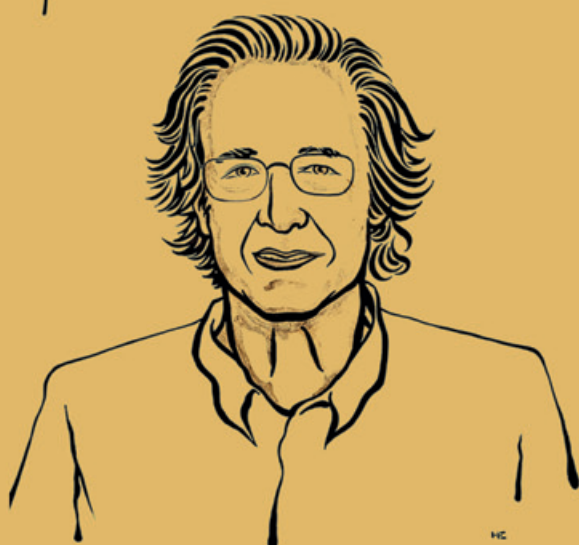


N° 489 - NOVEMBRE 2023

# **l'actualité chimique**

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



**DÉCOUVERTE  
ET INNOVATION**

**CHIMIE  
BIOSOURCÉE**

**LE TRAITÉ  
DE GRIGNARD**

WILEY-VCH

 Chemistry  
Europe

# European Chemical Societies Publishing



## Chemistry Europe

- An association of 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Representing over 75,000 chemists
- Publishing 20 high-quality journals

[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)



## l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr  
www.societechimiquedefrance.fr

**Directeur de la publication** : Stanislas Pommeret

**Partenariats** : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

### RÉDACTION

SCF, 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** : Roselyne Messal

### COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, K. Cariou, P. Colomban,  
K. Fajerweg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Gérard,  
E. Gras, N. Griffete, C. Houée-Levin, J. Lalande, F. Launay, J. Livage,  
E. Marceau, V. Marvaud, P. Moisy, C. Monneret, N. Moreau,  
J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, A.-V. Ruzette, S. Tencé, H. This,  
H. Toulhoat, P. Walter, S. Younes

Publication analysée ou indexée par :  
Chemical Abstracts, base de données PASCAL

### ABONNEMENT

SCF, Martine Maman  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 60/66  
abonnement@lactualitechimique.org

### FABRICATION

**MAQUETTE** : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com  
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com  
**IMPRESSION, ROUTAGE** : N. Fortin & ses fils imprimeurs  
94800 Villejuif, fortinprimerie@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 2023 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : novembre 2023

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite 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.



## La chimie au-devant de la scène

Le mois d'octobre est attendu par les scientifiques car certaines publications, ou annonces, peuvent en une journée modifier leur notoriété et le devenir de notre planète.

Avant tout et par leur retentissement international, il y a les prix Nobel. Cette année, deux scientifiques français ont été primés.

Les cocoricos ne s'arrêtent pas là puisque Jean-Marie Tarascon a reçu la prestigieuse Médaille Lavoisier décernée par la Société Chimique de France dans les salons du Collège de France, et un autre chimiste français, Clément Sanchez, a été mis au devant de la scène par l'« hybrid materials community » qui voit en lui « an artist ». Très accessible, il communique sa passion à qui l'écoute.

### Fructueux partenariat public-privé

Parmi les sujets proposés par des divisions de la SCF très différentes, nous retrouvons le rôle moteur des collaborations : la chimie biosourcée, la sonochimie pour la catalyse, la valorisation

de la biomasse végétale, la start-up BioseDev de Poitiers, et le « un point sur » consacré aux noces d'or de TTF et TCNQ.

### Tournoi et richesse de l'histoire

Le Tournoi français des chimistes est une superbe initiative visant à se former à la recherche et se confronter à la pluridisciplinarité. Cette attitude n'est pas courante et pourtant elle est utile, voire indispensable. Nous finissons par la rubrique « Histoire » qui, une fois encore, élucide le passé et décode l'avenir.

Ce numéro est un révélateur, mais surtout nous parions que vous allez l'aimer.

Bonne lecture !

**Patricia Pineau**  
Rédactrice en chef

<b>ÉDITORIAL</b>	<b>1</b>
La chimie au-devant de la scène, par <b>P. Pineau</b>	1
<b>CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE</b>	<b>3</b>
À propos de l'uvaricine, par <b>P. Avenas</b>	3
<b>À PROPOS DE</b>	<b>4</b>
L'imagination au pouvoir : Clément Sanchez and the hybrid materials community, par <b>G.J.A.A. Soler-Illia, M. Faustini</b> et <b>L.M. Liz-Marzán</b>	4
Découverte, innovation et action, par <b>J.-M. Tarascon</b>	7
Nobel de chimie : les boîtes quantiques témoignent de notre capacité à bâtir la matière à l'échelle atomique, par <b>A. Maynard</b>	9
Vous pouvez le dire en français... : le vocabulaire de la chimie et des matériaux, par <b>H. Arribart</b>	12
<b>RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT</b>	<b>15</b>
La recherche partenariale public-privé : un moteur d'innovation en chimie biosourcée, par <b>F. Jérôme</b>	15
Sonochemistry and sonocatalysis: Harnessing sound for enhanced catalytic-assisted reactions, par <b>P.N. Amaniampong</b>	21
<b>Principes et substances actifs</b>	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et actualités des substances actives phytopharmaceutiques, par <b>J. Fournier</b> et <b>J.-M. Paris</b>	26
<b>INDUSTRIE</b>	<b>29</b>
<b>Start-up</b>	
BioSeDev et la valorisation de la biomasse végétale, par <b>F. Boissou</b>	29
<b>ENSEIGNEMENT ET FORMATION</b>	<b>32</b>
Le Tournoi français des chimistes : une compétition pour se former par la recherche et se confronter à la pluridisciplinarité, par <b>J. Piard, B. Sécordel</b> et <b>A. Wustrow</b>	32
<b>HISTOIRE DE LA CHIMIE</b>	<b>39</b>
Les chimistes nancéiens et le <i>Traité</i> de Grignard, par <b>E. Jacques</b>	39
<b>EN BREF</b>	<b>44</b>
<b>AGENDA</b>	<b>51</b>
<b>ACTUALITÉS DE LA SCF</b>	<b>52</b>
<b>UN POINT SUR</b>	<b>55</b>
Fiche n° 109 : Les co-cristaux moléculaires conducteurs métalliques : à l'occasion des noces d'or de TTF et de TCNQ, par <b>M. Fourmigué</b>	55



**Couverture :**  
Portraits de prix Nobel (III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach).  
Conception graphique : magdesign.fr



## À propos de l'uvaricine

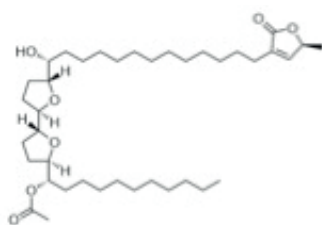
Pour une fois, on ne trouvera pas dans les dictionnaires usuels le nom de la molécule en titre du présent article. En effet, l'uvaricine a soulevé beaucoup d'espoir à la suite de la publication, en 1982, de ses propriétés antitumorales. Cependant, cette molécule n'a finalement pas été retenue dans la pharmacopée et son nom n'est pas apparu dans le langage courant. Elle présente cependant un intérêt documentaire, et son nom donne en outre l'occasion d'une digression étymologique sur des termes de chimie liés au raisin et au vin.

### Une molécule d'origine végétale

C'est une équipe de chimistes et de pharmaciens de l'Université d'Arizona qui a extrait d'un arbuste africain (Kenya, Tanzanie, Mozambique, Madagascar) une lactone d'acide gras, nommée en anglais *uvaricin* en 1982, en français *uvaricine*, à partir du nom de genre de l'arbuste, *Uvaria acuminata*.



Feuilles et fruits d'*Uvaria acuminata*  
([www.westafricanplants.senckenberg.de](http://www.westafricanplants.senckenberg.de))



Molécule d'uvaricine

Le nom d'espèce de la plante vient du latin *acuminatus*, « pointu », à cause de ses feuilles pointues, et son nom de genre, *Uvaria*, est dérivé par Linné du latin *uva*, « raisin », en 1753, pour deux autres espèces, dont *Uvaria japonica*, qu'il qualifiait de *fructu racemoso*, « à fruit en grappe », de *racemus*, « grappe ». En bon latiniste, Linné employait les deux noms latins usuels du raisin, *uva* et *racemus* : *uva*, « raisin », d'où aussi « grappe », et inversement *racemus*, « grappe », d'où aussi « raisin ». De *racemus* vient, par le bas latin \**racimus*, le français *raisin* ou le catalan *raïm*, alors que la plupart des autres langues romanes conservent le latin *uva*. De *racemus* vient aussi le terme chimique *racémique*, dont l'explication passe par la connaissance du dépôt du vin nommé le *tartre*.

### Le tartre

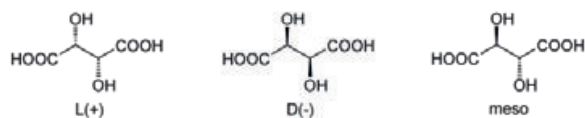
Le dépôt de tartre dans les tonneaux de vin est un phénomène bien connu et pris en compte par les vignerons depuis l'Antiquité. En grec, le mot *trux* désignait différents dépôts tels que la lie de vin ou le tartre. Le mot *tartre*, écrit anciennement *tartharum*, *tartaire* ou *tartare* (resté en anglais, *tartar*), vient du bas latin *tartarum*, qui remonte à l'adjectif latin *tartaralis*, « imbibé de tartre », attesté au V<sup>e</sup> siècle. Le tartre se forme à partir de la lie de vin qui s'accumule au fond d'un sombre tonneau, comme une image de la rivière boueuse et marécageuse du mythologique Tartare (grec *Tartaros*, latin *Tartarus*), au plus profond des Enfers. Le rapport entre les mots n'est pas démontrable, mais pouvait-on employer le terme *tartarum* en latin sans penser à la rivière légendaire ?

Cette substance était utilisée par les alchimistes pour divers usages, médicaux et autres, surtout sous une forme purifiée

appelée *crème de tartre*. Le chimiste suédois Scheele, en traitant cette crème de tartre à l'acide sulfurique, obtient en 1769 un acide nouveau, qu'il nomme en latin *acidum tartari*. On trouve dans une pharmacopée publiée à Paris en 1676 les termes *sel tartareux* et *acide tartareux*, puis dans son *Traité élémentaire de chimie* en 1789, Lavoisier écrit de l'acide tartareux qu'il « est susceptible de deux degrés de saturation : le premier [...] nommé très improprement crème de tartre, & que nous avons nommé tartrite acidulé de potasse. [le second] que nous nommons simplement tartrite de potasse, & qui est connu en pharmacie sous le nom de sel végétal. ». Finalement, le terme *acide tartrique* est attesté en 1818 (*tartaric acid* en anglais) et sa structure est établie par Berzelius en 1815. C'est un biacide-bialcool de formule HOOC-CHOH-CHOH-COOH, la crème de tartre étant le bitartrate ou tartrate acide de potassium.

### Un mot de Gay-Lussac, rectifié par Pasteur sur la forme et sur le fond

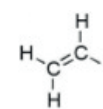
En 1828, dans la 24<sup>e</sup> leçon de son *Cours de chimie*, Gay-Lussac crée le mot *racénique* (sic), pour l'acide précédemment nommé *paratartrique*, qu'il suppose être produit « par des agents employés pour préparer l'acide tartrique » ; il ajoute que cet acide racénique lui paraît « isomorphe avec l'acide tartrique ». Ces propos confus ont été clarifiés par Pasteur qui pouvait écrire en 1853 : « La chimie se trouve aujourd'hui en possession de quatre acides tartriques : l'acide droit [le naturel], l'acide gauche, la combinaison des deux ou le racémique, et l'acide inactif [le mesotartrique découvert en 1853] qui n'est ni droit ni gauche, ni formé de la combinaison du droit et du gauche ». Depuis lors, le terme *racémique*, dérivé de *racemus* (corrigeant l'étrange *racénique* de Gay-Lussac), s'applique à tout mélange 50/50 d'isomères droit et gauche d'une même substance, et non pas à un acide particulier comme le concevait Gay-Lussac.



L(+) acide tartrique droit    D(-) acide tartrique gauche    Acide mesotartrique

### Épilogue

Un troisième nom possible du raisin en latin est *vinum*, désignant aussi la vigne, et surtout le vin. En 1851, le chimiste allemand Kolbe en a tiré en anglais le terme *vinyl*, en français *vinyle* pour le radical *éthényle* correspondant à l'alcool *éthylrique*, du vin. On connaît bien le chlorure de vinyle et son polymère le PVC, où le V est donc l'initiale de *vin*, et qui est le matériau des disques vinyles, très recherchés par les collectionneurs.



Radical vinyle  
(ou éthényle)

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

[pier.avenas@orange.fr](mailto:pier.avenas@orange.fr)

### L'imagination au pouvoir : Clément Sanchez and the hybrid materials community

#### Clément émerveille les chimistes

En tant que rédactrice en chef de *L'Actualité Chimique*, je mets mon grain de sel pour apporter une autre vision de Clément : juvénile, généreuse et humaine.

J'étais à l'École de Chimie de Paris et je devais faire un stage industriel. J'avais choisi Rhône Poulenc et celui qui me coachait était... Clément : incroyable mais vrai !

