H.D. Belitz et W. Grosch, rejoints récemment par P. Schieberle pour la 4^e édition. Également publié par Springer, c'est un livre absolument remarquable, qui s'intéresse d'ailleurs surtout à la composition des ingrédients alimentaires ou des aliments ou aux transformations mises en œuvre dans les industries alimentaires, et

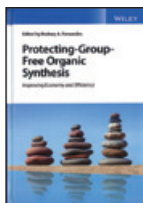
qui fait l'impasse sur la gastronomie moléculaire. Par exemple, dans le chapitre consacré au vin, il n'y a rien sur la cuisson de ce dernier, alors qu'il intervient dans plus de 40 % des sauces classiques françaises ; ou encore, on trouve de nombreux développements sur la production de vin, de bière et de saucisses, mais rien sur la cuisson des viandes.

Avec le livre de D.W.S. Wong, le point de vue est différent : on se focalise sur les mécanismes réactionnels. Destiné à des étudiants notamment, il est organisé en dix chapitres : lipides, protéines, sucres, colorants, enzymes, aromatisants, édulcorants, toxiques naturels, additifs, vitamines, avec trois annexes qui explorent l'autoxydation des lipides, la question de l'oxygène singulet et celle des radicaux, sujets que les étudiants trouvent souvent difficiles.

Suis-je parfaitement convaincu ? Pas certain. Si je prends la partie consacrée aux réactions de Maillard comme exemple, il est écrit que ces réactions se confondraient avec des réactions de brunissement non enzymatique, et cela n'est pas juste, car la caramélisation est un brunissement non enzymatique qui n'a rien à voir avec des réactions de Maillard. D'ailleurs, il faut ajouter que le chauffage d'un sucre tel que l'acide galacturonique dans l'eau, à seulement 100 °C, conduit également à la formation d'une solution d'un brun très foncé... et que mille autres réactions qui font intervenir des composés organiques conduisent à des brunissements. Il est dit que « la » réaction de Maillard est « une des réactions les plus importantes » que l'on trouve dans les aliments, mais cela est une sorte de catéchisme qui est répété sans justification. De surcroît pour de l'enseignement, il serait bon de donner l'exemple en donnant des faits précis (« une des plus »...) et en remplaçant les adjectifs et les adverbes par la réponse à la question « combien ? ». Surtout, quand vient la description du mécanisme, il n'y a aucune référence, et cela est pire, car d'où l'auteur sort-il sa description ? Et comment nous assurer qu'elle est juste ?

On a compris que ce livre rendra certainement des services, mais que l'on attend avec impatience un autre ouvrage qui ne souffrira pas des défauts de celui-ci.

Hervé This



Protecting-group-free organic synthesis Improving economy and efficiency

R.A. Fernandes (ed.)

288 p., 124,30 €

Wiley, 2018

Le livre du Pr Fernandes (Université de Bombay) aborde la synthèse totale organique avec le souci de limiter le nombre d'étapes de protection fonctionnelle qui tendent à diminuer le rendement global de la réaction.

L'art de la synthèse organique, ou la synthèse idéale, épouse actuellement les principes d'économie de réactions et d'atomes avec des recherches de chimio-, régio- et stéréosélectivité de plus en plus fines, tout en obéissant à des critères de chimie verte de plus en plus exigeants.

L'ouvrage est constitué de neuf chapitres. Les trois premiers présentent la synthèse de plus de soixante produits naturels acycliques, cycliques, y compris les macrocycles, sans oublier les alcaloïdes, terpènes et hétérocycles, avec des applications dans les domaines pharmaceutiques (avec une mention particulière sur les synthèses de produits identifiés et utilisés dans les médecines traditionnelles avec des principes actifs classiquement extraits des plantes), mais aussi dans des produits remarquables par leurs propriétés optiques (diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques).

Les trois chapitres suivants abordent plus particulièrement des synthèses de produits à grande application en chimie médicinale, comme par exemple le raltegravir inhibiteur du virus HIV, le sitaphitine utilisé dans le traitement du diabète 2, la paroxetine pour les troubles de l'anxiété, le vitiracetam pour lutter contre l'épilepsie.

Puis deux chapitres abordent la chimie des sucres, où les auteurs indiquent en moyenne diminuer de plus de deux tiers le nombre d'étapes réactionnelles pour synthétiser des dérivés issus du glucose (par exemple les céphalosporolides). On peut mentionner un bon développement sur l'aménagement fonctionnel de la fonction anomérique par voie enzymatique. La synthèse de

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

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

N° 1014 (mai 2019)



- Remarques concernant les tests d'hypothèse : hypothèses, rejet, risque et niveau de confiance, par L. Lopes.
- Utilisation d'un tampon universel pour l'étude d'indicateurs colorés acido-basiques (par spectrophotométrie UV-visible). Partie A : Famille des sulfonephthaléines, par J. Piard, R. Bi, A. Brion, R. Perrin, L. Shi, C. Doré et G. Clavier.
- Projet d'ajustement et de clarification des programmes (cycle 3) : comparaison du programme de 2015 avec le projet de 2018, par F. Goitia.

N° 1015 (juin 2019)

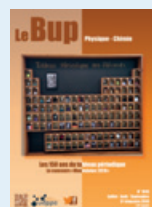


- Le 67^e congrès national des professeurs de physique et de chimie (Grenoble, 28-31 octobre 2019), par C. Gautier et M. Lacave.
- Vous pouvez le dire en français... : une nouvelle liste de termes sur les nanomatériaux et les machines moléculaires, par C. Andrieux.
- Utilisation d'un tampon universel pour l'étude d'indicateurs colorés acido-basiques (par spectrométrie UV-visible). Partie B : Famille des azonaphtalènes, par J. Piard, R. Bi, A. Brion, R. Perrin, L. Shi et C. Doré.
- Parlons chimie 2019 : les Olympiades nationales de la chimie, par A. Gilles.

N° 1016 (juil.-août-sept. 2019)

Numéro spécial :

Les 150 ans du tableau périodique – Le concours « Mendeleïev 2019 »



- 118 éléments, 432 professeurs et 13 000 élèves : bilan du concours « Mendeleïev 2019 », par G. Minier.
- Résultats du concours « Mendeleïev 2019 », par les correspondants régionaux.
- La fresque Pixeleïev, par M. Facq et B. Tiphaine.
- Anamorphose autour des éléments du tableau périodique, par G. Lothon et les élèves de 2DMA.
- Lénigme Mendeleïev, par N. Mantegazza.
- Une classification périodique géante au lycée de Bois d'Olive, par P. Konareff.
- Les éléments chimiques et les métiers de la route, par S. Cervellin.
- Un tableau périodique... « grandeur nature » !, par J. Petit.
- Classification aimantée à plusieurs facettes, par P. Rémy et M. Defour.
- Magazine : le tableau périodique expliqué, par M. Gaborit.
- The periodic table song, par B. Voreaux et R. Amid.
- Enquête sur Mendeleïev au collège Puygrelier, par C. Bernard.
- Atomes & Co, par A. Colin et C. Guillemin.
- Mendeleïev prend l'air, par C. Capelle et M. Kerzérho.
- « L'alphabet de la chimie » de Mendeleïev à aujourd'hui, par B. Robin.
- Élémentaire, mon cher Watson !, par P. Grasser.
- Le tableau périodique connecté, par O. Belmharem et C. Deysard.
- TimElements, par G. Bresolin, M. Pasquet et M. Robreteau.
- Sauvez les travaux de Mendeleïev !, par C. Picco.
- La matière et ses transformations, approche macro/micro : journée nationale collège UdPPC, par C. Dussine et F. Goitia.

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

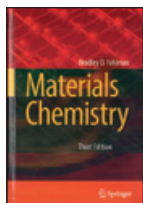
dérivés glycosylés à partir du saccharose offre un très beau moment de simplification en oubliant les étapes de protection, d'activation, de substitution et de déprotection avec la réaction de Mitsunobu. Les glycopolymères et des glycoconjugués (peptides ou protéines) sont illustrés par des synthèses rapides et efficaces.

Le dernier chapitre présente le concept de la « réaction latente » utilisé dans les rétro-synthèses, avec par exemple l'utilisation d'un ester homopropargylique comme accepteur

de Michaël ou du triméthylsilyllallyl-anion comme acyle-anion.

Le livre bénéficie d'une belle typographie des enchaînements réactionnels clairs. Chaque synthèse est complétée par une bibliographie détaillée, et un index de sept pages termine l'ouvrage. Plus d'une centaine de synthèses de molécules sont ainsi traitées dans cet ouvrage qui peut être utilisé avec profit par des étudiants « avancés » en synthèse organique, ou servir à élaborer de beaux sujets d'examen de synthèse totale.

Jean-Pierre Foulon



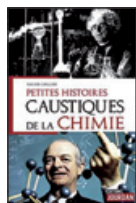
Materials chemistry (3rd ed.)

B.D. Fahlman
815 p., 103,99 €
Springer, 2018

Cet ouvrage résulte d'un travail considérable que peu de personnes auraient pu mener seules. Cette nouvelle édition comporte avec beaucoup d'à propos une section sur la soutenabilité, le stockage de l'énergie, les applications médicales des polymères. Il aurait été sans doute intéressant de signaler brièvement l'importance économique et sociétale de matériaux traditionnels comme le plâtre ou le béton. Ce dernier, produit à la cadence de dix milliards de m³ par an, a vu ses performances s'améliorer considérablement par l'incorporation d'adjuvants souvent organiques : un bel exemple de synergie minéral-organique à grande échelle. Il n'est pas mentionné non plus l'importance des caractéristiques des granulats alors que leur recyclage fait l'objet d'efforts importants dans le contexte mondial d'urbanisation. Il est un peu étonnant aussi de trouver le plâtre dans la rubrique « Bio-materials » et non dans le sujet sociétal de la prévention contre le feu.

Nous recommandons néanmoins cet important ouvrage généraliste, en particulier en R & D, les matériaux qui nous entourent faisant l'objet d'une expansion rapide.

Philippe Pichat



Petites histoires caustiques de la chimie

X. Chillier
232 p., 19,90 €
Éditions Jourdan, 2018

Cet ouvrage qui s'adresse à un très large public ayant un peu de culture générale scientifique se présente sous la forme d'un abécédaire de la chimie. L'auteur prend le parti d'illustrer chaque lettre de l'alphabet par un fourmillement d'anecdotes savoureuses sur des

chimistes judicieusement choisis, tout en présentant des explications très pédagogiques sur des phénomènes chimiques.

Les images sont audacieuses. Par exemple pour A comme alliage, le bronze (Cu-Sn) est un clafoutis aux cerises et abricots, ou encore I pour isotopes est représenté par un sandwich (du jambon et du pain avec plus ou moins de cornichons...).

Parmi les anecdotes croustillantes, on trouve à la lettre D les heurs et malheurs de Carl Djerassi, le père de la pilule contraceptive qui n'a pas reçu le prix Nobel après son divorce malheureux avec une aristocrate suédoise... E comme éthanol mérite le détour avec une discussion sur l'association alcool-absinthe – un terpène nommé α -thuyone dont le seuil de toxicité n'était jamais atteint alors que le danger provenait de la présence de méthanol, alcool neurotoxique !

Notons à la lettre J l'histoire d'un professeur extraordinaire, Christian Jörgensen, avec les expériences ahurissantes qu'il réalisait en amphithéâtre pour illustrer sa grande découverte dans la chimie des complexes avec la théorie du champ cristallin et puis du ligand. M comme musique avec des phrases très belles comme « la chimie est la musique de la vie » : ainsi les bases nucléiques sont

les notes et l'ADN en est la partition. Et aussi un petit couplet sur la sonochimie ! À O comme odeurs, on trouve que le parfum est aux odeurs ce que la musique est aux notes ou la gastronomie aux aliments, avec une belle image pour l'interprétation de l'olfaction utilisant certes l'image classique de la clé mais avec une porte tapissée de serrures... Pour P comme Pasteur, l'auteur insiste avec raison sur la notion de dissymétrie plus exacte que la notion d'asymétrie que l'on retient le plus souvent dans les cours de stéréochimie.

Bref, un livre qui se lit d'un trait car source de petites blagues fort rafraichissantes mais aussi de réflexions personnelles plus profondes sur les grandes idées qui ont jalonné l'histoire de la chimie.

Jean-Pierre Foulon

À signaler



Dans le secret des labos

J.-Y. Duhoo
192 p., 23 €
Dupuis, 2019

Avec le concours du CNRS, Jean-Yves Duhoo a visité les plus grands sites scientifiques et techniques de France et de ses alentours pendant plusieurs

Nouvelle parution de la collection « Chimie et... » Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies

M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.)
240 p., 25 €
EDP Sciences, 2019



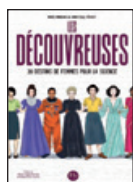
On rencontre les nanotechnologies partout : dans nos smartphones, les nouveaux médicaments, l'alimentation ou les cosmétiques, dans les nouveaux matériaux pour le bâtiment, l'automobile ou l'énergie... Ils intriguent, ils inquiètent, ils enthousiasment, mais que sont-ils ?

Cet ouvrage reprend les exposés d'experts de l'industrie et des laboratoires qui font comprendre les propriétés étonnantes et prometteuses des nanomatériaux. Le thème coordinateur de ces exposés est l'utilisation de la chimie dans tous ses aspects – organique ou supramoléculaire pour la nanomédecine, inorganique ou polymère pour la nanoélectronique –, sa puissance d'innovation et son rôle clé pour mettre à notre disposition cette spectaculaire richesse de propriétés.

Les questions sur la sécurité des nanomatériaux ne sont pas absentes : on voit le soin qui est déployé dans les laboratoires pour qu'ils soient caractérisés et pour mesurer les risques potentiels évalués. L'ambiguïté première (les nanomatériaux sont-ils utiles ? Ou dangereux ?) nous confronte à nous-mêmes : sommes-nous pour le progrès ? Ou sommes-nous en face d'innovations au simple but de développer la consommation ? De quoi apprendre le nouveau monde technologique et réfléchir !

• En librairie ou en ligne sur aboutique.edpsciences.fr

années. Cette BD est ainsi un reportage unique en son genre qui révèle la face cachée des grands laboratoires scientifiques, avec des enquêtes écrites et dessinées permettant de mieux comprendre la recherche. Parmi les sujets traités : le temps atomique, les trous noirs, la matière flottante, la lumière, les cristaux, l'analyse des sols, la sécurité sanitaire, les voitures écologiques, le déchets nucléaires, et bien d'autres encore.



Les découvreuses
20 destins de femmes pour la science
C. Pécout et M. Moïnard
96 p., 17 €
Éditions 21g

Derrière la personnalité forte et emblématique de Marie Curie, cet album présente l'aventure exceptionnelle de vingt femmes qui ont permis à l'humanité de réaliser des bonds en avant dans les disciplines scientifiques les plus variées : physique, chimie, télécommunications, biologie, exploration de l'espace... Une BD à offrir à toutes les petites filles pour les émerveiller et leur donner envie de devenir elles aussi d'éminentes scientifiques.



ChemCatChem
Special issue on woman on catalysis
D.E. Fogg, P.E. de Jongh, L.-Z. Wu (eds)
Vol. 11(16), 2019

Ce numéro célèbre les réalisations des femmes dans le domaine de la catalyse, mettant en lumière certaines de leurs meilleures recherches. Parmi elles : Sophie Carencio, Céline Chizallet, Muriel Durandetti, Hélène Gérard, et bien d'autres à travers le monde.

• <https://onlinelibrary.wiley.com/toc/18673899/2019/11/16>
Éditorial à lire sur :
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cctc.201901187>



Women in their element
Selected women's contributions to the periodic system
A. Lyknes, B. Van Tiggelen (eds)
556 p., 88 \$
World Scientific, 2019

Alors que peu de textes traitent des contributions des femmes au tableau périodique de Mendeleïev

– dont on célèbre cette année le 150^e anniversaire –, cet ouvrage offre un point de vue original, avec de courts articles illustrés sur leur rôle dans la construction et la compréhension du tableau et des éléments eux-mêmes, rappelant ainsi leur contribution dans l'histoire.

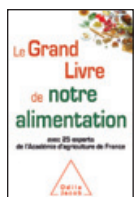


Sciences
Bâtir de nouveaux mondes
D. Guthleben (dir.)
224 p., 24 €
CNRS Éditions, 2019

Cet ouvrage, publié pour les 80 ans du CNRS, présente comment l'établissement, et plus généralement la recherche publique, ont accompagné les grandes mutations de la société et contribué à bâtir de nouveaux mondes. Fruit d'une aspiration partagée par de nombreuses personnalités politiques et scientifiques, le CNRS a d'emblée rassemblé hommes et femmes autour d'une même conviction, celle que l'humanité tirera profit d'une meilleure organisation de la recherche scientifique, et d'un même idéal, celui de la liberté.

Depuis sa création, le CNRS s'est développé et profondément transformé, mais une constante demeure. Dans tous les domaines, les hommes et les femmes du CNRS continuent de chercher des réponses aux enjeux contemporains, à faire avancer les connaissances et à innover, tout en partageant des valeurs fortes : liberté de la recherche, travail en équipe, excellence scientifique et diffusion de la culture scientifique comme antidote aux contre-vérités et à l'obscurantisme.

De la liberté au changement climatique, en passant par les atomes, l'économie ou l'informatique, le livre invite en vingt chapitres à explorer le monde en compagnie de grands noms de la recherche française. Confiés aux experts de chacun des domaines considérés, 80 textes retracent le chemin parcouru et esquissent celui qui reste à explorer.



Le grand livre de notre alimentation
Avec 25 experts de l'Académie d'Agriculture de France
416 p., 23,90 €
Odile Jacob, 2019

Que faut-il manger ? Peut-on faire confiance à la nourriture que nous achetons ? Que

penser des produits allégés, du gluten, des oméga-3, des surgelés ou des OGM ? L'œuf est-il mauvais pour le cholestérol ? Qui est en charge de l'authenticité de nos aliments et de notre sécurité alimentaire ? Au-delà des querelles, controverses et débats passionnés autour de la qualité de nos aliments ou des mérites comparés du bio et de l'agriculture industrielle, vous trouverez dans ce guide les avis informés et les meilleures recommandations des plus grands spécialistes.



Je lance ma start-up !
Comment transformer mon idée en succès de A à Z
S. Zamoum, C. Blazquez
191 p., 20 €
Gereso Édition, 2018

Qu'est-ce qu'une startup ? Quels sont les facteurs clés du succès ? Une startup reste une structure fragile qui nécessite de s'entourer convenablement, d'établir une solide stratégie pour réussir dans ce domaine convoité mais encore sélectif. Ce livre permet aux débutants comme aux initiés de structurer leur démarche en suivant des mécanismes, outils et méthodes éprouvés. Et parce que la startup ne se limite pas uniquement au domaine du numérique, les créateurs de tous les secteurs d'activité sont concernés. Avec une approche innovante, des cas pratiques et des témoignages réels, l'objectif des auteurs est de vous faire gagner du temps (et de l'argent), pour vous accompagner sur le chemin du succès.