Comme j'étais dans le labo de Jacques Livage sur les oxydes de vanadium, j'ai recroisé Clément... Puis nos chemins se sont séparés : je suis partie vers le journalisme puis l'industrie, tandis qu'il est resté en binôme avec Jacques Livage. Avec modestie et génie, puis seul, Clément a gravi tous les échelons en restant humble, bosseur, coopératif.

Cet article, paru récemment en éditorial dans *Chemistry of Materials*<sup>(1)</sup>, énumère les grandes avancées et les facettes créatives du chimiste.

Pour moi, Clément est brillant, et doux comme sa chimie.

Patricia Pineau

**"A** researcher is an artist: he must be able to create, to explore, to have original ideas and to take risks!" His own phrase [1] can adequately summarize Clément Sanchez's brilliant and extensive career, driven by his passion for discovery, his imagination, and his ability to disentangle the complexities beneath chemical synthesis and processing through rational thinking and the use of high-end characterization tools.

Clément Sanchez had an atypical education within the French system. He started very young as a laboratory assistant at Rhodia while pursuing his University diploma, studying at nights and weekends while working during the day. At the age of 26, he was allowed to enter the prestigious École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (at present, Chimie Paris Tech), and completed a chemistry degree as the first of his class in 1978. He was then scouted by a young and irreverent professor, Jacques Livage, who was his PhD mentor at the Université Pierre et Marie Curie, in Paris. After obtaining a CNRS researcher position, he completed his basic education with a postdoctoral fellowship in the Somorjai group at the University of California Berkeley, where he tackled a then emergent field – the photoelectrochemistry of highly dispersed oxides. Back to France, he became a CNRS researcher at Université Pierre et Marie Curie in Paris, then Director of Research and then Professor Lecturer at Ecole Polytechnique, for 12 years. Thereafter, he directed the Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris for more than 8 years, becoming CNRS Researcher of exceptional class. Finally, in 2011, Clément Sanchez was appointed Professor at the Collège de France on a new Chair (Chemistry of Hybrid Materials). He became the 19<sup>th</sup> chemist to enter the elite of the Collège de France since its creation in 1530.

This scientific journey allowed Clément to develop a unique profile, combining the solid state, mineral chemistry and spectroscopy from his academic experience, with training in organic synthesis, molecular chemistry, and process engineering through his work in industry. Clément's unique balance of competences in the inorganic, organic and physical chemistry worlds, added to his interest in both basic and



Clément Sanchez during his inaugural lecture at Collège de France (© Patrick Imbert/Collège de France).

applied subjects, forged his way into the powerful and emerging field of soft-chemistry-derived materials.

His early work with Jacques Livage was decisive to the development of the field of *chimie douce* or soft chemistry, a steppingstone in modern materials chemistry [2]. Their first studies focused into understanding the complexities involved in sol-gel reactions leading to metal oxides (such as vanadium or titanium), a molecular pathway to nanostructured materials [3]. The mild temperature conditions are akin to those found in Nature and thus permit the integration of organic and inorganic nanobuilding blocks within hybrid materials with extended interfaces [4-5]. Indeed, the organic-inorganic interface (nature of the interactions, energy, and linkability) plays a preponderant role in modulating different functions: mechanical behavior (flexibility vs. stiffness), density, controlled permeability, color, transparency, hydrophobicity, etc. In the 1980s and 1990s, Clément played a key role in establishing the foundations of the extensive field of hybrid materials [6]. He mastered the molecular origins of hybrid organic-inorganic structures [7], organized the first meetings related to hybrid materials and introduced a general

classification of such hybrid materials, depending on the nature of the interface between the organic and mineral components [8].

At this point, new tools were needed to analyze the kinetics and reaction mechanisms that led to harnessing the huge variety of hybrid materials being discovered, and their yet unknown nanoscale components, which ultimately constitute the functional materials. In this framework, Sanchez made again seminal contributions, employing advanced spectroscopies [9] such as ESR, EXAFS-XANES, and multinuclear NMR and MAS-NMR, for in-depth characterization of the local coordination of the constituents of sol-gel systems, as well as SAXS to understand their size, spatial distribution and fractal dimension.

This critical knowledge permitted him and his team to tackle the designed synthesis of complex architectures inspired by Nature, using chemical strategies that combined sol-gel, self-assembly, and soft matter processing. In the early 2000s, Clément was in the front wave of a novel school of creative thinking, which exploited biomimetic approaches. Having mastered the molecular origins of hybrid organic-inorganic structures created through *chimie douce*, the line of thought went further. New ideas aimed at coupling a variety of inorganic nano-building blocks with organic or biological components, and to spatially harness their interactions to achieve multiscale organized architectures [10]. Notably, he was a pioneer in the synthesis of porous materials with controlled composition and morphology. Among his countless milestones in the field, we should mention the first examples of mesoporous TiO<sub>2</sub> crystalline films [11], Ti-based metal-organic frameworks [12], or mesoporous aluminosilicate catalysts [13]. This new area required a completely new study of fundamental processes, all the way from molecular precursors through self-assembly processes at mesoscopic scales, to the final oxide or hybrid material [14]. Importantly, Sanchez was always aware of the relevance of kinetic control in the formation of these structures. Consequently, he paid particular attention to coupling the basic bottom-up approaches via *chimie douce* (i.e., implementing room temperature polycondensation reactions in green solvents, self-assembly...) with chemical processing and materials shaping approaches (i.e., wet film deposition, aerosol, electrospinning, etc.). In this way, sophisticated nanoarchitectures can be controlled and processed from the molecular scale to the functional material.

Interestingly, he created a bridge between high-end basic science and industrial development, translating many of his fundamental concepts into technologies, through numerous industrial partnerships and more than 75 patents. His research enabled functional materials whose use will be key to address our needs in the fields of energy, environment, and medicine [15-16].

In the past decade, Clément's interests focused on novel chemistry and processing pathways namely in the coupling of mineral reactive extrusion to attain new phases, the in-depth *in situ* and *operando* study of the formation processes of nanosystems such as perovskites, metal oxides or biominerals, through liquid HRTEM, NMR and SAXS, as well as the development of new electroactive systems via electrochemically assisted carbon-based hybrid materials. In addition, he

"He was always investing in the young people, polishing brilliant minds as maybe just a few ahead of him, a "Mensch" in jiddish."

**Markus Antonietti**

"Clément Sanchez has made most remarkable contributions to the Chemistry of Hybrid Materials as well as Sol-Gel Science and Technology. He is widely acknowledged as a pioneer of an innovative *chimie douce* approach to design and generate a wide range of multi-functional hybrid materials. He is an exceptionally creative scientist who has been leading the establishment of this new field, generating both academic and industrial impact of the highest order."

**Jean-Marie Lehn**

"Many researchers, including ourselves, followed Clément's original contributions to the field of organic-inorganic hybrid materials, an area he put on the science map and which literally exploded in recent years."

**Krzysztof Matyjaszewski**

continues building new bridges with other fields, for example by revisiting the chemical origins of "old" hybrid materials used in art [17].

In his nearly 45 years of career, Clément Sanchez has had deep impact and exerted a huge influence on the Materials Chemistry community, through the development of a new axis of original research in hybrid materials, combining creativity and chemical intuition with the application of transversal state-of-the-art characterization techniques and *in situ* analysis, to ultimately gain insight in the delicate steps that lead to bioinspired nanomaterials. He has built solid bridges between local molecular structure and multiscale properties in complex hybrid nanoarchitectures. Additionally, he pushed these innovative approaches and basic knowledge to make real impact in several industrial domains, as diverse as petrol, coatings, or cosmetics. Last, but not least, he has been at the root of a truly multidisciplinary "school of thinking" and unified the broad hybrid materials scientific community, which meets every two years at the "Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials", conference, a reference event organized by Clément since its first edition in 2009.

His main interest and driving force along this long scientific journey has always focused on playing with chemistry and understanding the modes of construction of complex systems. He has been and still is, with no doubt, a great source of inspiration and a generous mentor for many generations dedicated to exploring new pathways toward materials design.

Clément Sanchez is, in summary, a true force of nature with a unique and deep look at scientific-technological problems, as well as the ability to solve complex problems through his creativity and his vast knowledge of chemistry, physics and materials science. Our community should be thankful that he did not follow his youth football talent as a professional player, and chose instead to enlighten the paths of our discipline.

This virtual issue reflects the broad impact of Clément's work on the Chemistry of Materials community. The reader will find here a wealth of new synthetic pathways for nanostructured materials and their formation mechanisms. Hybrid



and nanocomposite materials with novel properties such as self-repair, chirality, luminescence, controlled transport, or responsiveness, are described and discussed. Novel multiscale architectures are presented, which include porous frameworks obtained through interfacial and topological control. Applications of these materials are expected in the fields of environment, energy, and health. But the most interesting underlying concept is that globally, these complex spatial architectures present emergent properties due to the coupling of their electronic properties, their surfaces, or the interaction between building blocks. This is central in the future of designed materials chemistry, a path that Clément helped us to visualize and to enter into, using all the sophisticated tools that soft chemistry methods borrow from Nature.

(1) <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02224>

- [1] [www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/clement-sanchez-createur-dune-ecole-de-pensee-en-science-des-materiaux](http://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/clement-sanchez-createur-dune-ecole-de-pensee-en-science-des-materiaux)
- [2] J. Livage, C. Sanchez, Sol-gel chemistry, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *145*, p. 11-19.
- [3] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Progr. Solid State Chem.*, **1988**, *18*, p. 259-341.
- [4] C. Sanchez, G.J. de A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil, Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 3061-83.
- [5] C. Sanchez, H. Arribart, M.M. Giraud Guille, Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, p. 277-288.
- [6] M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz-Hitzky, C. Sanchez, History of organic-inorganic hybrid materials: Prehistory, art, science, and advanced applications, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, *28*, 1704158.
- [7] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, *100*, p. 65-76.
- [8] C. Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.*, **1994**, *18*, p. 1007-1047.
- [9] C. Sanchez, J. Livage, P. Tougne, A.P. Legrand, In *ESR Analysis of Brownian Motion in V2O5 Xerogels after Adsorption of Water*, Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science: Proceedings of NATO Advanced Study Institute and Second International Symposium held at Menton, France, June 25-July 7, 1979, Springer, **1980**, p. 559-564.

- [10] G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 4093-4138.
- [11] E.L. Crepaldi G.J. de A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 9770-86.
- [12] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 10857-859.
- [13] S. Pega, C. Boissière, D. Grosso, T. Azaïs, A. Chaumonnot, C. Sanchez, Direct aerosol synthesis of large-pore amorphous mesostructured aluminosilicates with superior acid-catalytic properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, p. 2784-87.
- [14] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 682-737.
- [15] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, p. 3559-92.
- [16] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, p. 696-753.
- [17] H. Pasco, L. de Viguerie, M. Faustini, C. Coelho-Diogo, O. Ersen, C. Gervais, F. Gobeaux, D. Ihiwakrim, M. Jaber, P. Walter, Shedding light on functional hybrid nanocomposites 19<sup>th</sup> century paint medium, *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, *32*, 2106346.

Galo J.A.A. SOLER-ILLIA<sup>1</sup>, Marco FAUSTINI<sup>2,3</sup>, and Luis M. LIZ-MARZÁN<sup>4,5,6</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Nanosistemas, Escuela de Bio y Nanotecnologías, Universidad Nacional de General San Martín-CONICET, Buenos Aires (Argentina).

<sup>2</sup>Sorbonne Université, Collège de France, CNRS, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), Paris (France).

<sup>3</sup>Institut Universitaire de France (IUF), Paris (France).

<sup>4</sup>CIC biomAGUNE and CIBER-BBN, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Donostia-San Sebastián (Spain).

<sup>5</sup>Ikerbasque, Basque Foundation for Science, Bilbao (Spain).

<sup>6</sup>CINBIO, Universidade de Vigo (Spain).



7 décembre 2023  
Maison de la Chimie, Paris

Troisièmes Rencontres académie-industrie  
du Comité National de la Chimie

L'Hydrogène vecteur énergétique et réactif chimique

Inscription gratuite et obligatoire

• [www.cnchimie.org/rencontres-cnc-3](http://www.cnchimie.org/rencontres-cnc-3)



## Découverte, innovation et action

Lors de la remise de la Médaille Lavoisier au Collège de France le 13 octobre 2023, Jean-Marie Tarascon, après un bref rappel des travaux de Lavoisier, a fait part de sa vision de la chimie et du métier de chimiste au XXI<sup>e</sup> siècle. Il a particulièrement mis l'accent sur la nécessité d'encourager, dans la période actuelle, une recherche fondamentale risquée afin de faire émerger les ruptures scientifiques et technologiques nécessaires pour une planète plus verte, plutôt que de développer une ingénierie administrative contraignante... L'intégralité de son allocution est présentée ci-après.

Monsieur le président de la Société Chimique de France,  
Cher Stanislas,

Monsieur les présidents de la division Énergie (Frédéric Jaouen) et de la division Chimie du solide (Stéphane Jobic),

Chers collègues, chers amis, mesdames et messieurs,

C'est avec beaucoup d'émotion que je reçois cette Médaille Lavoisier, dont la Société Chimique de France m'a fait lauréat. Merci pour cet honneur.

Plus qu'une distinction individuelle, je veux voir en cette médaille, dans les pas de mes prédécesseurs Jacques Livage et Gérard Férey, une récompense pour toute la chimie française du solide, notamment pour son savoir-faire dans l'élaboration de matériaux capables de répondre aux grands défis énergétiques de nos sociétés.