La quête de l'entreprise rayonnante
B. Rost (ed.)
128 p., 18 €
2019

Capitaine d'industrie le jour, Bruno Rost* n'hésite pas à se transformer en humoriste la nuit, où sous le nom de Toni Rostini, il raconte sa vision souriante de l'entrepreneuriat. Plus sérieusement, il nous livre ici, avec des exemples concrets et éprouvés, les enseignements d'un management « rayonnant », qui pose les bases d'un management alternatif pour demain. De quoi inspirer les chefs d'entreprises, managers, étudiants et startups.

*Voir son article « Dans ma vie, j'ai créé plusieurs startups... », *L'Act. Chim.*, 2019, 438-439, p. 90.

Agenda

13 novembre 2019

Chimie et nouvelles thérapies

Paris

Dans la collection des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie.

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/chimie-et-nouvelles-therapies>

13-14 novembre 2019

5th Future of biogaz Europe conference

Amsterdam (Pays-Bas)

www.wplgroup.com/aci/event/future-biogaz-europe

13-14 novembre 2019

European methanol summit

Dusseldorf (Allemagne)

www.wplgroup.com/aci/event/european-methanol-summit

13-15 novembre 2019

Microfluidics 2019

From laboratory tools to process development

Rueil-Malmaison

www.rs-microfluidics.com

14-15 novembre 2019

Metals in medicine workshop

Paris

<http://frenchbic.cnrs.fr/2018/11/09/metals-in-medicine-workshop>

15 novembre 2019

Winetrack® 2019

Traçabilité et authentification des vins

Reims

Journée scientifique organisée par la Société des experts chimistes de France (SECF) et l'Union des Œnologues de France (Région Champagne).

www.chimie-experts.org/Manifestations/Manifestations-a-venir

18-19 novembre 2019

NSMW 2019

International conference on nanoscience and materials world

Barcelone (Espagne)

<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/nanoscience>

18-20 novembre 2019

ANNIC 2019

Applied nanotechnology and nanoscience international conference

Paris

<https://premc.org/conferences/annic-nanotechnology-nanoscience>

20 novembre 2019

L'histoire des alcaloïdes

Paris

Réunion du Groupe d'histoire de la chimie et de la Société d'histoire de la pharmacie.

Voir p. 119.

danielle.fauque@u-psud.fr

25-29 novembre 2019

48^e Congrès annuel du Groupe français des polymères (GFP)

Mulhouse

Voir p. 119.

www.gfp.asso.fr

26-28 novembre 2019

Insectinov 3

Romainville

www.adebiotech.org/ins3

27 novembre 2019

Les substances naturelles : la panacée ?

Paris

Dans le cadre des « Défis de la chimie ».

Inscription gratuite obligatoire.

<https://inscriptions.maisondelachimie.com/defisdelachimie/evenements/substances-naturelles>

28 novembre 2019

Journées de l'interdivision Énergie

Amiens

Voir p. 120.

stanislas.pommeret@societechimiquedefrance.fr

28 novembre 2019

Le numérique pour la chimie analytique

Paris

Voir p. 120.

nicole.jaffrezic@isa-lyon.fr

2-3 décembre 2019

Frontiers in chemistry and drug discovery

Madrid (Espagne)

<https://scholarsconferences.com/chemistry-frontiers>

10-12 décembre 2019

SFNano C'Nano joint meeting *Nanomedicine, nanotechnology, nanoscience*

Dijon

www.sfnano.fr

11 décembre 2019

Drug discovery in the RNA world

Paris

www.sct-asso.fr/fall_one_day_symposium.html

17-18 décembre 2019

Nonmetallic 2^d international symposium

Lyon

<https://nonmetallic-2nd-symposium.b2match.io>

16-17 janvier 2020

SUM 2020

15^e Colloque des utilisateurs de SOLEIL

Saint-Aubin

www.synchrotron-soleil.fr/fr/evenements/sum-2020-colloque-des-utilisateurs-de-soleil

23-24 janvier 2020

JCC 2020

Journées de chimie de coordination

Marseille

Voir p. 120.

<http://frenchbic.cnrs.fr/JCC2020>

31 janvier-1^{er} février 2020

Torkil Holm symposium

Visions in chemistry

Copenhague (Danemark)

<https://atv.dk/konferencer-events/visions-in-chemistry-the-torkil-holm-symposium-2020>

6 février 2020

Forum Horizon Chimie

Rencontre industriels-étudiants

Paris

<https://forumhorizonchimie.fr>

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

Michel Che nous a quittés



Après un diplôme d'ingénieur de l'ESCIL (École supérieure de chimie industrielle de Lyon, maintenant CPE Lyon), Michel Che a rejoint l'Institut de Recherches sur la Catalyse (IRC, CNRS, Lyon). Il a obtenu son doctorat en 1968 à l'Université de Lyon, suivi d'un postdoctorat à l'Université de Princeton (1969-1971) avec le professeur J. Turkevich. En 1975, il quitte l'IRC pour assumer le rôle de professeur à l'Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, où il crée le Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), dont il devient directeur. En 1995, il est nommé membre senior de l'Institut Universitaire de France. Michel Che a été très actif au service de la catalyse et de la communauté scientifique au sens large. Président de la division Catalyse (1989-1994) puis vice-président de la SCF (2007-2009), président-fondateur de l'EFCATS (1993-1995) – la Fédération européenne des sociétés de catalyse qui a joué un rôle déterminant dans l'ouverture des congrès biennaux EuropaCat –, président de l'IACS (Association internationale des sociétés de catalyse) (2000-2004).

Il a reçu de nombreux prix internationaux, notamment de Chine, de France, d'Italie, d'Allemagne, du Japon, des Pays-Bas, de Pologne, du Royaume-Uni et des États-Unis, et a été un membre proactif de nombreux comités scientifiques, en particulier en Chine, France, Japon et Royaume-Uni.

Il a été le pionnier d'une approche moléculaire de la conception de catalyseurs en comblant le fossé entre catalyses homogène et hétérogène à travers le nouveau domaine de la chimie de la coordination interfaciale basé sur l'utilisation combinée de complexes métalliques de transition, d'isotopes spécifiques et techniques physiques, et a grandement contribué à améliorer la compréhension de l'étape élémentaire qui se produit à l'interface solide-liquide (gaz).

Michel Che avait des liens particulièrement étroits avec la Chine, où son père était né avant d'émigrer en France. Il a été l'un des premiers scientifiques étrangers à visiter la Chine dès 1977, lorsqu'elle s'est de nouveau ouverte au monde. En raison de sa grande contribution au développement scientifique du pays, en particulier de la coopération franco-chinoise, il a reçu le Prix de la Coopération internationale de Chine – la plus haute distinction pour les scientifiques étrangers – qui lui a été remis par le président chinois.

En plus de ses importantes contributions et reconnaissances scientifiques, Michel était très apprécié de tous pour ses qualités humaines et son humour. Tous ses étudiants l'ont reconnu comme un mentor exceptionnel. En tant que président de nombreux comités, il a utilisé son influence avec beaucoup d'efficacité, notamment en définissant des stratégies de recherche, en favorisant les collaborations internationales, et en éduquant des générations de jeunes scientifiques à devenir des scientifiques actifs et de premier plan, à travers le monde. Comme l'a écrit Sir John Meurig Thomas : « *C'était un être humain noble et un si bon scientifique.* »

Jacques Védrine

En direct du Bureau

Trois nouveaux groupes thématiques

Lors de l'Assemblée générale de juin dernier, trois nouveaux groupes thématiques ont été créés :

- le groupe de Chimie supramoléculaire, rattaché aux divisions Chimie organique et Chimie de coordination ;
- le groupe français de Chémobiologie, rattaché à la division Chimie organique ;
- le groupe français de Chimie bioinorganique, rattaché à la division Chimie de coordination.

Tout membre de la SCF peut être affilié à un ou plusieurs de ces nouveaux groupes thématiques : n'hésitez pas à les rejoindre*.

*www.survio.com/survey/d/E3W9Z4W9V3W5F2C2U

Prix des divisions 2019

Chimie du solide

Prix Jeune chercheur

• Gwenaëlle Rousse



Enseignante-chercheuse à Sorbonne Université, Gwenaëlle Rousse mène ses recherches au laboratoire Chimie du Solide et Énergie du Collège de France.

Ancienne élève de l'ESPCI, elle a soutenu une thèse en chimie du solide en 2000 à l'Université Paris XI-Orsay, sous la direction de C. Masquelier, puis a été co-responsable d'un instrument de diffraction de neutrons à l'Institut Laue-Langevin (Grenoble). En 2002, elle est recrutée maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, d'abord au Laboratoire de Physique des Milieux Denses puis à l'Institut de Minéralogie et de Physique de la Matière Condensée. En 2012, elle rejoint le laboratoire Chimie du Solide et Énergie associé à la chaire de Jean-Marie Tarascon au Collège de France.

Gwenaëlle Rousse est experte dans les affinements et la résolution de structures (cristallographiques ou magnétiques) à partir de diffraction sur poudre. L'originalité de ses travaux se situe dans une approche structurale avancée, couplant diffraction de rayons X et de neutrons. Ces analyses cristallographiques permettent d'obtenir des informations fines sur la structure de nouveaux matériaux pour batteries Li-ion et sur les transformations structurales accompagnant les cycles de charge et de décharge des batteries. En parallèle, une partie de son activité de recherche concerne la résolution de structures magnétiques d'oxydes de métaux de transition et leur compréhension en termes de topologie.

Co-auteurice de plus de 160 publications (h = 40), membre de plusieurs comités d'expertise, notamment à l'Institut Laue-Langevin et à la future source de neutrons européenne ESS, elle est membre junior de l'Institut Universitaire de France depuis 2016.

Prix de thèse

• Estelle Glais



Estelle Glais est titulaire des diplômes du magistère de physico-chimie moléculaire de l'Université Paris-Sud et de l'ENS Cachan. Ses travaux de thèse financés par le Labex Matisse de Sorbonne Université et la Direction générale de l'armement (DGA) ont été précurseurs

d'une nouvelle thématique en collaboration entre deux laboratoires : le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP, Sorbonne Université), expert dans la synthèse, la caractérisation structurale et la mise en forme de nanomatériaux, et l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP, PSL Université, équipe MPOE), spécialisé notamment dans la caractérisation optique des matériaux.

Durant ces trois ans, elle a étudié la sensibilité thermique de la luminescence de certaines nanoparticules pour des applications en tant que capteur thermique. Le potentiel de nanoparticules de gallate de zinc dopées chrome a été exploité pour déterminer localement la température de nanosources de chaleur. En effet, leur profil d'émission, de même que leur temps de vie de luminescence, varient drastiquement en fonction de la température, permettant ainsi une calibration précise sur une gamme allant de l'ambiante à 200 °C. Des mesures de répétabilité et de réversibilité ont permis de mettre en évidence la fiabilité et la robustesse de ce nanothermomètre. De même, elle a réalisé des mesures de température à partir des nanothermomètres au contact de nanosources de chaleur (batonnets d'or). Les valeurs déduites de cette expérience, bien supérieures à celles obtenues avec une caméra thermique, montrent un important gradient de température au voisinage des batonnets d'or en fonction de la distance entre l'émetteur et la sonde, en accord avec les valeurs théoriques de la littérature. Cette réponse locale a permis de valider le concept de nanothermométrie, ouvrant la perspective d'un meilleur contrôle de l'élévation de température dans le traitement du cancer par hyperthermie, ou encore en catalyse hétérogène par induction magnétique.

Suite à l'obtention de son doctorat, elle a poursuivi ses travaux sur la thermométrie durant trois mois au sein d'un nouveau projet européen, NanoTBTech.

• Viet Huong Nguyen



Né au Vietnam, Viet Huong Nguyen a obtenu un double diplôme de master en nanosciences et nanotechnologies et d'ingénieur en science et génie des matériaux en 2015 (major de promotion) de l'INSA de Lyon. Puis il a obtenu son doctorat en science des nanomatériaux de l'Université Grenoble Alpes (2018) sous la direction de David Muñoz-Rojas et l'encadrement de Daniel Bellet et Delfina Muñoz. Il est actuellement enseignant-chercheur à l'Université de Phenikaa à Hanoi (Vietnam).

Son travail de thèse a été consacré à l'étude de matériaux conducteurs transparents (TCM) sans indium, qui constituent des composants clés de nombreux dispositifs opto-électroniques comme les cellules solaires, les LED et les fenêtres intelligentes. Son activité porte sur le développement d'une nouvelle méthode de synthèse nommée « spatial atomic layer deposition » (SALD), qui partage les principaux avantages de l'ALD classique, mais permet de déposer à l'air

libre et avec de grandes vitesses des couches minces d'oxyde métallique très conforme, uniforme et de haute qualité. Des films d'oxyde de zinc dopés à l'aluminium (ZnO:Al) ont été fabriqués et optimisés avec la SALD. Le mécanisme de transport des porteurs libres limité par les joints de grains dans ZnO fortement dopé a été identifié comme étant un phénomène de tunneling quantique plutôt que d'émission thermoionique, grâce à un nouveau modèle physique basé sur la méthode d'« airy function transfer matrix » (AFTMM). Des matériaux transparents conducteurs stables et flexibles basés sur des nanofils argent/cuivre (AgNWs/CuNWs) avec un revêtement de quelques dizaines de nanomètres du ZnO, Al₂O₃ ou ZnO:Al ont été également fabriqués et étudiés dans le cadre de cette thèse, montrant la possibilité de fabriquer des TCM très performants mais à bas coût par des approches chimiques telles que la SALD.

Ces travaux ont déjà donné lieu à 16 publications et à un brevet déposé en 2019. Son activité actuelle reste liée au développement des nanomatériaux par des techniques de fabrication bas coût et innovantes pour des applications dans la conversion et le stockage de l'énergie, les capteurs de gaz, le revêtement et la fonctionnalisation de surface et les matériaux biomédicaux.

Enseignement-Formation

Appel à candidatures

Le prix de la division permet de reconnaître et de valoriser de manière exceptionnelle l'investissement pédagogique d'un enseignant ou d'une équipe pédagogique. Il récompense des travaux et/ou un engagement reconnu en matière d'enseignement et/ou de formation en lien avec la chimie.

Les candidats doivent être membres de la SCF. Les candidatures peuvent être faites à titre individuel ou par une équipe pédagogique et doivent être accompagnées d'une description argumentée des activités d'enseignement, des responsabilités dans le domaine de l'enseignement et d'une réflexion sur les pratiques pédagogiques mises en place.

Date limite d'envoi des candidatures : 15 novembre 2019.

• www.societechimiquedefrance.fr/Prix-de-la-DEF-Appel-a-candidature-DL-15-novembre.html

Subdivision Électrochimie

Prix Jeune chercheur

Les prix ont été remis lors des Journées d'électrochimie 2019 qui se sont tenues à Toulouse en juillet dernier.

• Yann Leroux



Après un DEA d'Électrochimie de l'Université Pierre et Marie Curie, Yann Leroux a effectué sa thèse au Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et DYnamique des Systèmes (ITODYS – UMR 7086) de l'Université Paris Diderot, sous la direction de Jean-Christophe Lacroix. Ses travaux de recherche portaient alors sur la réalisation de dispositifs plasmoniques actifs et de contacts atomiques par voie électrochimie. Il a effectué ensuite un stage postdoctoral dans le groupe de Marcel Mayor à l'Université de Basel (Suisse) sur la synthèse d'oligo(phénylène éthynylène) et l'utilisation

du couplage de Sonogashira comme méthode de modification de surfaces. En 2009, il est recruté comme chargé de recherche au CNRS au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR – UMR 6226) où il rejoint le Laboratoire Matière Condensée et Systèmes Électroactifs (MaCSE).

Ses travaux actuels sont centrés sur la modification de surfaces, utilisant principalement la réduction de sels d'aryles diazonium, et le développement de la microscopie électrochimique SECM (« scanning electrochemical microscopy »).

• Ivan T. Lucas



Ivan Lucas a obtenu en 2007 un doctorat de chimie-physique et chimie analytique à Sorbonne Université (UPMC) sous la direction de Pierre Turq au Laboratoire PHENIX (Li2C). Ses travaux autour de l'électrochimie et l'électrocinétique de nanocolloïdes (ferrofluides à base de maghémite) visaient à comprendre le rôle des interactions de double couche sur le transport des colloïdes chargés vers l'électrode et la transformation électrochimique de nanoobjets constitués de plus de 10 000 atomes. Puis il a rejoint (2008-2012) le groupe de Robert Kostecki au Berkeley National Lab (LBNL, Californie) afin de travailler sur les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie. Il a notamment développé les analyses par spectroscopies et microscopies en champ proche appliquées à l'étude des propriétés interfaciales et de transport au sein de matériaux d'électrodes en fonctionnement.

Nommé maître de conférences en 2012 au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, Sorbonne Université), il obtient en 2013 un financement européen « Carrier Integration Grant », soutient son habilitation à diriger les recherches (2018), dirige depuis trois thèses et travaille en collaboration avec de nombreux partenaires académiques et industriels (SAFT, Renault, Horiba).

Ses activités de recherche s'articulent autour de la caractérisation des interfaces électrochimiques, l'étude des mécanismes électrochimiques et du comportement en fonctionnement de matériaux électroactifs (films moléculaires, nanoparticules, matériaux nanostructurés). Il développe pour cela et en condition *in situ/operando* des méthodes originales présentant une sensibilité, une résolution spatiale voire temporelle adaptée à l'étude des interfaces électrochimiques et à la caractérisation des nanomatériaux fonctionnels sous polarisation. Parmi ces techniques, on peut citer les spectroscopies Raman exaltées, techniques émergentes qui utilisent des nanoamplificateurs plasmoniques en or

ou argent (pointe AFM/STM métallique pour le « TERS » et nanoparticule à structure cœur/coquille pour le « SHINERS ») permettant de sonder la composition des interfaces électrochimiques à l'échelle nanométrique. Si les progrès autour des mesures TERS ont explosé ces dernières années, leur implémentation en condition électrochimique représente un défi important qui a pu être relevé dernièrement au LISE, ouvrant ainsi la voie de la caractérisation des nanomatériaux en fonctionnement. Initialement dédiés à l'étude de films moléculaires électroactifs, les travaux d'Ivan Lucas les plus récents portent sur l'étude de matériaux pour le stockage de l'énergie (analyse des interfaces électrode/électrolyte dans les batteries au lithium : « SEI et CEI ») et s'orientent à présent également vers l'électrocatalyse.

Manifestations

20 novembre 2019

L'histoire des alcaloïdes

Paris

Cette journée, commune au groupe d'Histoire de la chimie et à la Société d'histoire de la pharmacie, permettra de brosser un cadre général sur l'ensemble des alcaloïdes sans s'appesantir spécifiquement sur la quinine. Car en 2020, la Société d'histoire de la pharmacie célébrera spécifiquement le bicentenaire de la découverte de la quinine, avec deux journées d'étude accompagnées d'expositions prévues l'une au Val de Grâce (12 mai), l'autre à la Faculté de pharmacie (26 juin).