Je resterai cependant humble car d'une part notre communauté est pétrie de nombreux chimistes de talents, qui ne sont pas tous nécessairement médaillés. De plus, je ne souhaite pas me comparer à Lavoisier qui, deux cents ans après son décès, est toujours présenté comme le père de la chimie moderne ; chimie qui se développe toujours à partir des bases et des notions qu'il a établies.

Je rappellerai que dans les années 1770, Antoine de Lavoisier a entamé des recherches sur la combustion. Il a ainsi découvert le rôle de l'oxygène dans ce phénomène ainsi que dans celui de la respiration des êtres vivants. L'une de ses plus grandes réussites a été de prouver que même si la matière change d'état au cours d'une réaction chimique, sa quantité reste la même du début à la fin de l'expérience ; c'est la loi de Lavoisier. Il a ensuite commencé à décrire la composition de l'air et de l'eau et découvert le phénomène d'oxydation. Il donna ainsi leur nom à certains éléments chimiques comme l'oxygène, l'azote ou l'hydrogène.

Me comparer à Lavoisier, le grand chimiste mais aussi économiste et philosophe est totalement impossible, outre peut-être, en toute modestie, notre manière similaire de faire de la recherche en couplant intuition et vision.

Je pense en revanche me rapprocher davantage du Lavoisier rebelle du fait que je ne sois pas un grand adepte des règles, que j'aime assez ouvertement défier, que ce soit en science ou dans ma vie de tous les jours. Espérons que cela ne me conduira pas à la même fin.

En effet, il restera toujours attachée à l'histoire de Lavoisier cette phrase funeste prononcée par le tribunal révolutionnaire, « *La République n'a pas besoin de savants, ni de chimistes* ». Il a ainsi été guillotiné le 8 mai 1794.

Heureusement, depuis, l'image de la chimie a évolué et j'ose croire que notre république d'aujourd'hui est bien consciente du besoin de savants et de chimistes pour préparer les médicaments de demain ainsi que les matériaux nécessaires pour réussir notre transition énergétique et numérique.

Cependant, si nos voix portent aujourd'hui plus loin, nos politiques ne semblent pas toujours les entendre. Peut-être est-ce la raison pour laquelle ils prennent bien souvent des décisions de financement trop hâtives pour répondre à un besoin de court terme, pensant que le passage de la recherche à l'innovation est toujours linéaire.

Peu importe. Que l'on soit écouté ou non, le métier de chimiste est passionnant et continue à me nourrir depuis mes années américaines à Bell Labs. Ancienne Mecque des sciences et des technologies qui rassemblait des chercheurs talentueux et passionnés où on ne parlait pas de pouvoir, de puissance et encore moins d'inventivité dans l'ingénierie administrative ou la construction de tableaux Excel, mais plutôt de liberté : liberté d'agir, liberté de s'embarquer dans des directions farfelues, liberté de se chercher, de se perdre pour finalement se retrouver, découvrir, inventer et innover. C'est une période qui façonna ma carrière de chimiste du solide et mon style de recherche en dehors des sentiers battus.

Cette chimie étant à l'honneur cet après-midi, je peux assurer qu'elle jouera un rôle majeur pour décarboner le monde de demain. Dans le domaine du transport, de l'habitat ou encore de l'industrie électronique, elle devra proposer encore et toujours de nouveaux matériaux multifonctionnels, peu coûteux et plus respectueux de l'environnement, pour une planète sur laquelle il sera encore bon d'habiter.

Même si le temps presse, l'espoir d'atteindre un tel idéal est réel puisqu'en plus de leur expertise, les chimistes disposent aujourd'hui de nouveaux outils de prédiction, tirant parti de l'intelligence artificielle, qui pourrait se positionner comme un véritable accélérateur de recherche.

Mon conseil cependant pour les jeunes chimistes : ne vous perdez pas dans les méandres du virtuel en oubliant les concepts de base de notre discipline, qui reste et restera toujours une science de synthèse... Sans expérience, on ne peut pas résoudre des énigmes scientifiques captivantes.

Enfin, une nouvelle dimension de notre métier de chimiste sera d'anticiper les nouvelles filières de formation nécessaires pour répondre aux nombreux et nouveaux métiers émergeant de la transition écologique.

La chimie de demain devra aussi être plus intégrative qu'elle ne l'a jamais été dans le passé, en évoluant de plus en plus au carrefour de plusieurs disciplines et en couvrant des domaines aussi variés que la physique, l'optique, l'acoustique, la biochimie ou la science des capteurs...

Je vous ai montré un exemple de cette approche transverse en train de se faire, lors de mon exposé en début de séance, avec le développement de batteries intelligentes qui repose sur l'injection de capteurs optiques. Ainsi, les batteries du futur pourraient être dotées d'un passeport électronique de santé pour une meilleure durabilité, contribuant de fait à un monde plus vert ; une faible contribution à ce défi immense qu'est la transition énergétique.

Cette transition énergétique et environnementale, de par sa complexité, nécessitera donc des approches systémiques faisant appel à la coopération, à la multidisciplinarité et à l'entière collaboration de toute la communauté scientifique internationale. Réunir et fédérer est essentiel car découverte,

invention et innovation se développent très souvent à la croisée de plusieurs disciplines/cultures.

Permettez-moi de rebondir sur ce sujet, pour souligner que les nouvelles idées que j'ai pu avoir, ou bien les nouveaux concepts que j'ai développés, n'ont été que le fruit de nombreuses discussions et de nombreux échanges scientifiques passionnés.

À ce titre, je ne peux que remercier les brillants et talentueux chercheurs que j'ai eu le privilège de côtoyer au cours des années, que ce soit à Bordeaux au début de ma carrière, aux États-Unis à la Bell, ou lors de mon retour à Amiens au sein du LRCS, ainsi qu'aujourd'hui au sein du Collège de France.

Un grand merci aussi à mon groupe actuel, composé de chercheurs et d'étudiants enthousiastes et passionnés, qui connaissent mieux que quiconque le sens du travail en équipe. C'est avec eux, et au sein de l'environnement scientifique exceptionnel qu'offre le Collège de France, que nos recherches sur le Na-ion et « redox anionique » ont vu le jour.

Je ne saurai enfin oublier mes tutelles (CNRS et Ministère), mais aussi tous les personnels non chercheurs que j'ai pu croiser durant ma carrière qui rendent possibles par leur soutien et leur ingéniosité nos réussites.

Mon temps dans le monde de la recherche devient limité, mais je l'utiliserai jusqu'à son terme pour inculquer la passion des sciences à davantage de jeunes chercheurs. Mon objectif restera toujours de susciter leur curiosité et leur souci de l'utile, de développer leurs convictions et leur intuition, mais aussi de provoquer chez eux le désir de rêver et de s'enthousiasmer autour d'idées parfois farfelues, qui sont d'autant plus excitantes que l'on s'embarque vers des horizons qui nous offrent un quotidien passionnant et enrichissant, à condition de refuser de s'enfermer dans les silos étroits des connaissances et des vérités que l'on pense être immuables.

Je souhaite conclure en dédiant mes derniers mots à mon épouse Régine et à mon fils Adrien que je remercie du fond du cœur pour tout leur soutien. Merci à vous tous pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce moment, et bien sûr, merci aux orateurs (Charles, Christel, Mathieu, Marie-Liesse et Philippe) pour vos présentations synthétiques et vos témoignages touchants et émouvants.

**Jean-Marie TARASCON,**

Membre de l'Académie des sciences, professeur au Collège de France, chaire « Chimie du solide et énergie ».

\* [jean-marie.tarascon@college-de-france.fr](mailto:jean-marie.tarascon@college-de-france.fr)

[www.college-de-france.fr/fr/chaire/jean-marie-tarascon-chimie-du-solide-et-energie-chaire-statutaire](http://www.college-de-france.fr/fr/chaire/jean-marie-tarascon-chimie-du-solide-et-energie-chaire-statutaire)

## Nobel de chimie : les boîtes quantiques témoignent de notre capacité à bâtir la matière à l'échelle atomique

THE CONVERSATION

Article publié le 5 octobre 2023 dans The Conversation France : <https://theconversation.com/nobel-de-chimie-les-boites-quantiques-temoignent-de-notre-capacite-a-batir-la-matiere-a-lechelle-atomique-215088>

Le prix Nobel de chimie 2023 n'est pas le premier Nobel décerné pour la recherche en nanotechnologies. Mais c'est sans doute leur application la plus colorée, qui est célébrée cette année.

Le prix récompense Mounqi Bawendi, Louis Brus et Alexei Ekimov pour la découverte et le développement de boîtes quantiques – souvent appelées « quantum dots ». Depuis de nombreuses années, ces particules construites avec précision et de taille nanométrique – leur diamètre ne dépasse pas quelques centaines de millièmes de la largeur d'un cheveu humain – sont mises en avant dans toutes les présentations sur les nanotechnologies. En tant que chercheur et conseiller scientifique sur les nanotechnologies, j'utilise ces images régulièrement lors de discussions avec des développeurs technologiques, des décideurs politiques, des militants, entre autres, sur les promesses et les dangers des nanotechnologies. Les nanotechnologies sont antérieures aux travaux de Bawendi, Brus et Ekimov sur les points quantiques : le physicien Richard Feynman a spéculé sur ce qui pourrait être possible grâce à l'ingénierie à l'échelle nanométrique dès 1959, et des ingénieurs comme Erik Drexler ont spéculé sur les possibilités de fabrication à l'échelle atomique dans les années 1980. Mais le trio de lauréats du prix Nobel de cette année a fait partie des premiers à mettre en pratique les percées réalisées en science des matériaux, et à réaliser la première vague de nanotechnologies modernes.

Les points quantiques sont fortement fluorescents : ils absorbent de la lumière d'une couleur particulière, et réémettent cette énergie presque instantanément... dans une autre couleur. Un flacon de boîtes quantiques, lorsqu'il est éclairé par une lumière blanche (à large spectre), brille d'une seule couleur vive. Mais ce qui les rend vraiment spéciaux, c'est que cette couleur est déterminée par leur taille : s'ils sont petits, la fluorescence est d'un bleu intense ; plus grands, mais toujours à l'échelle nanométrique, leur couleur vire au rouge (figure 1).

Cette propriété donne des images saisissantes de rangées de flacons contenant des points quantiques de différentes tailles, allant d'un bleu vif à une extrémité à un rouge vibrant à l'autre, en passant par des verts et des oranges (figure 2). Cette démonstration des possibilités des nanotechnologies est tellement accrocheuse qu'au début des années 2000, les boîtes quantiques sont devenues l'emblème de l'étrangeté et de la nouveauté des nanotechnologies.

Mais, bien sûr, les boîtes quantiques ont d'autres attraits. Elles sont le siège d'interactions uniques entre la matière et la lumière, des interactions que l'on peut contrôler et exploiter en modifiant l'architecture de ces nano-objets – en jouant sur leur taille, leur forme, ou leur structure par exemple – plutôt qu'en modulant les liaisons chimiques entre les atomes ou molécules, comme en chimie classique. La distinction est importante et se trouve au cœur des nanotechnologies modernes.

### Oublier un peu les liaisons chimiques pour s'appuyer sur la physique quantique

Les longueurs d'onde de la lumière qu'un matériau absorbe, reflète ou émet sont généralement déterminées par les liaisons chimiques qui lient les atomes qui le constituent. En jouant sur la chimie d'un matériau, on peut moduler ces liaisons chimiques et obtenir les couleurs souhaitées. Par exemple, certains des premiers colorants ont été dérivés d'une substance transparente, comme l'aniline, transformée par des réactions chimiques pour obtenir la teinte souhaitée.

C'est un moyen efficace de travailler avec la lumière et la couleur, mais cela conduit aussi à des produits qui s'estompent avec le temps car ces liaisons se dégradent. Cette stratégie implique aussi souvent l'utilisation de produits chimiques qui sont nocifs pour l'homme et l'environnement.

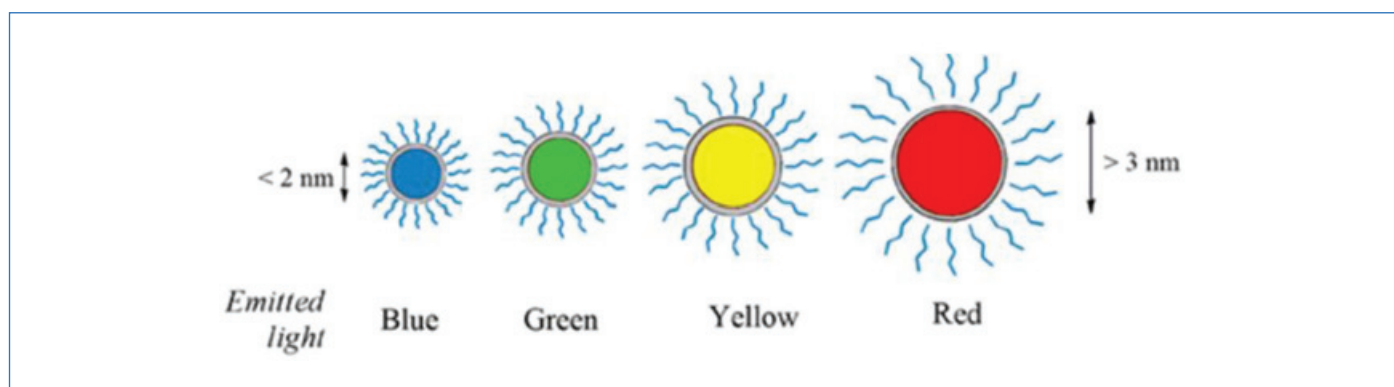


Figure 1 - La longueur d'onde de la lumière émise par une boîte quantique dépend de sa taille. Maysinger, Ji, Hutter, Cooper, CC BY.