• danielle.fauque@u-psud.fr

25-29 novembre 2019

48^e Congrès annuel du GFP

Mulhouse

La réunion annuelle du Groupe français des polymères aura cette année une dimension internationale et réunira universitaires et industriels sur tous les domaines liés aux polymères (synthèse, caractérisation, propriétés, mise en œuvre, applications), autour de cinq grandes thématiques : Polymer interfaces and (nano)composites ; Macromolecular and supramolecular engineering ; Polymers and sustainable development ; Polymer materials: from structure to properties ; et Polymers and light (qui devrait en particulier intéresser la communauté des photochimistes).

• www.gfp.asso.fr

l'actualité chimique
Découverte

Découvrez le nouvel article de l'AC Découverte sur l'encens et les parfums !

lactualitechimique.org

Rubrique AC Découverte pour les lycéens, étudiants et enseignants

28 novembre 2019

Journée de l'interdivision Énergie

Amiens

En partenariat avec l'industrie et les organismes de recherche, cette journée contribuera au nécessaire rapprochement entre la recherche scientifique, la recherche technologique et le développement industriel. Elle sera introduite par deux personnalités de renom, un scientifique et un industriel, et sera l'occasion de remettre leurs prix aux lauréats de l'interdivision.

• stanislas.pommeret@societechimiquedefrance.fr

28 novembre 2019

Le numérique pour la chimie analytique

Paris

Cette journée, organisée dans le cadre de l'action « Convergence » de l'Institut de chimie (INC-CNRS), en partenariat avec la SCF (subdivision Chimie analytique et division Enseignement-Formation), l'AFSEP, la SFSM et le Groupe français de chimiométrie, abordera les thématiques suivantes : La chimiométrie dans la chimie analytique de demain ; Interface numérique : format des données ; Structuration et traitement des données ; Formation et plateformes logicielles.

Inscription gratuite obligatoire avant le 15 novembre*.

* nicole.jaffrezic@isa-lyon.fr

23-24 janvier 2020

JCC 2020

Journées de chimie de coordination

Marseille

Le programme de ces journées, organisées par la division Chimie de coordination, comprendra une vingtaine de communications orales, une session posters et six conférences plénières : Talal Mallah (Université Paris-Sud, prix Chercheur confirmé), Matteo Mauro (Université de Strasbourg, prix Jeune chercheur), Audrey Auffrant (École polytechnique), Murielle Chavarot-Kerlidou (Université Grenoble Alpes), Vincent Robert (Université de Strasbourg) et Christelle Hureau (Université de Toulouse).

• <http://frenchbic.cnrs.fr/JCC2020>

SCF21

Le prochain congrès de la SCF

28-30 juin 2021

Cité des congrès de Nantes

« Save the date! »

Témoignages de chimistes : la série continue !



Robin Pouyet, Arnaud Haudrechy et Jean-Hugues Renault (membre du Bureau du groupe Chimie durable de la SCF) sont chimistes à l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA). Ils nous décrivent leurs recherches : valorisation de ressources végétales pour la synthèse de nouvelles molécules, nouveaux matériaux biosourcés, études des mélanges et de leurs propriétés, chimie dans le végétal, etc.

• <https://youtu.be/VGFpl4TLOQA>



Lauréate de la bourse L'Oréal-Unesco Pour les Femmes et la Science 2018, **Caroline Rossi-Gendron** est agrégée de physique-chimie et a réalisé une thèse de doctorat puis un postdoctorat à l'ENS. Elle nous raconte comment l'expérience de la recherche nourrit l'enseignement et l'aide à transmettre la chimie de manière concrète aux jeunes ainsi qu'au grand public.

• <https://youtu.be/R9wwDKgk0Q4>



Freddy Minc, professeur de chimie au lycée Galilée de Gennevilliers (92), anime un « atelier jeunes talents » au sein de l'établissement : un espace de création musicale pour ses étudiants.

En 2019, « Année de la chimie, de l'école à l'université » en France et « Année internationale du tableau périodique de Mendeleïev », il a également mené des projets de peinture et de danse avec eux.

• <https://youtu.be/emXby07UGAI>

Retrouvez l'ensemble des vidéos :
www.societechimiquedefrance.fr/Temoignages-de-chimistes.html

Le filet « chiral » d'eau dans des canaux transmembranaires : un procédé de dessalement !

La pénurie d'eau et les problèmes liés au manque d'eau potable sont bien connus comme une priorité de premier ordre [1]. Les mers et les océans, qui représentent 97,5 % de la quantité totale d'eau du globe, sont de loin la source la plus abondante [2]. Aujourd'hui, environ cent millions de m³ d'eau dessalée sont produits chaque jour, et cette production augmente chaque année de plus de 10 %. Produire de l'eau potable à partir de l'eau de mer est devenue une priorité. Plusieurs technologies de pointe ont été explorées : les procédés thermiques ou les procédés membranaires – osmose inverse (RO), électrolyse (ED), distillation membranaire (MD) et osmose directe (FO), le procédé RO étant le plus employé pour le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres [3]. Ces procédés sont très énergivores et les coûts du dessalement sont considérablement plus élevés que ceux liés à l'utilisation des eaux de surface ou souterraines. Augmenter l'efficacité du dessalement dans les années à venir est possible en modifiant les conditions du procédé de production ou en améliorant les membranes.

Procédés de dessalement de l'eau de mer

Le dessalement par RO, qui utilise des membranes composites, a beaucoup évolué au fil des années, permettant de réduire considérablement les coûts. L'osmose inverse en circuit fermé permettra bientôt de fonctionner à des régimes de récupération élevés, mais avec des exigences énergétiques effectives probablement plus grandes. Dans tous les cas, une augmentation de la perméabilité induit toujours une baisse de la sélectivité sans que les deux performances soient simultanément améliorées par rapport à celles des membranes RO traditionnelles. Il a été récemment souligné que la sélectivité compte autant, sinon plus, que la perméabilité [4]. Il faut donc innover dans le domaine des membranes.

Plus d'un demi-siècle s'est écoulé depuis la conception de la première membrane en polyamide (PA) en couche mince (« thin film composite », TFC) pour osmose inverse [5]. De nouveaux matériaux ont été mis au point par la suite pour accroître la productivité accrue dans le dessalement, conduisant à des champs de recherche émergents comme par exemple les membranes nanocomposites (« thin film nanocomposites », TFN) qui englobent des nanoparticules de zéolites et présentent une perméabilité améliorée (2-3,5 LMH/bar, LMH = L m² h⁻¹), mais en même temps des sélectivités réduites avec un taux de réjection* du chlorure de sodium (NaCl) diminué à 95-97 % [6]. L'objectif de la membrane du futur est d'augmenter synergiquement la perméabilité à l'eau de trois à cinq fois par rapport aux meilleures membranes RO traditionnelles (1 LMH/bar), tout en assurant un taux de réjection de NaCl supérieur à 99 %.

Membranes bio-assistées et aquaporines

Dans notre société actuelle, les technologies inspirées par la nature sont nombreuses. Au sein des organismes vivants, les processus physiologiques sont régis en partie par les transferts d'ions et de molécules de part et d'autre de la membrane cellulaire, la membrane la plus efficace par excellence. Les membranes cellulaires contiennent des canaux protéiques, dédiés spécifiquement à ces échanges. À titre d'exemple, s'inspirer des canaux protéiques biologiques, les transporteurs les plus parfaits dans notre monde, devient très important pour la conception future de nouveaux systèmes artificiels, permettant un transfert optimal à travers la membrane.

Le transport de l'eau à travers la membrane cellulaire se produit spécifiquement le long des aquaporines (AQP), des protéines

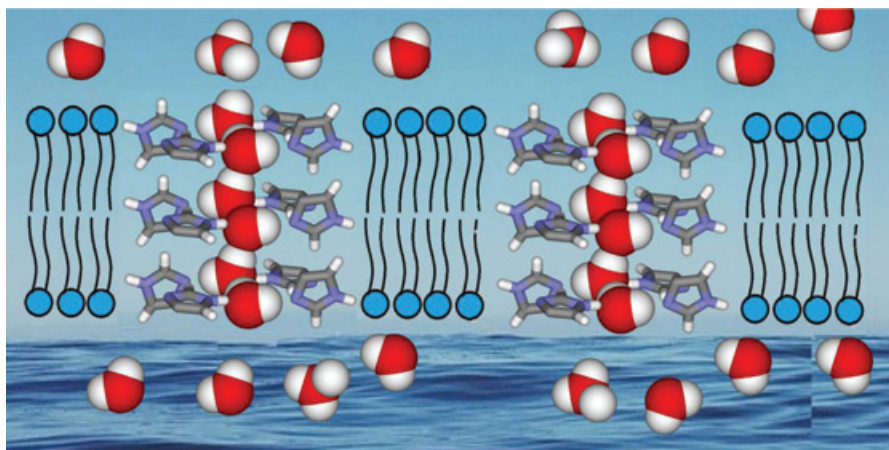
membranaires connues pour leur haute perméabilité à l'eau osmotique et leur rejet parfait des ions. Ces travaux, qui ont valu le prix Nobel à Peter Agre en 2003 [7], ont inspiré l'incorporation d'aquaporine dans des membranes RO destinées au dessalement. Une première tentative de production d'une membrane polymère incorporant de l'aquaporine a été réalisée. Par rapport aux productivités de la membrane RO classique (1 µm/s/bar) et de la membrane support polymère sans AQP (2 µm/s/bar), la membrane polymère avec AQP affichait une productivité de 167 µm/s/bar [8a]. Par contre, cette amélioration de la perméabilité d'environ deux ordres de grandeur ne conduit pas forcément à une diminution de la consommation d'énergie par le même facteur. Dans une deuxième étape, visant à obtenir des membranes en AQP à haute stabilité et performances élevées, une stratégie différente a été appliquée *via* l'utilisation d'une approche à matrice mixte de trois composants principaux : AQP, liposomes dans lesquels les AQP sont incorporées à des fins de protection, et un support en polyamide (PA) englobant les liposomes [8b]. Les membranes hybrides PA-AQP se sont révélées plus perméables (4 LMH/bar), mais avec une sélectivité diminuée (réjection de 97 % en NaCl) [8c]. Cependant, les applications à grande échelle de tels systèmes souffrent toujours des coûts élevés de production des AQP, de la faible stabilité des AQP incorporés dans des membranes artificielles et des contraintes de fabrication des conditions de fonctionnement de la membrane et du dessalement [8d].

Membranes biomimétiques et canaux artificiels d'eau

Après avoir approfondi leurs recherches sur les AQP englobées dans des membranes bio-assistées (le transport à travers des membranes est assisté par des produits naturels), les scientifiques se sont intéressés au fonctionnement des machines biologiques dans l'espoir de reproduire leurs fonctions. Un moyen possible d'améliorer les performances consiste à remplacer le matériel biologique, les AQP, par des canaux synthétiques performants et à les incorporer dans des membranes biomimétiques (le transport à travers les membranes est effectué par des canaux d'inspiration biologique), c'est-à-dire en s'inspirant des modèles biologiques, apprendre le fonctionnement du vivant (AQP) afin d'améliorer les membranes RO traditionnelles pour le dessalement [9a]. Dans ce contexte, de nombreuses membranes artificielles ont permis de réguler la conduction d'ions à travers des canaux ioniques spécialement dédiés à cette fonction. En revanche, très peu d'exemples de membranes synthétiques sont parvenus à mimer les canaux d'eau naturels d'aquaporine, dont le rôle est d'assurer le transport sélectif de l'eau. Avec l'ambition de mettre au point des technologies de rupture appliquées à la filtration et la purification de l'eau, les chercheurs ont développé des membranes dotées de canaux artificiels en s'inspirant des protéines constituant les pores des membranes biologiques : les aquaporines.

Les canaux artificiels d'eau (« artificial water channels », AWC) ont été proposés comme alternatives aux AQP pour la première fois par notre groupe [9b] et leur intérêt s'est considérablement accru durant les huit dernières années [9c]. Les recherches sur les AWC se sont axées sur la conception de nouveaux canaux offrant des performances améliorées de transport de l'eau et de réjection de sels. Ils sont composés d'un canal central pour le passage sélectif de l'eau et d'une coque hydrophobe pour l'insertion dans les membranes.

Il existe deux types de canaux artificiels d'eau : des canaux moléculaires, entité unique pouvant couvrir la longueur de la membrane,



Les canaux constitués des quartets d'imidazole (I_4) permettent l'alignement des molécules d'eau dans des tubes chiraux de molécules d'eau insérés dans des membranes bicouches lipidiques, pour créer des canaux artificiels d'eau (AWC).

somme de deux, quand ceci coïncide avec la fréquence de résonance de l'échantillon. Cela permet d'identifier des bandes de vibration orientées pour les groupes O-H des fils de molécules d'eau qui, du fait de leur ordre dipolaire, sont fortement amplifiées pour les échantillons contenant de l'eau chirale. Plus fascinant encore, le « spin d'hydratation » se manifeste à travers des vibrations des liaisons O-H qui suivent une direction préférentielle le long des fils d'eau chiraux. Le tour de force pour cette expérience était d'identifier de l'eau chirale orientée dans les canaux artificiels insérés dans des membranes lipidiques sous conditions physiologiques très proches de celles observées avec les canaux naturels.

Vers des membranes hautement sélectives pour le dessalement

et des canaux supramoléculaires, auto-assemblés à partir de plusieurs briques moléculaires.

Dans la deuxième catégorie, les alkyluréido-imidazoles forment, par auto-assemblage de canaux d'imidazole-quartet (I-quartet), un canal d'eau constitué d'un empilement tubulaire de quartets (I_4) de molécules d'imidazole, stabilisés mutuellement par des molécules d'eau (voir figure) [9d]. Les I-quartets présentant des structures similaires aux AQP, avec une taille de pores d'environ 2,6 Å, sont capables de transporter $\sim 1,5 \times 10^6$ molécules d'eau/s/canal à travers la membrane bicouche, soit deux ordres de grandeur de moins par rapport aux AQP (10^8 molécules d'eau/s/canal). Mais le plus important est qu'ils rejettent tous les ions [9e]. Cette sélectivité par exclusion d'ions est extrêmement importante pour la construction des membranes AWC à haute sélectivité. Elle est basée sur des raisons stériques dimensionnelles dans les pores dans le canal d'AQP, alors que les effets hydrodynamiques semblent moins importants.

Dans ces canaux se forment des fils d'eau moléculaires, enchainements de molécules d'eau orientées et liées entre elles par liaison hydrogène entre canaux-eau et eau-eau. Notre équipe a montré que la réjection d'ions est étroitement lié à l'arrangement des molécules d'eau, et plus particulièrement à leur polarisation. Ainsi, une propriété de dissymétrie comme la chiralité peut engendrer des arrangements dipolaires asymétriques de clusters d'eau. Les expérimentations menées en laboratoire, étayées par les calculs de dynamique moléculaire, ont montré que les clusters chiraux présentent des propriétés de transfert supérieures à leurs congénères achiraux, où l'eau montre un agencement moléculaire aléatoire. En d'autres termes, la chiralité de filets de molécules d'eau engendre une plus grande mobilité dans les nanocanaux, favorisant ainsi le transport de l'eau avec un apport énergétique extérieur réduit.

Ces clusters supramoléculaires d'eau avaient déjà pu être observés dans des structures à l'état solide de composés naturels ou artificiels, mais sont difficilement observables quand les canaux sont disposés dans la membrane, où les molécules d'eau sont très mobiles. Identifier de l'eau chirale dans les canaux artificiels de ces membranes lipidiques, dans des conditions physiologiques proches des pores naturels, était un tour de force. Nous avons pu observer que dans l'espace très restreint de ces canaux traversant la membrane, les molécules d'eau s'organisent de façon très régulière, en filet moléculaire orienté appelé « eau chirale » [9f]. Nous avons utilisé une technique spectroscopique innovante, la SFG (« sum-frequency generation »), qui consiste à utiliser deux « photons incidents » avec des longueurs d'ondes en lumière visible et infrarouge qui interagissent avec l'échantillon pour émettre un « photon résultant » qui est la

Ces quartets d'imidazole semblent donc être des canaux d'eau synthétiques prometteurs pour le transport sélectif d'eau très pure, sans ions, comme dans les aquaporines, les canaux d'eau naturels. Cette découverte ouvre un vaste champ d'applications pour la filtration et la purification de l'eau.

On pourrait par exemple envisager leur utilisation pour la production d'eau ultra pure, nécessaire pour la fabrication des vaccins ou des composants en microélectronique, mais aussi en dessalement de l'eau saumâtre ou de l'eau de mer. Actuellement, les chercheurs développent des membranes d'osmose inverse, couramment utilisées pour désaliniser l'eau de mer, obtenant déjà des résultats très prometteurs en termes d'amélioration de la perméabilité et de la sélectivité, les deux critères incontournables de la filtration. À l'heure actuelle, aucune membrane biomimétique, quelle que soit sa nature, ne satisfait les exigences drastiques des procédés de dessalement par RO. Bien que des études sur les membranes biomimétiques soient publiées dans la littérature, il subsiste encore des verrous technologiques à lever. Des membranes d'osmose inverse, couramment utilisées pour le dessalement d'eau de mer, sont maintenant en cours de développement au laboratoire à base de ces canaux d'eau artificiels. Cela se traduit en particulier au niveau de l'augmentation synergétique de la perméabilité de l'eau (4-5 LMH/bar) ainsi qu'au niveau sélectivité/réjection des NaCl (< 99,5 %) et de leur stabilité à long terme. Des résultats extrêmement prometteurs ont déjà été obtenus (amélioration de la perméabilité et de la sélectivité). Très bientôt, des membranes bio-inspirées permettront de convertir de l'eau de mer en eau potable grâce à l'incorporation d'AWC : une nouveauté importante dans le domaine [10].

* Réjection : quantité de sels retenue par la membrane, souvent exprimée en %.

- [1] Eliasson J., *Nature*, **2015**, 517, p. 6.
- [2] Schewe J. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2014**, 111, p. 3245.
- [3] Imbrogno J., Belfort G., *Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **2016**, 7, p. 1.
- [4] Park H.B. et al., *Science*, **2017**, 356, eaab0530.
- [5] Cadotte J.E., *Interfacially synthesized reverse osmosis membrane*, brevet US4277344A, **1981**.
- [6] Pendergast M.T.M. et al., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, p. 1946.
- [7] Agre P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 4278.
- [8] a) Kumar M. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2007**, 104, p. 20719 ; b) Zhao Y. et al., *J. Membrane Sci.*, **2012**, 423-424, p. 422 ; c) Qi S. et al., *J. Membrane Sci.*, **2016**, 508, p. 94 ; d) Tang Y. et al., *Desalination*, **2013**, 308, p. 34.
- [9] a) Barboiu M., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, p. 2814 ; b) Barboiu M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 11674 ; c) Barboiu M., *Chem. Commun.*, **2016**, 52, p. 5657 ; d) Le Duc Y. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, p. 11366 ; e) Licsandru E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 5403 ; f) Kocsis I. et al., *Science Adv.*, **2018**, 4, eaao5603.
- [10] Artificial water channels, *Faraday Discuss.*, **2018**, vol. 209.