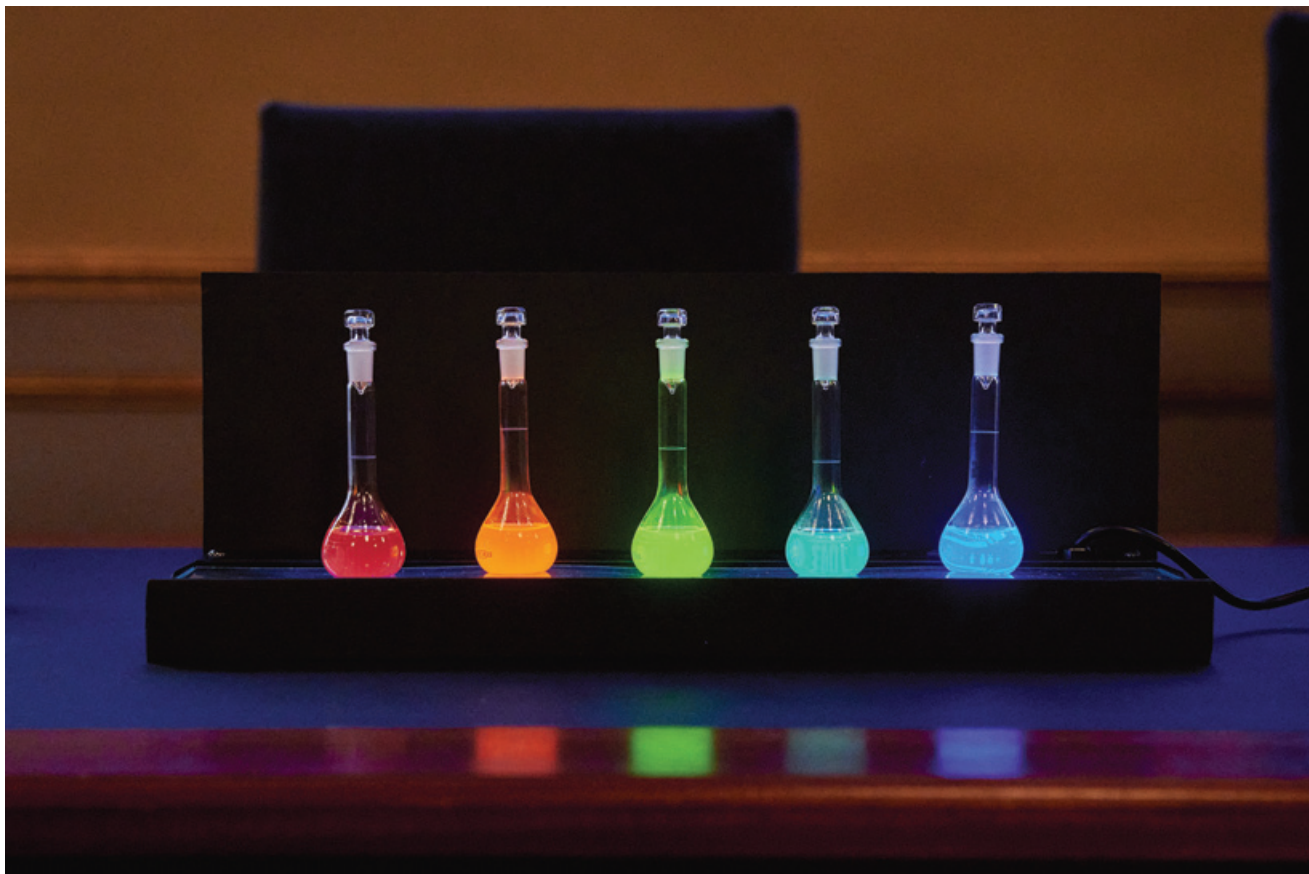


Figure 2 - Flacons contenant des points quantiques de différentes tailles. (Patrik Lundin/Royal Swedish Academy of Sciences).

Les boîtes quantiques fonctionnent différemment. Plutôt que de dépendre de liaisons chimiques pour déterminer les longueurs d'onde de la lumière qu'elles absorbent et émettent, elles s'appuient sur de minuscules agrégats d'atomes semi-conducteurs. C'est la physique quantique de ces amas d'atomes qui détermine les longueurs d'onde de la lumière émise, en fonction de la taille de l'agrégat.

Pouvoir ajuster le comportement d'un matériau en modifiant seulement sa taille change vraiment la donne. En ce qui concerne l'intensité et la qualité de la lumière émise, plus facilement ajustable, mais aussi pour la résistance au blanchiment ou à la décoloration, pour dégager des moyens de les adapter à de nouvelles applications et – s'ils sont conçus intelligemment – pour gérer leur potentielle toxicité.

Bien entendu, peu de matériaux sont totalement non toxiques, et les boîtes quantiques ne font pas exception à la règle. Les premières boîtes quantiques étaient souvent basées sur le séléniure de cadmium, par exemple, dont les composants sont toxiques. Cependant, la toxicité potentielle des points quantiques doit être contrebalancée par les probabilités de rejet dans l'environnement et d'exposition des êtres vivants, et comparée avec la toxicité des matériaux alternatifs. Depuis ses débuts, la technologie des boîtes quantiques a beaucoup évolué en termes de sécurité et d'utilité. Elle a trouvé sa place dans un nombre croissant de produits, des écrans et éclairages aux capteurs, applications biomédicales, entre autres. Au fil du temps, leur caractère novateur s'est peut-être estompé. Il peut être difficile de se rappeler à quel point la technologie utilisée dans la dernière génération de téléviseurs tape-à-l'œil, par exemple, est novatrice.

Pourtant, les points quantiques constituent un élément essentiel d'une transition technologique qui révolutionne la façon dont les gens travaillent avec les atomes et les molécules.

### Le « codage de base » au niveau atomique

Dans mon livre *Films from the Future: The Technology and Morality of Sci-Fi Movies*, je parle du concept de « codage de base ». L'idée est simple : si on peut manipuler le code le plus élémentaire qui définit le monde dans lequel nous vivons, on peut envisager de le redessiner et de le remanier.

Ce concept est intuitif dans le domaine de l'informatique, où les programmeurs utilisent des 0 et des 1 comme « code de base » (à travers des langages de plus haut niveau). Il est également transparent en biologie, où les scientifiques deviennent de plus en plus habiles à lire et à écrire le code de base de l'ADN et de l'ARN en utilisant les bases chimiques adénine, guanine, cytosine et thymine, comme caractères de codage.

Cette capacité à travailler avec des codes de base s'étend également au monde matériel. Dans ce cas, le code est constitué d'atomes et de molécules : la manière dont ils sont agencés donne naissance à leurs propriétés.

Les travaux de Bawendi, Brus et Ekimov sur les boîtes quantiques sont un parfait exemple de cette forme de codage de base dans le monde matériel. En agencant avec précision des atomes bien choisis pour former des agrégats sphériques (les « dots »), ils ont dévoilé et exploité des propriétés quantiques autrement inaccessibles. Leurs travaux démontrent la puissance du « codage de base »... directement avec des atomes (*figure 3*).



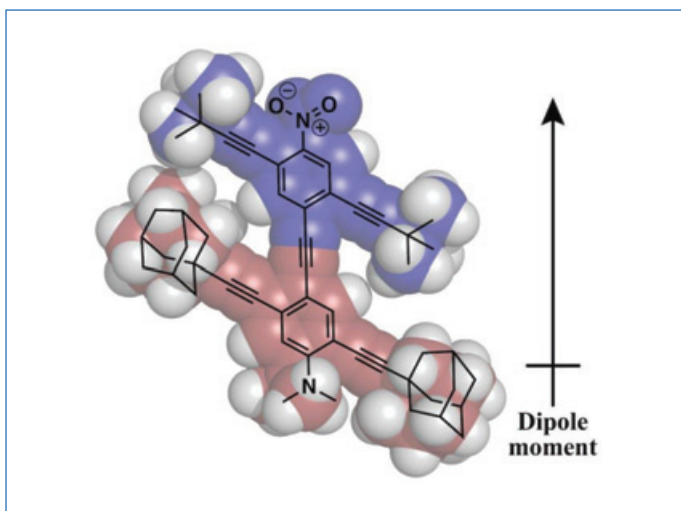


Figure 3 - Un exemple de « codage de base » utilisant des atomes pour créer un matériau aux propriétés nouvelles est une « nanocar » à molécule unique fabriquée par des chimistes qui peut être contrôlée lorsqu'elle « roule » sur une surface. Alexis van Venrooy/Rice University, CC BY-ND.

Ainsi, ces chercheurs ont ouvert la voie à un codage de base à l'échelle nanométrique de plus en plus sophistiqué, qui débouche aujourd'hui sur des produits et des applications qui n'auraient pas été possibles sans eux. Ils ont également inspiré une révolution nanotechnologique qui se poursuit encore

aujourd'hui. La réorganisation du monde matériel par ces moyens novateurs dépasse de loin ce qui peut être réalisé par des technologies plus conventionnelles.

Cette possibilité a été évoquée dans le rapport de 1999 du Conseil national des sciences et technologies des États-Unis (le U.S. National Science and Technology Council), intitulé *Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom*. Bien que ce rapport ne mentionne pas explicitement les boîtes quantiques – une omission dont je suis sûr que les auteurs se mordent les doigts aujourd'hui –, il montre à quel point la capacité de concevoir des matériaux à l'échelle atomique pourrait être transformatrice.

Ce façonnage du monde à l'échelle atomique est ce à quoi Bawendi, Brus et Ekimov aspiraient dans leurs travaux novateurs. Ils ont été parmi les premiers « codeurs de base » de matériaux, en utilisant une ingénierie atomique précise pour exploiter la physique quantique des petits agrégats atomiques – la reconnaissance de l'importance de ce travail par le comité Nobel est bien méritée.

**Andrew Maynard,**

Professeur, Advanced Technology Transitions, School for the Future of Innovation in Society, Arizona State University.

\* <https://search.asu.edu/profile/2670673>

WILEY-VCH

Chemistry  
Europe

Make an Impact with Your Chemistry  
Research through Chemistry Europe Journals

Chemistry Europe provides an openly accessible platform for exceptional chemistry that inspires and innovates.

Submit your paper today.

[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)

## Vous pouvez le dire en français...

### Le vocabulaire de la chimie et des matériaux

La Commission d'enrichissement de la langue française (CELF) est une assemblée française de personnalités bénévoles au centre d'un dispositif interministériel dont la mission est de favoriser l'enrichissement de la langue française. Sa mission, outre l'enrichissement du vocabulaire spécialisé par la création terminologique et la néologie, est de favoriser l'utilisation de la langue française, notamment dans les domaines économique, juridique, scientifique et technique. Elle est chargée d'approuver, en liaison avec l'Académie française, les termes nouveaux proposés par des groupes d'experts. Parmi ces groupes d'experts, il y en a un qui est dédié à la chimie et aux matériaux. Voici sa dernière production, récemment parue au *Journal officiel*.

**Hervé Arribart**

Président du Collège d'experts de terminologie et de néologie de Chimie et Matériaux  
(herve.arribart@espci.fr)

### Vocabulaire de la chimie et des matériaux : liste de termes, expressions et définitions adoptés (liste publiée au *Journal officiel* du 19 septembre 2023, NOR : CTNR2324382K)

#### Termes et définitions

##### - **assemblage supramoléculaire**

*Domaine* : Chimie.

*Synonyme* : supramolécule, n.f.

*Définition* : Structure stable constituée d'entités moléculaires dont la cohésion est assurée soit par des interactions attractives de faible énergie, soit par blocage stérique ou par entrelacement.

*Note* : Les protéines à structure quaternaire, les rotaxanes et les caténanes sont des exemples d'assemblages supramoléculaires.

*Voir aussi* : caténane, chimie supramoléculaire, entité moléculaire, rotaxane.

*Équivalent étranger* : supramolecular assembly.

**Attention** : cette publication annule et remplace celle du terme « supramolécule » au *Journal officiel* du 8 octobre 2003.

##### - **caténane**, n.m.

*Domaine* : Chimie.

*Définition* : Assemblage supramoléculaire constitué de macrocycles engagés les uns dans les autres à la manière des maillons d'une chaîne.

*Note* :

1. Un caténane constitué de  $n$  macrocycles est noté « [n]caténane ».

2. Les macrocycles d'un caténane ne peuvent être séparés que par coupure d'une liaison covalente.

*Voir aussi* : assemblage supramoléculaire, liaison covalente, machine moléculaire, macrocycle.

*Équivalent étranger* : catenane.

**Attention** : cette publication annule et remplace celle du *Journal officiel* du 22 mars 2019.

##### - **chimie clic**

*Domaine* : Biologie-Chimie/Chimie organique.

*Définition* : Ensemble de réactions qui permettent de réaliser de manière sélective une liaison forte entre deux espèces

chimiques dans des conditions douces, idéalement dans l'eau et à l'air ambiant, sans former de produit secondaire et avec un rendement élevé.

*Note* :

1. La chimie clic permet notamment de réaliser des réactions dans des conditions compatibles avec les milieux biologiques.

2. La réaction entre un alcyne et un azoture organique en présence d'un sel cuivreux est l'exemple type de la chimie clic.

3. La chimie clic, qui permet le couplage entre une molécule non biologique et une biomolécule, est très utilisée en chimio-biologie, à des fins d'analyse.

*Voir aussi* : chimiobiologie.

*Équivalent étranger* : click chemistry.

##### - **chimie supramoléculaire**

*Domaine* : Chimie.