Cette fiche a été réalisée par **Mihail BARBOIU**, directeur de recherche au CNRS (Institut Européen des Membranes, mihail-dumitru.barboiu@umontpellier.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Propriétés et utilisation des fluides supercritiques en milieux industriels

Application aux parfums

Depuis plusieurs années, la demande de produits naturels de la part des consommateurs croît et afin d'y répondre au mieux, les industriels déploient les outils technologiques à leur disposition pour préserver la qualité et les caractéristiques originelles de la matrice végétale. Toutefois, les acteurs majeurs de la parfumerie et des matières premières associées sont confrontés de nombreux obstacles tels que la nouvelle réglementation sur les allergènes (SCCS), l'interdiction de certaines matières premières, les pesticides... Dans ce contexte, l'utilisation des fluides supercritiques pour l'extraction et la caractérisation de ces extraits se positionne comme un outil complémentaire aux technologies actuelles.

À travers ses douze principes, la chimie verte définit les précautions nécessaires pour la protection de l'homme et de l'environnement en se basant, en particulier, sur les technologies d'extraction dites « vertes », l'utilisation d'extraits naturels et de solvants respectueux de l'environnement [1]. Dans la continuité de cette philosophie s'inscrit également l'éco-extraction et ses six principes : favoriser l'innovation par la sélection variétale et l'utilisation de ressources végétales renouvelables, utiliser des solvants alternatifs, réduire la consommation énergétique par l'assistance de technologies innovantes et favoriser la récupération d'énergie, favoriser la création de co-produits au lieu de déchets pour intégrer la voie de la bio- ou agro-raffinerie, réduire les opérations unitaires grâce à l'innovation technologique et favoriser les procédés sûrs, robustes et contrôlés, privilégier un produit non dénaturé, biodégradable et sans contaminants. Les fluides supercritiques s'inscrivent naturellement dans cette démarche.

Qu'est-ce qu'un fluide supercritique ?

La physique définit que tout corps pur se trouve à l'état liquide, solide ou gazeux, en fonction de trois paramètres thermodynamiques (pression, température et volume). Un fluide supercritique est un fluide porté à une pression (P_C) et une température (T_C) au-delà de celles de son point critique. Il présente des propriétés physico-chimiques proches de celles des gaz ou des liquides (voir *tableau*).

Caractéristiques thermodynamiques des gaz, liquides et fluides supercritiques de différents corps purs.

État du fluide	Densité (g/cm ³)	Diffusivité (cm ² /s)	Viscosité (g/cm/s)
Gaz $P = 1,01325 \text{ bar}$, $T = 288,15\text{-}303,15 \text{ K}$	$(0,6\text{-}2,0) \times 10^{-3}$	0,1-0,4	$(0,6\text{-}2,0) \times 10^{-4}$
Liquide $P = 1,01325 \text{ bar}$, $T = 288,15\text{-}303,15 \text{ K}$	0,6-1,6	$(0,2\text{-}2,0) \times 10^{-5}$	$(0,2\text{-}3,0) \times 10^{-2}$
Fluide supercritique $P = P_C$; $T \sim T_C$	0,2-0,5	$0,7 \times 10^{-3}$	$(1\text{-}3) \times 10^{-4}$
Fluide supercritique $P = 4 P_C$; $T \sim T_C$	0,4-0,9	$0,2 \times 10^{-3}$	$(3\text{-}9) \times 10^{-4}$

Les densités sont proches des valeurs pour un liquide, et de manière générale, en augmentant la pression à température constante, on va augmenter la densité du fluide et son pouvoir solvant par la même occasion. Les diffusivités des fluides supercritiques sont généralement d'un à deux ordres de grandeur supérieures à celles des liquides, conduisant à des propriétés de transfert de masse intéressantes. De plus, une viscosité proche de celle du gaz permet aux fluides supercritiques de pénétrer facilement dans un matériau à matrice microporeuse pour extraire les composés désirés. La combinaison synergique de grandes densité et diffusivité, de faibles viscosités permet aux fluides supercritiques d'avoir des capacités d'extraction intéressantes.

L'extraction en fluide supercritique

L'extraction en fluide supercritique (SFE) permet de contrôler précisément l'extraction spécifique de familles de composés dans une matrice

complexe grâce à un contrôle précis de plusieurs paramètres clés tels que la température, la pression, le débit et le temps d'extraction.

Parmi les corps purs déjà décrits en SFE (butane, propane, eau...), le dioxyde de carbone présente de nombreux avantages comme solvant d'extraction : il est totalement inerte chimiquement, naturellement abondant et avec peu d'impact sur l'environnement, faiblement toxique, peu coûteux et potentiellement recyclable. Ses température et pression critiques ($T_C = 304,15 \text{ K}$, $P_C = 74 \text{ bar}$) permettent de conserver l'intégrité chimique des molécules thermosensibles traitées.

Le principe de l'extraction SFE utilisant le CO₂ supercritique (SC) repose sur la variation de son pouvoir de solvation en fonction des conditions opératoires (température et pression), permettant l'extraction des molécules de manière sélective selon leur nature chimique. Apolaire, le CO₂ est un excellent solvant des molécules apolaires ou moyennement polaires dans les conditions supercritiques. Si un co-solvant d'extraction (alcool par exemple pour limiter l'impact environnemental) est ajouté au CO₂ SC, ses capacités d'extraction peuvent être améliorées en termes de rendement et de cinétique d'extraction et permettent d'élargir la gamme de molécules extractibles. Ceci est facilité par le fait que le CO₂ SC est miscible avec la plupart des solvants organiques (méthanol, éthanol, acétonitrile...).

Les applications dans le domaine de la parfumerie

Les propriétés du CO₂ SC font de l'extraction par fluide supercritique une alternative écologiquement et économiquement viable par rapport aux procédés de distillation, extraction par solvant volatile, enflourage... Les plus grandes sociétés de matières premières de la parfumerie (Robertet, IFF, Firmenich, Mane...) proposent dans leur compendium une gamme d'extraits CO₂ SC avec l'intention de substituer l'utilisation de solvants organiques tels que l'hexane, ce type de solvant étant à la base de l'obtention des concrètes après une étape supplémentaire de purification à l'alcool absolu.

Une extraction directe de fleurs fraîches contenant une grande quantité d'eau (~ 85 % (p/p)) et une très faible quantité de parfum (~ 0,15 % (p/p)) n'est pas une méthode appropriée à l'échelle industrielle pour des raisons économiques et logistiques [2]. C'est pour cela qu'en 2013, la société Charabot a breveté une méthode utilisant le CO₂ SC pour des applications en parfumerie et cosmétique, concernant l'obtention d'un extrait parfumé de fleurs fraîches, de têtes florales et/ou de feuilles d'une plante humide [3]. Elle consiste à cueillir les fleurs, les cimes florales et/ou les feuilles de la plante et à les infuser dans au moins un bain comprenant un solvant alcoolique, à moins de 323,15 K, pour obtenir un mélange alcoolique. Ce mélange est ensuite filtré pour récupérer une infusion florale alcoolique. La méthode comprend également la réalisation d'une extraction supercritique en CO₂ de l'infusion florale alcoolique pour éliminer l'eau et des sucres extraits lors de la première étape, donnant ainsi un extrait plus limpide. Cet extrait parfumé présente alors un taux d'alcool d'au moins 75 %. Cette technologie innovante a permis de développer un extrait CO₂ de jasmin français qui répond aux besoins récents des clients de la parfumerie. De nouveaux extraits de fleurs avec des caractéristiques organoleptiques différentes des absolus traditionnels sont également possibles. La comparaison olfactive d'un extrait CO₂ et d'un extrait hexane à l'aide de descripteurs olfactifs est représentée sur la *figure 1*, avec la notion d'intensité de ces descripteurs notée sur une échelle de 0 à 5 [2].

Un certain nombre de parfums présentent ce type d'extrait dans leur composition : extrait de poivre rose pour *Pleasures* d'Estée Lauder (1998), de vétiver pour *Grey Vetiver* de Tom Ford (2009) et de petit grain bigaradier pour *Yuzu Man* de Caron (2011). En 2019, *Blauer UN1T3D USA Man* de Bauer utilise un extrait de cardamome produit par la société Mane au sein de sa gamme Jungle Essence™.

Les appareils modernes à l'échelle laboratoire permettent de travailler à des pressions pouvant atteindre 1 000 bar pour des cellules d'extraction de 25 à 100 mL (voir *figure 2* en *annexe**). À l'échelle pilote, la pression

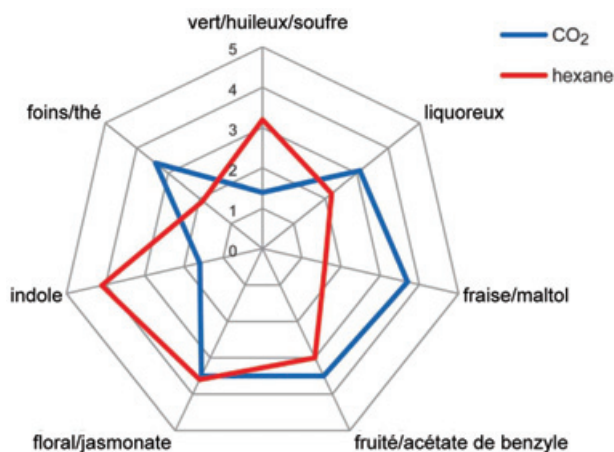


Figure 1 - Olfactogramme de *Jasminum grandiflorum* indien extrait par CO₂ SC versus processus traditionnel.

maximale est d'environ 700 à 800 bar pour des cellules jusqu'à 10 L. Finalement, à l'échelle industrielle, la pression reste limitée à 300-400 bar, mais avec des extracteurs multi-cellules pouvant atteindre 4 000 L et plus. Ces pressions influent sur le pouvoir de solvation du CO₂ SC, cela laisse envisager l'accès à de nouveaux extraits avec des caractéristiques organoleptiques différentes de celles des extraits actuels.

CO₂ supercritique et chimie analytique

Les propriétés du CO₂ SC peuvent aussi être mises à profit pour le développement de méthodes chromatographiques. La chromatographie en fluide supercritique (SFC) s'apparente à une chromatographie en phase normale qui utilise le CO₂ SC comme phase mobile. La polarité du CO₂ SC est modulée par l'ajout de quantité croissante de co-solvant polaire (alcool le plus souvent). Elle est utilisée pour l'analyse et la purification de molécules de bas poids moléculaire (typiquement < 500 Da), ainsi que des molécules thermolabiles. Les principes sont similaires mais non identiques à ceux de la chromatographie liquide haute performance (HPLC), avec une différence majeure : le système doit rester pressurisé, même en sortie de colonne afin de conserver le solvant supercritique ou subcritique. La faible viscosité et la haute diffusivité du CO₂ SC induisent moins de pression en tête de colonne et une élution des composés en des temps plus courts qu'en HPLC. Ce temps peut être réduit de moitié (voir plus), comme illustré par la comparaison sur une analyse de stéroïdes en UHPLC et SFC [4]. Il peut être utilisé en chromatographie chirale et achirale, à l'échelle analytique ou préparative.

La chromatographie achirale offre de nombreuses applications en parfumerie. En effet, les parfums sont des mélanges complexes contenant de nombreux ingrédients (huiles essentielles, absolus, filtres UV...) de nature chimique variée et couvrant une large gamme de polarité. Classiquement, les analyses de ces produits sont réalisées en HPLC avec des solvants organiques et des additifs ou en chromatographie gazeuse (GC) avec de l'hélium, de l'azote ou de l'hydrogène, analyses qui peuvent être remplacées avantageusement par des méthodes SFC.

Une étude portant sur l'analyse d'absolus [5] a permis de mettre en évidence la SFC comme technologie complémentaire à la GC classiquement utilisée dans ce secteur industriel. Les absolus sont des mélanges complexes quasiment à part égale de composés volatils et non volatils. La première fraction est parfaitement définie et connue, alors que la partie non volatile est encore souvent ignorée. La méthode développée a permis d'obtenir en une seule injection des informations sur les composés volatils (ex. jasmane dans l'absolu de jasmin), mais également les acides gras présents sans dérivatisation préalable ou bien les triterpènes tels que le squalène. La SFC couplée à la spectrométrie de masse et à l'utilisation d'analyses statistiques telles que l'analyse en composantes principales (ACP) permet d'obtenir également des informations sur la provenance de ces extraits (origine géographique, période de récolte, méthode d'extraction...).

La publication en 2012 par le Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) proposant une nouvelle liste d'allergènes pour les cosmétiques [6], faisant passer la liste actuelle de 26 allergènes à environ 60, a été à

l'origine de la réflexion sur la pertinence de l'utilisation de la SFC à ISIPCA afin d'analyser et/ou de doser l'ensemble de ces composés. Des essais préliminaires ont permis de montrer que la séparation de tels composés avec une colonne de silice et un gradient CO₂/acétonitrile était envisageable avec une détection en UV. Les co-élutions de certains composés peuvent être résolues grâce à un analyseur plus spécifique comme un spectromètre de masse (voir figure 3 en annexe*).

Une analyse sur matrice complexe (shampooing commercial) après extraction liquide/liquide a permis de démontrer la présence de trois allergènes en accord avec l'étiquetage INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients).

Au-delà d'analyses qualitatives, le couplage SFC-UV ou SFC-MS permet d'obtenir des informations quantitatives après détermination des réponses pour chaque composé. En effet, les dosages de composants majoritaires d'huiles essentielles telles que l'eucalyptol dans une huile essentielle d'eucalyptus ou bien l'eugénol dans des huiles essentielles de giroflier feuilles ou clou ont été réalisés avec succès en utilisant une colonne à base de carbone graphitique poreux et un gradient de CO₂/acétonitrile en utilisant une détection UV. Les résultats sont tout à fait acceptables d'un point de vue analytique avec un coefficient de variation (CV) de répétabilité de 0,86 % (pour 5 injections le même jour dans les mêmes conditions) et un CV de reproductibilité de 1,11 % (5 injections à des jours différents). Pour la gamme d'étalonnage de l'eucalyptol, la droite de régression linéaire a un excellent coefficient de détermination R² de 0,9999. La limite de détection LOD est de 12 ppm et la limite de quantification LOQ est de 40 ppm. L'analyse d'un échantillon d'huile d'eucalyptus réalisée en triplicata présente un CV de 0,43 %. La même méthode utilisée pour l'eugénol donne un CV de répétabilité de 0,74 % (5 injections le même jour dans les mêmes conditions) et un CV de reproductibilité de 0,66 % (5 injections à des jours différents). Pour la gamme d'étalonnage de l'eucalyptol, la droite de régression linéaire a un excellent R² de 0,9998 ; LOD est de 3 ppm et LOQ de 11 ppm. L'analyse d'un échantillon d'huile réalisée en triplicata présente un CV de 0,83 % pour celle extraite du clou et de 0,43 % pour celle extraite de la feuille. Les résultats obtenus en termes de teneur en eugénol sont tout à fait en accord avec les normes AFNOR de ces deux huiles [7]. Les temps d'analyses étaient de 15 min lors des premières expériences mais ont pu être optimisées à moins de 2 min pour ces huiles peu complexes.

Il apparaît que les fluides supercritiques, étudiés et utilisés en laboratoire depuis plus de cinquante ans, ont trouvé des applications industrielles dans divers domaines. Pour l'extraction SFE, des sociétés françaises telles que SFE Process ou Top Industrie développent de nouveaux outils capables notamment d'atteindre des pressions d'utilisation à l'échelle pilote de 600 à 700 bar, ouvrant de nouvelles perspectives d'utilisation dans le domaine des biocarburants issus de microalgues ou des huiles végétales. Pour la partie analytique (SFC), alors que l'industrie pharmaceutique est très avancée sur le sujet, d'autres domaines industriels sont encore peu utilisateurs. Cependant, des améliorations technologiques laissent entrevoir un avenir florissant dans ce domaine, grâce notamment à l'implication des constructeurs tels qu'Agilent, Waters ou Shimadzu qui offrent des appareils de plus en plus robustes. Le couplage en ligne SFE-SFC de Shimadzu simplifie la préparation d'échantillon et permet de travailler sur des échantillons de très faibles volumes comme une goutte de sang séché [8], d'améliorer les pressions de travail, ce qui permet des analyses de plus en plus rapides, et d'améliorer la robustesse des appareils donnant accès à la validation de méthodes analytiques par la Food and Drug Administration (FDA).

* Fichier pdf en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org, à la page liée à cet article.

[1] Ravichandran V., *J. Young Pharm.*, **2018**, *10*, p. 131.

[2] Lavoine-Hannequelle S., Périchet C., Schnaebelé N., Humbert M., *Chem. Biodivers.*, **2014**, *11*.

[3] Lavoine-Hannequelle S., US20130338241A1, **2013**.

[4] Grand-Guillaume Perrenoud A., Veuthey J.-L., Guillaume D., *J. Chromatogr. A*, **2012**, *1266*, p. 158.

[5] Santerre C., Vallet N., Touboul D., *J. Chromatogr. B*, **2018**, *1092*, p. 1.

[6] https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_102.pdf (consulté le 07/05/19).

[7] AFNOR, Huile essentielle de clous de giroflier [*Syzygium aromaticum* (L.) Merr. et Perry, syn. *Eugenia caryophyllus* (Sprengel) Bullock et S. Harrison], NF ISO 3142:1997, **1997**; *ibid.* Huile essentielle de feuille [...], NF ISO 3141:1997, **1997**.

[8] Matsubara A. et al., *J. Chromatogr. A*, **2014**, *969*, p. 199.

Cette fiche a été préparée par **Cyrille SANTERRE** (csanterre@isipca.fr)^{1,2}, **Nadine VALLET**¹ et **David TOUBOUL**² (¹ISIPCA, Institut Supérieur International du Parfum, de la Cosmétique et de l'Aromatique alimentaire, Versailles ; ²ICSN, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Gif-sur-Yvette).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre FOULON (jp foulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11.

Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*			Abonnement électronique seul*	
	France métropolitaine	DROM-COM / Zone 1**	Zone 2**	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 145 €	<input type="checkbox"/> 160 €	Particuliers	<input type="checkbox"/> 55 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 175 €	Lycées	<input type="checkbox"/> 70 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 245 €	<input type="checkbox"/> 260 €	Institutions	<input type="checkbox"/> 155 €

* Courriel obligatoire ** Zone 1 : Union européenne et Suisse ; Zone 2 : reste du monde.

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

Dernières parutions :

- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- 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 XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €



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

Dernières parutions :

- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- 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 €



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



36^{es} OLYMPIADES NATIONALES DE CHIMIE

CONCOURS PARLONS CHIMIE

Élèves de 1^{ère} et Terminale, mettez en œuvre une action de communication sur un sujet s'inscrivant dans les problématiques de la chimie actuelle. Venez à Paris soutenir votre projet devant un jury le 2 avril 2020.

**INSCRIPTION AVANT LE
15 DÉCEMBRE 2019**

WWW.OLYMPIADES-CHIMIE.FR