*Définition* : Branche de la chimie consacrée à la synthèse et à l'étude des assemblages supramoléculaires.

*Voir aussi* : assemblage supramoléculaire.

*Équivalent étranger* : supramolecular chemistry.

**Attention** : cette publication annule et remplace celle du terme « supramoléculaire » au *Journal officiel* du 8 octobre 2003.

##### - **chimiobiologie**, n.f.

*Domaine* : Biologie-Chimie.

*Synonyme* : biologie chimique.

*Définition* : Branche de la biologie qui utilise les principes et les techniques de la chimie, en particulier l'emploi de composés de synthèse, pour la compréhension et la manipulation de systèmes biologiques.

*Note* : La chimiobiologie permet, par exemple, d'identifier les récepteurs biologiques de molécules médicamenteuses.

*Voir aussi* : biologie de synthèse, chimie clic.

*Équivalent étranger* : chemical biology, chemobiology.

##### - **effet de matrice**

*Domaine* : Chimie.

*Synonyme* : effet d'organisation.

*Définition* : Modification du rendement et de la sélectivité d'une réaction chimique qui est obtenue en organisant spatialement les entités réagissantes grâce à des liaisons de coordination entre ces entités et une entité auxiliaire n'intervenant pas dans le bilan réactionnel.

*Note* :

1. L'expression « effet *template* » est à proscrire.
2. L'effet de matrice est utilisé en particulier pour la synthèse des éthers-couronnes ou d'autres macrocycles.

*Voir aussi* : entité réagissante, liaison de coordination, macrocycle.

*Équivalent étranger* : template effect.

- **microfluidique**, n.f.

*Domaine* : Physique-Chimie.

*Définition* : Branche de la mécanique des fluides qui étudie le comportement particulier des fluides circulant dans des réseaux de canaux et de cavités de dimensions micrométriques ; par extension, l'ensemble des techniques qui en dérivent.

*Note* :

1. Les microréacteurs de synthèse et les dispositifs analytiques utilisant des réseaux miniatures sont des exemples d'application de la microfluidique dans le domaine de la chimie.
2. La microfluidique est très utilisée dans les domaines de la biologie et de la médecine, par exemple pour réaliser des dispositifs miniatures d'analyse biomédicale.
3. Le terme « microfluidique » est également utilisé comme adjectif.

*Équivalent étranger* : microfluidics.

- **recyclage chimique des plastiques**

*Forme abrégée* : recyclage chimique.

*Domaine* : Environnement-Matériaux.

*Définition* : Recyclage de déchets de plastique au cours duquel la composition du plastique ou la structure chimique de ses composants sont modifiées.

*Note* :

1. Le recyclage chimique des plastiques recourt notamment à la dissolution, à la dépolymérisation ou à la thermolyse.
2. Le recyclage chimique des plastiques permet d'obtenir soit les polymères d'origine, soit des monomères qui pourront être polymérisés à nouveau, soit encore de nouvelles matières premières.

*Voir aussi* : dépolymérisation, recyclage des déchets, recyclage enzymatique des plastiques, recyclage mécanique des plastiques.

*Équivalent étranger* : chemical recycling.

- **recyclage enzymatique des plastiques**

*Forme abrégée* : recyclage enzymatique.

*Domaine* : Environnement-Matériaux.

*Définition* : Recyclage chimique des plastiques qui consiste à les dépolymériser en utilisant des enzymes.

*Note* : Le recyclage enzymatique des plastiques s'applique

en particulier au polytéréphtalate d'éthylène (en anglais : *polyethylene terephthalate, PET*), utilisé pour la fabrication de bouteilles.

*Voir aussi* : dépolymérisation, recyclage chimique des plastiques, recyclage des déchets, recyclage mécanique des plastiques.

*Équivalent étranger* : enzymatic recycling.

- **recyclage mécanique des plastiques**

*Forme abrégée* : recyclage mécanique.

*Domaine* : Environnement-Matériaux.

*Définition* : Recyclage de déchets de plastique au cours duquel la composition du plastique et la structure chimique de ses composants ne sont pas modifiées.

*Note* :

1. Le broyage est l'opération principale du recyclage mécanique des plastiques.
2. Le recyclage mécanique des plastiques s'applique principalement aux polymères thermoplastiques ; il concerne aussi certains autres polymères tels que ceux qui sont utilisés pour la fabrication des pneumatiques.

*Voir aussi* : recyclage chimique des plastiques, recyclage des déchets, recyclage enzymatique des plastiques.

*Équivalent étranger* : mechanical recycling.

- **réseau métalloorganique**

*Abréviation* : RMO.

*Domaine* : Matériaux.

*Définition* : Réseau cristallin composé d'ions métalliques ou d'agrégats métalliques reliés entre eux par des ligands organiques.

*Note* : Les solides à réseau métalloorganique sont généralement microporeux, ce qui leur confère des propriétés remarquables d'adsorption des gaz permettant de les utiliser pour le stockage de l'hydrogène ou le captage et le stockage du dioxyde de carbone.

*Voir aussi* : captage et stockage du CO<sub>2</sub>, ligand, puits de carbone, stockage de l'hydrogène dans un solide.

*Équivalent étranger* : metal-organic framework (MOF).

- **rotaxane**, n.m.

*Domaine* : Chimie.

*Définition* : Assemblage supramoléculaire constitué d'au moins un macrocycle et d'une entité moléculaire en forme d'haltère qui le traverse, sans lui être liée de façon covalente, et qui ne peut s'en dégager en raison de la forme et de la dimension de ses extrémités.

*Note* : L'entité moléculaire peut tourner et glisser à l'intérieur du macrocycle.

*Voir aussi* : assemblage supramoléculaire, entité moléculaire, liaison covalente, machine moléculaire, macrocycle.

*Équivalent étranger* : rotaxane.

**Attention** : cette publication annule et remplace celle du *Journal officiel* du 22 mars 2019.

## Table d'équivalence

A. TERMES ÉTRANGERS		
TERME ÉTRANGER <sup>(1)</sup>	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT FRANÇAIS <sup>(2)</sup>
catenane	Chimie	<b>caténane</b> , n.m.
chemical biology, chemobiology	Biologie-Chimie	<b>chimiobiologie</b> , n.f., <b>biologie chimique</b>
chemical recycling	Environnement-Matériaux	<b>recyclage chimique des plastiques</b> , <b>recyclage chimique</b>
chemobiology, chemical biology	Biologie-Chimie	<b>chimiobiologie</b> , n.f., <b>biologie chimique</b>
click chemistry	Biologie-Chimie/Chimie organique	<b>chimie clic</b>
enzymatic recycling	Environnement-Matériaux	<b>recyclage enzymatique des plastiques</b> , <b>recyclage enzymatique</b>
mechanical recycling	Environnement-Matériaux	<b>recyclage mécanique des plastiques</b> , <b>recyclage mécanique</b>
metal-organic framework (MOF)	Matériaux	<b>réseau métalloorganique (RMO)</b>
microfluidics	Physique-Chimie	<b>microfluidique</b> , n.f.
rotaxane	Chimie	<b>rotaxane</b> , n.m.
supramolecular assembly	Chimie	<b>assemblage supramoléculaire</b> , <b>supramolécule</b> , n.f.
supramolecular chemistry	Chimie	<b>chimie supramoléculaire</b>
template effect	Chimie	<b>effet de matrice</b> , <b>effet d'organisation</b>
<sup>(1)</sup> Il s'agit de termes anglais, sauf mention contraire.		
<sup>(2)</sup> Les termes en caractères gras sont définis dans la partie I (Termes et définitions).		
B. TERMES FRANÇAIS		
TERME FRANÇAIS <sup>(1)</sup>	DOMAINE/SOUS-DOMAINE	ÉQUIVALENT ÉTRANGER <sup>(2)</sup>
<b>assemblage supramoléculaire</b> , <b>supramolécule</b> , n.f.	Chimie	supramolecular assembly
<b>biologie chimique</b> , <b>chimiobiologie</b> , n.f.	Biologie-Chimie	chemical biology, chemobiology
<b>caténane</b> , n.m.	Chimie	catenane.
<b>chimie clic</b>	Biologie-Chimie/Chimie organique	click chemistry
<b>chimie supramoléculaire</b>	Chimie	supramolecular chemistry
<b>chimiobiologie</b> , n.f., <b>biologie chimique</b>	Biologie-Chimie	chemical biology, chemobiology
<b>effet de matrice</b> , <b>effet d'organisation</b>	Chimie	template effect
<b>microfluidique</b> , n.f.	Physique-Chimie	microfluidics
<b>recyclage chimique des plastiques</b> , <b>recyclage chimique</b>	Environnement-Matériaux	chemical recycling
<b>recyclage enzymatique des plastiques</b> , <b>recyclage enzymatique</b>	Environnement-Matériaux	enzymatic recycling
<b>recyclage mécanique des plastiques</b> , <b>recyclage mécanique</b>	Environnement-Matériaux	mechanical recycling
<b>réseau métalloorganique (RMO)</b>	Matériaux	metal-organic framework (MOF)
<b>rotaxane</b> , n.m.	Chimie	rotaxane
<b>supramolécule</b> , n.f., <b>assemblage supramoléculaire</b>	Chimie	supramolecular assembly
<sup>(1)</sup> Les termes en caractères gras sont définis dans la partie I (Termes et définitions).		
<sup>(2)</sup> Il s'agit d'équivalents anglais, sauf mention contraire.		



## La recherche partenariale public-privé, un moteur d'innovation en chimie biosourcée

**Résumé** Le besoin de « défossiliser » rapidement notre société nécessite de revisiter les réactions et plus généralement les procédés dans l'industrie chimique. En particulier, l'électrification de notre société nous conduit à repenser les modes d'activation des molécules mais modifie également fondamentalement l'utilisation (efficace) de l'énergie dans les réactions chimiques. La jeune génération de chercheurs sera très certainement le témoin d'un changement profond de nos modes de production en chimie, ouvrant ainsi de nouveaux champs d'exploration et des opportunités uniques pour créer de l'innovation. Au travers de l'exemple de la chimie biosourcée, cet article montre le rôle central de la relation public-privé non seulement pour l'émergence de technologies ou produits en rupture, mais également pour augmenter l'impact des recherches d'un laboratoire académique. L'une des clés consiste à aligner, le plus en amont possible des projets, des grandes questions scientifiques avec des grandes problématiques industrielles ou sociétales.

**Mots-clés** Chimie biosourcée, recherche partenariale, innovation, réseau.

**Abstract** Public-private research partnerships, a driver of innovation in biobased chemistry

The need to rapidly "defossilize" our society requires scientists to revisit reactions, and more generally processes, in the chemical industry. In particular, the electrification of our society is not only leading us to rethink how molecules can be more efficiently activated but is also fundamentally changing the (efficient) use of energy in chemical reactions. The younger generation of researchers will undoubtedly witness a profound change in the way we produce chemicals, opening up new fields of exploration and unique opportunities for innovation. Using the example of biobased chemistry, this article demonstrates the central role of the public-private partnership, not only for the emergence of breakthrough technologies or products, but also for increasing the impact of academic laboratory research. One of the keys is to align, as far upstream as possible, major scientific questions with major industrial or societal issues.

**Keywords** Biobased chemistry, public-private partnership, innovation, network.

### La recherche partenariale au cœur de l'innovation

Réaliser une recherche en rupture n'est pas à elle seule un gage de réussite en termes d'innovation. Il est nécessaire de bien appréhender quelles sont les cibles les plus prometteuses (réactions, procédés, produits, services, etc.) et surtout le cahier des charges qui est associé à une transformation chimique, par exemple en termes de productivité, de coût, de sélectivité. Dans ce contexte, un rapprochement fort entre laboratoires académiques et industriels est l'une des clés du succès. Cette collaboration repose avant tout sur l'expertise scientifique des chercheurs. Si la collaboration public-privé peut prendre plusieurs formes contractuelles (projet bilatéral, labcom, PIA, etc.), dans tous les cas le succès repose sur la confiance mutuelle qui s'installe entre le laboratoire public et l'industriel, et cela se construit dans le temps. Au cours des dernières années, voire quelques décennies, la recherche académique a évolué : en effet dans la plupart des modèles actuels ciblés, les laboratoires développent leur expertise, leur découverte, puis contactent des industriels pour tenter de valoriser leurs travaux. Si cette approche a conduit à quelques succès, le nombre d'échecs est toutefois très important car le principal risque est d'être trop éloigné des cibles ou des spécifications du domaine. Par exemple, développer une expertise scientifique unique et reconnue et tenter de l'appliquer à un domaine particulier, alors que le besoin industriel/sociétal est sur un autre domaine, nécessite de repenser complètement la recherche au moment du transfert, un retour en arrière regrettable alors que l'expertise et la rupture scientifique sont bien là. Pour notre part, et lorsqu'il s'agit d'une recherche

contractuelle, nous avons opté pour une autre stratégie, c'est-à-dire intégrer les industriels le plus en amont possible des travaux de recherche afin de créer, ensemble, une route commune. L'avantage est que le risque scientifique et donc la rupture sont placés directement sur des cibles ou des verrous technologiques auxquels font face les industriels, ce qui doit accélérer *in fine* le transfert vers l'industrie.

### Chimie biosourcée et innovation

#### La défossilisation de l'industrie : un domaine en attente d'innovation

La surexploitation des ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz), et les problèmes environnementaux qui y sont associés (changement climatique, érosion de la biodiversité, accès à l'eau potable, etc), nécessitent de revoir le mode de développement de notre société et une impulsion forte est actuellement donnée à sa « défossilisation ». Différentes stratégies sont maintenant à l'étude, parmi lesquelles on peut mentionner le captage et la séquestration du CO<sub>2</sub>, l'électrification, le recyclage, la recherche de nouvelles technologies toujours plus économes en énergie, en eau, en ressources, etc., ou encore l'utilisation du carbone renouvelable (biomasse, CO<sub>2</sub>, etc.). Parmi ces différentes options, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la biomasse, une thématique sur laquelle le site universitaire de Poitiers avait déjà acquis une certaine expertise, offrant ainsi un environnement propice pour réaliser des recherches en rupture dans ce domaine, environnement qui inclut un fort réseau industriel.

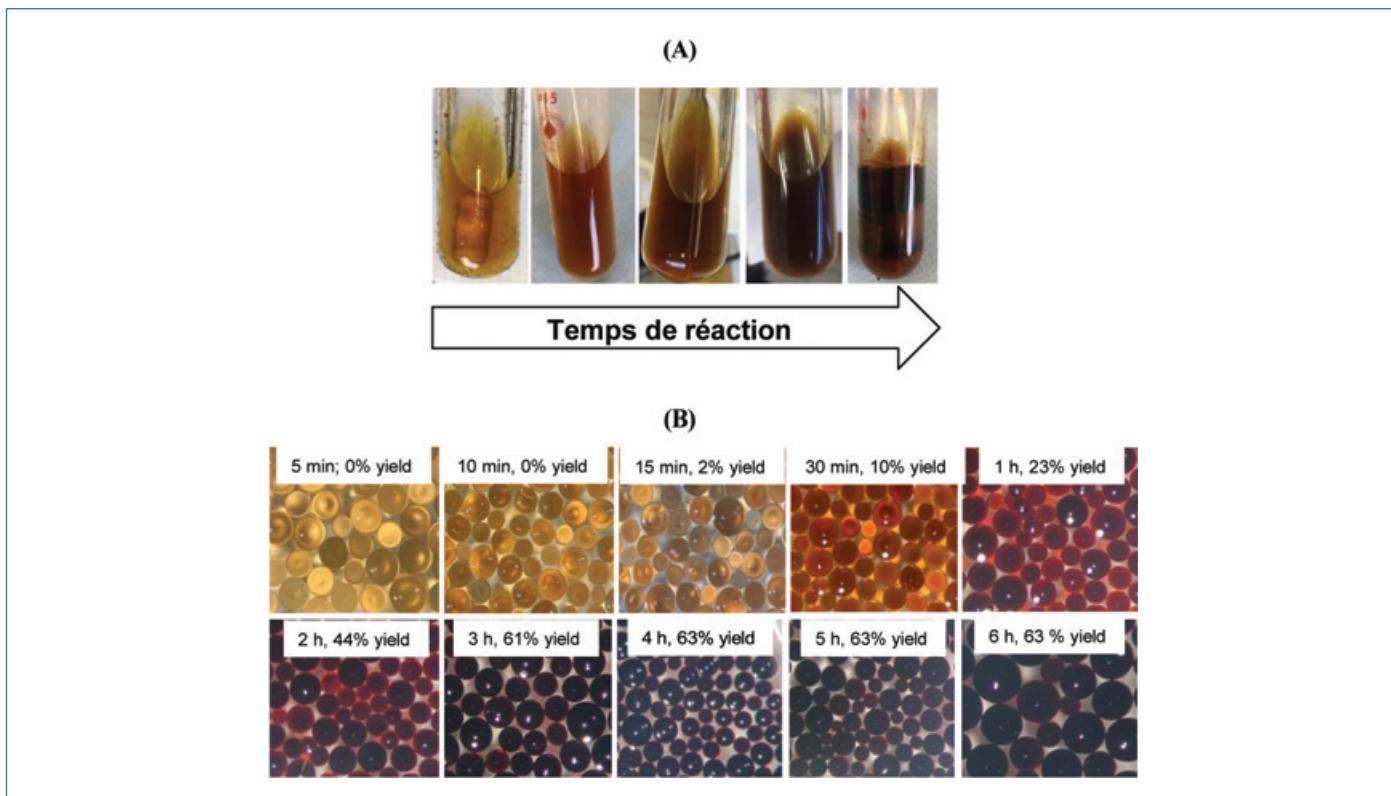


Figure 1 - (A) Formation et précipitation parasite des humines au cours de la conversion catalytique du fructose en acide lévulinique ; (B) dépôt des humines sur la surface du catalyseur (= désactivation) au cours de la réaction.

### Identifier l'enjeu scientifique

La biomasse, et plus particulièrement la biomasse lignocellulosique, représente un immense gisement de carbone renouvelable. Cette biomasse est constituée à 60-75 % de sucres à partir desquels il est « théoriquement » possible de fabriquer une multitude de composés chimiques. Cependant, si la littérature dans le domaine est foisonnante, force est de constater que le nombre d'exemples atteignant le stade industriel reste très limité (par exemple furfural, éthanol, xylitol) [1]. Sur le plan scientifique, l'un des obstacles provient des réactions parasites de dégradation des sucres conduisant à la formation de goudrons, aussi appelés humines. En plus de diminuer la sélectivité des réactions, ces humines se déposent sur les catalyseurs, conduisant à leur rapide désactivation (figure 1). Afin de limiter cette polycondensation des sucres, la très grande majorité des travaux consiste actuellement à convertir des solutions diluées de sucre (< 5 % en poids). Si cette approche permet effectivement d'augmenter la sélectivité des réactions et d'allonger la durée de vie des catalyseurs, elle conduit en retour à des productivités de réacteurs qui sont très loin des attentes actuelles de la chimie fine, ainsi qu'à des processus de purification et d'isolement des produits très énergivores [2-3]. Développer de nouvelles technologies capables de convertir, sélectivement, des solutions concentrées de sucre en produits chimiques d'intérêt, est l'un des grands défis de la chimie biosourcée sur lequel nous mettons nos efforts en termes de recherche depuis plusieurs années.

### Quelles sont les cibles potentielles ?

Contrairement au carbone fossile qui est majoritairement composé d'hydrogène et de carbone, la biomasse est beaucoup plus riche en oxygène. Dans ce domaine, notre stratégie n'est en aucun cas de rentrer en compétition avec la filière éprouvée du carbone fossile, mais plutôt de tirer profit

de la fonctionnalité chimique, parfois complexe, présente dans la biomasse, afin d'amener de nouvelles propriétés et d'atteindre des performances qu'il est difficile d'obtenir à partir du carbone fossile. Les polysaccharides représentent un exemple assez illustratif. Il s'agit de polymères naturels de sucre, qui possèdent des propriétés physicochimiques uniques avec très souvent de nouvelles performances par rapport aux polymères pétrosourcés, y compris en termes de biodégradabilité. C'est pour cette raison que les polysaccharides envahissent aujourd'hui de plus en plus le marché dans différents domaines tels que les matériaux, la cosmétique, l'agriculture, l'alimentaire, etc. Économiquement parlant, il fait sens en général de garder au maximum l'oxygène contenu dans la biomasse. La figure 2 illustre clairement que la valeur

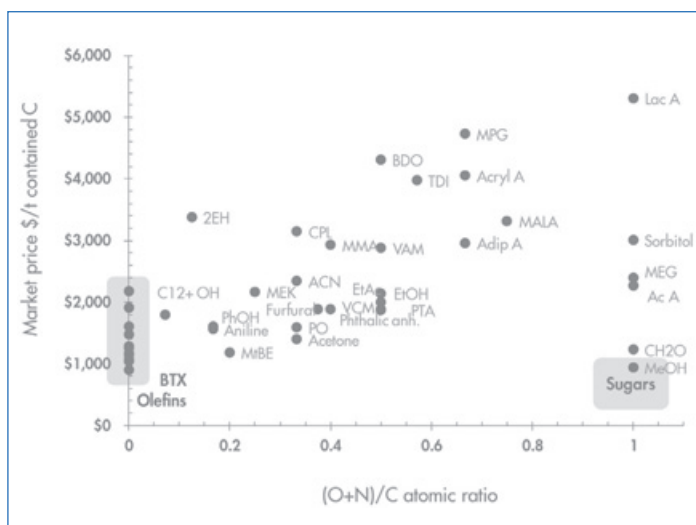


Figure 2 - Évolution du prix de marché des molécules biosourcées en fonction de leur teneur en oxygène et azote contenus dans la biomasse. (D'après [4]).

ajoutée des molécules biosourcées augmente avec leur teneur en oxygène (moins d'étapes de transformation), les rendant potentiellement plus compétitives sur le marché par rapport à leurs homologues pétrosourcés [4]. C'est aussi pour cette raison que le taux de substitution des molécules pétrosourcées par des molécules biosourcées est plus fort dans des domaines de plus haute valeur ajoutée comme la cosmétique, la détergence ou encore les peintures, des marchés qui sont également proches du consommateur, ce dernier étant très demandeur en composés renouvelables.

Il est important de souligner ici que, quelles que soient les cibles choisies, un produit biosourcé n'est en aucun cas un gage de durabilité, de biodégradabilité, de non-toxicité ; tout cela doit être démontré scientifiquement.

### Quels critères intégrer en recherche pour faciliter son transfert ?

Intégrer le plus en amont possible des recherches les problématiques industrielles en termes de productivité de réacteur, de sélectivité, de coût, etc., est un paramètre qui nous paraît essentiel en termes d'innovation, car cela permet d'identifier les questions et verrous scientifiques sur lesquels une recherche exploratoire sera réalisée. J.-P. Lange a récemment décrit un ensemble de critères simples permettant de guider les chimistes vers une recherche plus compétitive, en termes de transfert vers l'industrie [2-4]. Ces critères permettent également de bien identifier les efforts prioritaires en matière de recherche dans une optique de transfert. À titre d'exemple, le coût de production d'une molécule biosourcée doit être à minima inférieur au coût de la matière première plus le coût de sa transformation, et donc satisfaire à l'équation suivante dans laquelle N représente le nombre d'étapes réactionnelles et 200 est une constante estimant, macroscopiquement, le coût d'une transformation chimique :  
prix de mise sur le marché

$$< (\text{prix de la matière première} + 200 \times N)$$

En utilisant cette équation simple, on peut très rapidement estimer la viabilité économique d'une transformation chimique. Par exemple, à partir d'un glucose à 300 € la tonne, il est potentiellement attractif de synthétiser des produits oxygénés tels que de l'acide acrylique, de l'éthylène glycol, de l'acide acétique [4]. En revanche, produire des molécules de plus faible valeur ajoutée comme du benzène, de l'hydrogène ou de l'éthylène est, économiquement parlant, quasiment voué à l'échec [4]. Dans ce dernier cas, il sera alors nécessaire de faire évoluer la démarche scientifique, soit en développant de nouvelles technologies, moins énergivores et donc moins coûteuses, permettant de convertir le glucose en un minimum d'étapes, soit d'utiliser une autre source de biomasse moins onéreuse,

ces deux options soulevant bien évidemment des verrous scientifiques différents qu'il est important de considérer dès le début des recherches.

D'autres critères, plus liés à la réaction en elle-même, peuvent être également simplement utilisés pour accélérer le transfert vers l'industrie. Par exemple, il est généralement admis en industrie qu'1 g de catalyseur conduit à 1 kg de produit [2-3]. En considérant cette donnée purement appliquée, il devient rapidement possible de calculer le nombre de recyclages qu'il est nécessaire de réaliser avec un catalyseur, en réacteur batch, pour que ce dernier devienne intéressant d'un point de vue transfert industriel. Et nous encourageons tous les jeunes chercheur(se)s à prendre en compte ces critères : cinq à dix recyclages, comme souvent décrit dans les articles bibliographiques, ne permettent pas de répondre à cette question ! Pour les chercheurs souhaitant transférer leurs recherches, ce critère permet également de positionner des stratégies exploratoires au plus proche des enjeux scientifiques du domaine. Par exemple, afin d'augmenter la productivité des catalyseurs, est-il préférable d'explorer de nouvelles méthodes de conception de matériaux catalytiques ou d'étudier la mise en forme, la régénération des catalyseurs... ?

En chimie, la productivité des réacteurs est également un critère important à prendre en compte. Généralement, dans le domaine de la chimie fine, la productivité des réacteurs est supérieure à 60 kg/m<sup>3</sup>/h. À titre d'illustration, pour un réacteur de 10 m<sup>3</sup> qui fonctionne pendant 8 000 h par an, cela représente une production d'environ 4 800 t/an. Dans le domaine de la chimie biosourcée, et notamment dans la transformation des sucres en phase aqueuse, ce critère est généralement ignoré, le rendement de la réaction étant très souvent le principal critère d'évaluation d'une transformation chimique. Pourtant, lorsqu'on utilise ce critère de productivité, on s'aperçoit très rapidement qu'en partant de solutions très diluées, on fait bien souvent plus de la « dépollution de l'eau » qu'une réelle transformation des sucres ! En effet, comme mentionné ci-dessus, la plupart des travaux dans le domaine de la conversion des sucres en produits chimiques de spécialité sont réalisés au départ de solutions de concentration généralement inférieure à 3-5 % en poids, et ceci afin d'éviter les réactions de polycondensation.

Comprendre comment augmenter la productivité des réacteurs (catalyseurs plus performants, milieux plus concentrés, etc.) sans compromettre la sélectivité de la réaction et la durée de vie des catalyseurs nécessite une réflexion scientifique fondamentale qui n'a pas encore été réellement abordée. Il existe bien évidemment d'autres critères à considérer tels que ceux présentés sur la figure 3 et mentionnés notamment dans le cadre du PEPR SPLEEN [5].

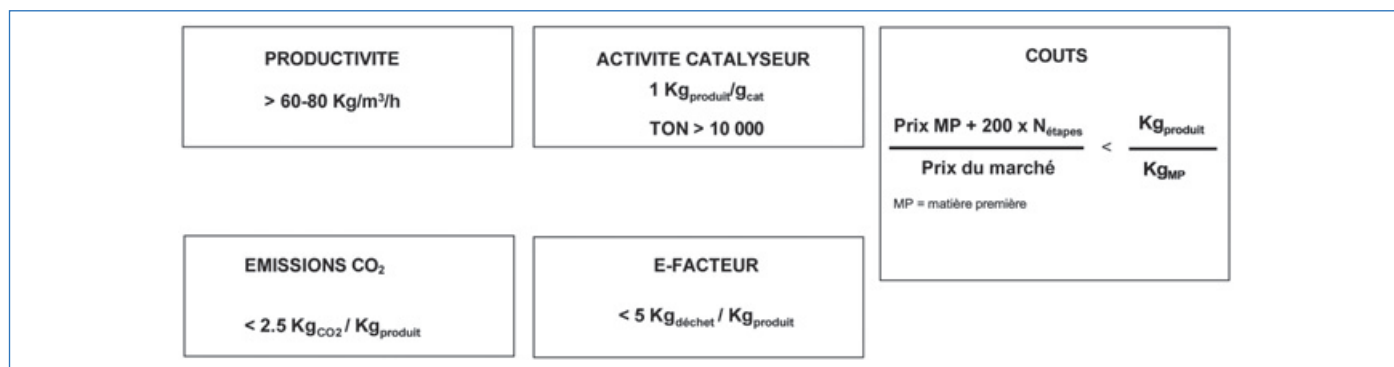


Figure 3 - Liste de quelques critères de succès pour le transfert d'une recherche académique vers l'industrie.

Ces critères, dont la liste n'est pas exhaustive, doivent être pris en compte par un chercheur souhaitant transférer ses travaux de recherche vers l'industrie, car ils permettent « d'aligner » des grandes questions scientifiques avec des problématiques industrielles ou sociétales prioritaires.

## **INCREASE : un « think tank » public-privé sur la chimie biosourcée**

La relation public-privé est le socle de l'innovation. Dans ce cadre, nous avons créé en 2012 la Fédération de Recherche (FR) CNRS INCREASE. Cette fédération est avant tout un réseau collaboratif entre des laboratoires académiques possédant des expertises scientifiques complémentaires et des industriels de la chimie (Solvay, L'Oréal, Pennakem, ARD, FCBA). L'objectif commun est de réaliser une recherche de pointe tout en intégrant, comme discuté ci-dessus, les problématiques de transfert vers l'industrie dès la définition des projets de recherche. Les industriels ont pour objectifs de définir les molécules cibles et le cahier des charges sur lesquels les chercheurs mettront à profit leurs expertises scientifiques. Convaincue que la rupture scientifique, et donc l'innovation, émergeront à la frontière de plusieurs champs disciplinaires, la FR CNRS INCREASE a été pensée comme une boîte à outils avec des chercheurs issus de différents domaines tels que la catalyse, le génie des procédés, l'impact environnemental, l'analyse de cycle de vie, la physicochimie, les assemblages (supra)moléculaires, les polymères, les sciences humaines et sociales, etc.

La stratégie scientifique développée par la FR CNRS INCREASE consiste à explorer à la frontière de la chimie et de la physique pour proposer de nouveaux modes d'activation des produits chimiques biosourcés. En particulier, le consortium explore une activation « physique » plutôt qu'une activation chimique, comme c'est habituellement le cas. L'idée directrice est basée sur la génération d'espèces hautement réactives (radicaux, ions, espèces excitées, etc.), principalement par l'application d'un champ électrique (plasma atmosphérique non thermique), d'ondes ultrasonores ou de forces mécaniques sur un substrat. Les espèces formées *in situ* sont très réactives et induisent la conversion des substrats, souvent par des réactions en cascade et à des températures globalement proches de l'ambiante, ce qui est d'un intérêt considérable compte tenu de l'instabilité thermique par exemple des sucres. Toutefois, en contrepartie de la grande réactivité de ces espèces, le contrôle de la sélectivité des réactions est très complexe. Dans ce contexte, un couplage avec la catalyse hétérogène est étudié, une approche également connue sous le nom de catalyse assistée. Cette stratégie consiste à confiner la formation de ces espèces actives, ou événements « physiques », à la surface d'un catalyseur solide, afin d'assister le catalyseur dans l'étape déterminante d'un cycle catalytique et de contrôler plus facilement la sélectivité de la réaction. L'étude des mécanismes, principalement à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de réactions modèles et d'outils analytiques multiples, sont au cœur des recherches, non seulement pour comprendre et optimiser les conditions de réaction, mais aussi, dans certains cas, pour prédire la réactivité de certains produits chimiques biosourcés.

Si les recherches réalisées dans le cadre de la FR CNRS INCREASE ont montré que ce concept ouvrait la voie à des produits chimiques difficilement accessibles par les voies catalytiques conventionnelles, la consommation d'énergie de

ces technologies représente encore un obstacle scientifique qui doit être surmonté pour mettre en œuvre ces technologies à plus grande échelle. Deux stratégies sont actuellement explorées en collaboration : le passage de réacteurs batch (réacteurs fermés) à des réacteurs à flux continu, et à nouveau le couplage systématique avec la catalyse pour réduire les temps de réaction et également pour utiliser plus efficacement l'énergie (chauffage local par exemple).

### **Exemple de réalisation : quand le coût devient un problème scientifique**

Projet initialement impulsé par la société ARD qui souhaitait développer une nouvelle voie d'accès à des tensioactifs biosourcés (alkylpolyglycosides), l'hydrolyse catalytique de la cellulose a été étudiée dans notre laboratoire, l'IC2MP, et ceci à partir de matières premières moins onéreuses (déchets de biomasse). Alors que la plupart des procédés d'hydrolyse de la cellulose implique l'eau comme solvant, le procédé développé a consisté à mettre en œuvre un broyage à sec (sans solvant) de la cellulose en présence d'un catalyseur acide [6] (figure 4). La clé du procédé repose sur un effet de synergie entre les effets mécaniques qui réduisent les interactions électroniques responsables de la « résistance » de la cellulose vis-à-vis de l'hydrolyse et l'action d'un catalyseur qui permet de protoner *in situ* les liaisons glycosidiques, conduisant ainsi à leur rupture. Ainsi, la cellulose broyée en présence d'acide sulfurique est sélectivement dépolymérisée en petits oligomères. Ces derniers, étant beaucoup plus réactifs que la cellulose, sont ensuite engagés avec succès dans des réactions de glycosylation conduisant à la formation d'alkylpolyglycosides (tensioactif utilisé en détergence), une famille de molécules cibles de la société ARD.

Un renforcement du projet avec la société Solvay, avec laquelle nous réalisons une recherche partenariale pérenne depuis de nombreuses années, a permis d'identifier des catalyseurs hétérogènes stables et recyclables au broyage, simplifiant ainsi considérablement les processus de purification par rapport à l'utilisation de l'acide sulfurique [7-8]. En parallèle, avec la société FCBA, la réactivité des hémicelluloses (deuxième polymère de sucre contenu dans la biomasse lignocellulosique) a été étudiée dans le procédé de broyage, ce qui a permis de transposer ce procédé en partant directement d'un déchet de biomasse non transformé, la paille, et d'accéder également à une nouvelle génération de tensioactifs [9]. Une analyse de cycle de vie réalisée par l'Institut des Sciences moléculaires de Bordeaux a montré que ce procédé permettait non seulement de diminuer globalement l'impact CO<sub>2</sub> d'un facteur 7 par rapport au procédé industriel actuel basé sur l'utilisation du glucose, mais également de réduire de 45 % la production d'effluents aqueux [10].

Sur la base de cette découverte, la start-up BioseDev, pilotée par deux anciens doctorants de l'IC2MP (Julien Souquet-Grumet et Florent Boissou), a été créée [11]. BioseDev développe aujourd'hui cette technologie de mécanocatalyse à l'échelle du kg, notamment pour l'extraction de sucres à partir de différents déchets de biomasse, essentiellement pour des applications dans le domaine de la cosmétique (voir article p. 29).

Dans l'eau, solvant souvent incontournable pour la transformation des sucres, d'autres approches très exploratoires sont également développées. Nous avons par exemple montré, en collaboration avec l'Institut de Chimie séparative de Marcoule, que des bulles de cavitation, formées par l'application d'une



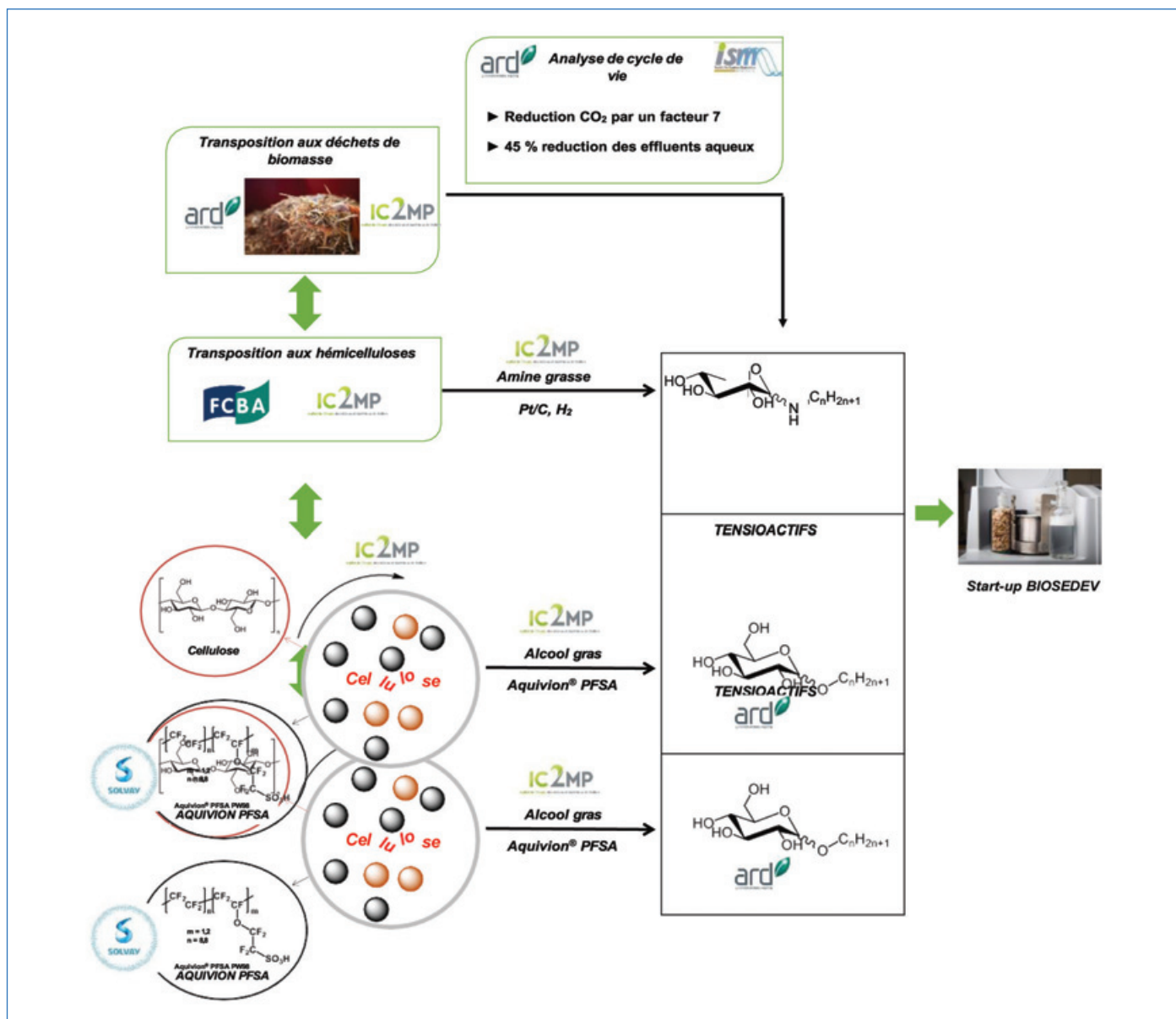


Figure 4 - Procédé de mécanocatalyse pour la synthèse de tensioactifs à partir de déchets de biomasse lignocellulosique : un exemple de projet collaboratif.

onde ultrasonore dans un liquide, peuvent se comporter comme des microréacteurs permettant l'activation de molécules gazeuses comme l'ammoniac ou la vapeur d'eau [12]. Même si nous sommes très clairement encore loin d'un transfert industriel, un des résultats marquants, obtenu en partenariat avec Solvay, est très certainement l'activation de  $\text{NH}_3$  par les ultrasons haute fréquence permettant la réduction d'oléfines sans catalyseur et sans apport d'hydrogène, l'hydrogène provenant du « craquage » *in situ* de  $\text{NH}_3$  [13]. En plus du dépôt de brevets, cette recherche partenariale avec différents industriels de la chimie a indéniablement permis aux chercheurs d'augmenter l'impact de leur recherche, que cela soit en termes de publications mais également dans la recherche de financements, dans l'ouverture vers le grand public et dans la formation. Par exemple, l'environnement de la FR CNRS INCREASE a servi de tremplin à Prince Amaniampong, chargé de recherche au CNRS, pour structurer son projet de recherche et obtenir une bourse ERC Starting Grant sur ces problématiques de couplage de la catalyse avec les ultrasons hautes fréquences (voir son article p. 21). Dans le montage de ce projet, les industriels ont indéniablement joué un rôle clé, notamment en nous guidant pour aligner le

potentiel de rupture du projet avec les grands enjeux de l'industrie chimique.

### L'évènementiel et l'importance du réseau

Le réseau est bien évidemment une des clés de l'innovation : impossible d'innover seul dans son coin ! Pour cette raison, nous avons créé et organisons tous les deux-trois ans à La Rochelle l'« International symposium on green chemistry » (ISGC) [14]. Ce congrès CNRS rassemble environ 600-700 personnes issues d'une cinquantaine de pays différents. Pensé comme la FR CNRS INCREASE, l'objectif d'ISGC est de faire se rencontrer des académiques et des industriels et de créer une plateforme d'échange pour faciliter le montage de projets public-privé. Il est notamment demandé aux industriels et aux académiques de présenter respectivement leurs attentes en matière d'innovation et la progression de l'expertise scientifique à caractère fondamental. L'ISGC a d'ailleurs été l'élément déclencheur de la création de la FR CNRS INCREASE et à partir de 2017, INCREASE a pris en charge l'organisation d'ISGC. Ce format semble attractif puisque, tout en restant un congrès scientifique, 35 à 40 % des participants sont des industriels, ce qui démontre à nouveau que

l'expertise scientifique, acquise et développée dans les laboratoires, est bien le socle de l'innovation.

Ce congrès a également permis de mettre les activités de l'IC2MP et de la FR CNRS INCREASE sur le devant de la scène, de tisser un réseau de collaborations à l'échelle internationale, réseau qui s'avère aujourd'hui indispensable pour mener à bien nos recherches et augmenter leur impact.

## L'innovation, un catalyseur pour la recherche exploratoire

### L'innovation

L'innovation est toujours difficile à appréhender. Par nature, elle est très risquée car nous évoluons dans des écosystèmes très dynamiques. Le rapprochement public-privé est certainement une option efficace pour créer de l'innovation, à condition toutefois d'inclure les deux parties dès la définition des projets de recherche. Pour le chercheur, ce partenariat peut modifier profondément sa vision sur une problématique scientifique ; il contribue par exemple à mieux identifier les grandes questions scientifiques auxquelles il est nécessaire de répondre et qui permettront, sur le long terme, de faire progresser la société. Pour l'industriel, cela lui permet d'accéder à un réseau d'expertise scientifique et de pouvoir anticiper plus facilement les verrous technologiques auxquels il fait face. Il est important de ne surtout pas opposer recherche dite fondamentale et recherche dite appliquée car il n'y a pas de frontière entre les deux mais un continuum.

### Lever un verrou scientifique

Cela nécessite du temps, de nombreuses collaborations, des discussions, parfois des échecs, et il est nécessaire de réunir les mondes de l'industrie, de la recherche, de la finance et des pouvoirs publics pour réussir à transformer une recherche en un succès industriel. Malheureusement, le modèle économique de notre société, basé sur une rentabilité à court terme, n'est pas vraiment propice à l'innovation. Le transfert d'un résultat issu de la recherche d'un laboratoire vers l'industrie nécessite méthode et temps ; on le voit actuellement dans le cadre de la transition énergétique.

### L'évaluation de la recherche

Même si elle évolue favorablement, notamment grâce à une forte impulsion du CNRS, l'évaluation de la recherche reste également un frein à l'innovation. En effet, à l'échelle internationale, la qualité des recherches est encore trop souvent indexée sur l'indice d'impact des journaux dans lesquels ces recherches sont publiées. Cela doit changer car l'indice d'impact des journaux n'est aucunement corrélé à l'impact des recherches. Si dans cet article, nous avons fait le choix

de focaliser la discussion sur le transfert « académie-industrie », il est important de souligner que cette recherche partenariale a également des conséquences directes dans d'autres domaines, comme par exemple la recherche de financements mais également l'ouverture vers le grand public. En effet, en alignant les grands défis scientifiques sur les grands problèmes sociétaux, il devient alors plus aisé de vulgariser la science et d'expliquer le rôle majeur de la recherche scientifique, souvent très abstraite pour le grand public.

La formation scientifique, la connaissance réciproque des milieux académique et industriel, la création de réseaux mixtes, la curiosité, l'écoute, l'échange et la capacité à rebondir sont très certainement les principaux critères de succès en termes d'innovation.

[1] [www.euroconsulting.be/upload/news/documents/20150422055455\\_EC\\_Sugar\\_Platform\\_final\\_report.pdf](http://www.euroconsulting.be/upload/news/documents/20150422055455_EC_Sugar_Platform_final_report.pdf)

[2] J.P. Lange, Renewable feedstocks: the problem of catalyst deactivation and its mitigation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p.13186-197.

[3] J.P. Lange, Catalysis for biorefineries-performance criteria for industrial operation, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, p. 4759-67.

[4] J.P. Lange, Towards circular carbo-chemicals – the metamorphosis of petrochemicals, *Energy Environ. Sci.*, **2021**, *14*, p. 4358-76.

[5] [www.celluleenergie.cnrs.fr/autres-pepr/pepr-spleen](http://www.celluleenergie.cnrs.fr/autres-pepr/pepr-spleen)

[6] F. Boissou, et al., Acid-assisted ball-milling of cellulose as an efficient pretreatment process for the production of butyl glycosides, *ChemSusChem*, **2015**, *8*(19), p. 3263-69.

[7] A. Karam et al., Conversion of cellulose to amphiphilic alkyl glycosides catalyzed by Aquivion, a perfluorosulfonic acid polymer, *ChemSusChem*, **2017**, *10*(18), p. 3604-10.

[8] A. Karam et al., Mechanocatalytic depolymerization of cellulose with perfluorinated sulfonic acid ionomers, *Front. Chem.*, **2018**, *22*(6), p. 74.

[9] J.F. Sierra Cantor et al., Mechanocatalytic depolymerization of hemicellulose to low molecular weight oligosaccharides over Aquivion ionomer, *RSC Sustain.*, **2023**, *1*, p. 446-453.

[10] R. Brière et al., Life cycle assessment of the production of surface-active alkyl polyglycosides from acid-assisted ball-milled wheat straw compared to the conventional production based on corn-starch, *Green Chem.*, **2018**, *20*, p.2135-41.

[11] <https://biosedev.com>

[12] A. Humblot et al., Conversion of ammonia to hydrazine induced by high frequency ultrasound, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(48), p. 25230-234.

[13] A. Humblot et al., Sonochemically-induced reduction of alkenes to alkanes with ammonia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*(51), e202212719.

[14] <https://ic2mp.labo.univ-poitiers.fr/isgc-2022-la-rochelle-may-16-20>

### François JÉRÔME,

Directeur de recherche au CNRS, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285-CNRS, Université de Poitiers.

**François JÉRÔME a reçu le prix Innovation 2023 de la division SCF Catalyse (DivCat).**

\* [francois.jerome@univ-poitiers.fr](mailto:francois.jerome@univ-poitiers.fr)



 Toute l'actualité de la  
Société Chimique de France  
et bien plus...  
**societechimiquedefrance.fr**

## Sonochemistry and sonocatalysis: Harnessing sound for enhanced catalytic-assisted reactions

**Abstract** The integration of high-frequency ultrasound (HFUS) with heterogeneous catalysis presents a synergistic method for converting renewable sources into valuable chemicals. Utilizing ultrasound-induced cavitation bubbles as microreactors for activating recalcitrant bonds becomes a pivotal initial step in unconventional assisted catalysis. Engineered catalytic materials enable precise control over the location, timing, and nature of cavitation bubbles, offering a promising avenue to reduce the global acoustic energy needed for initiation and selectively manage ultrasound-induced catalytic reactions.

**Keywords** Sonocatalysis, cavitation bubble, catalysis, microreactor, radicals, chemical reactions.

**Résumé** **Sonochimie et sonocatalyse : exploiter le son pour des réactions catalytiques améliorées**  
L'intégration de l'ultrason haute fréquence (HFUS) avec la catalyse hétérogène conduit à une méthode synergique pour convertir des ressources renouvelables en produits chimiques précieux. L'utilisation de bulles de cavitation induites par ultrasons comme microréacteurs pour activer des liaisons « récalcitrantes » devient une étape initiale cruciale pour la catalyse assistée non conventionnelle. Des matériaux catalytiques spécifiquement conçus permettent un contrôle précis de l'emplacement, du timing et du mode de cavitation des bulles, offrant une voie prometteuse pour réduire l'énergie acoustique globale nécessaire à l'initiation et gérer sélectivement les réactions catalytiques induites par ultrasons.

**Mots-clés** Sonocatalyse, bulle de cavitation, catalyse, microréacteur, radicaux, réactions chimiques.

Sonochemistry, a groundbreaking and cost-effective technique, has emerged as a beacon of hope in the field of sustainable chemical syntheses. Its rise is fueled by an ever-mounting concern for environmental impacts. This transformative journey owes much to the pioneering work of Loomis and associates [1], who unearthed the profound physical and chemical effects triggered by ultrasonic frequencies. Initially confined to a specialized domain, sonochemistry has now transcended its boundaries, venturing into the vast landscapes of inter- and multidisciplinary fields. From nanotechnology to drug delivery [2-9], its applications have blossomed, promising innovative solutions to a host of contemporary challenges. The

essence of sonochemistry lies in the irradiation of liquids with ultrasound, a process that locally induces pressure fluctuations [10]. When a liquid experience a localized pressure decrease, it plunges below its vapor pressure threshold, birthing a cavitation bubble. This bubble, composed of gas and vaporized liquid, expands in size (as depicted in *figure 1a*) before eventually collapsing with great violence. As it absorbs energy from the surrounding sound waves, it engenders extreme yet confined conditions within its imploded cavity – conditions characterized by astonishingly high temperatures and pressures [11-14]. Simultaneously, this dramatic collapse unleashes shock waves, high-speed jets, and reactive radicals.

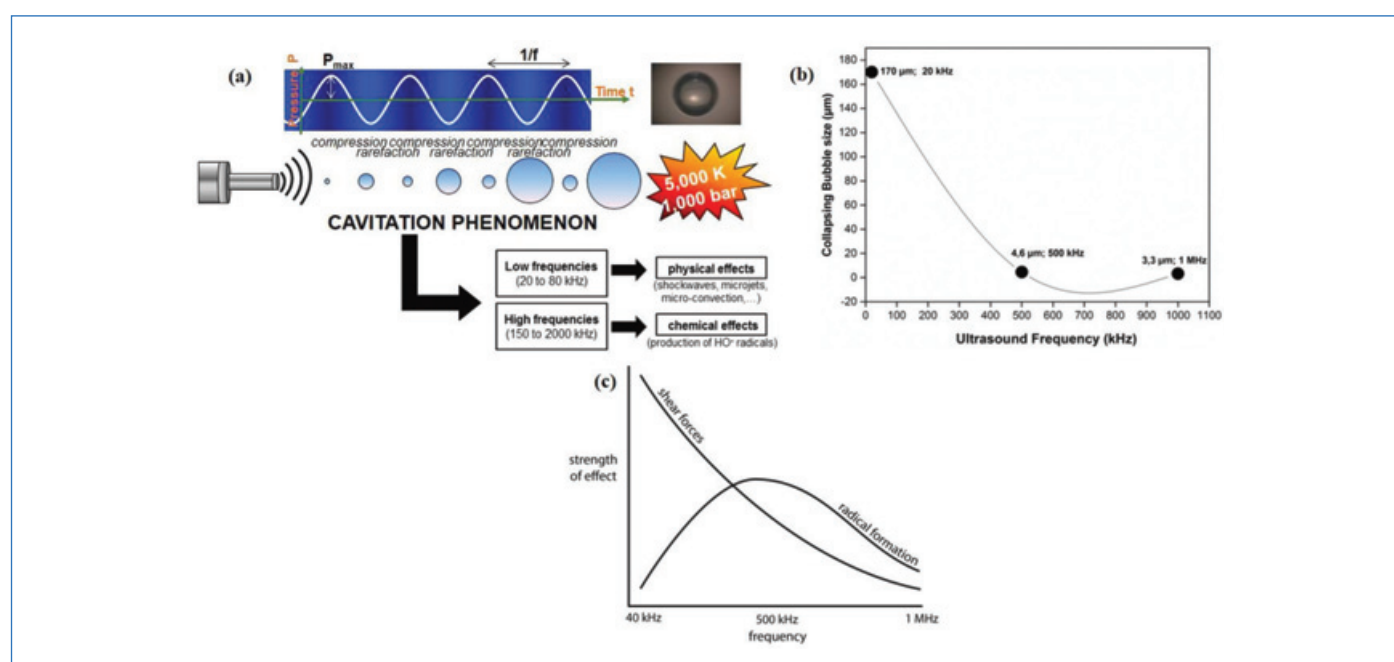


Figure 1 - (a) Cavitation phenomenon, (b) Collapsing bubble size as a function of ultrasound frequency, and (c) Cavitation strength effect as a function of ultrasound frequency.



These extreme conditions stand as the primary catalysts for the chemical and physical transformations brought about by acoustic cavitation in liquids [15-16].

However, it is worth noting that the nature of these effects' hinges on the range of ultrasound frequencies applied. For instance, low-frequency ultrasound (LFUS) in the range of 20-80 kHz engenders the formation of sizable cavitation bubbles (around 170  $\mu\text{m}$  at 20 kHz) [17-18]. Their implosions predominantly induce physical effects, such as the generation of shock waves and high-speed jets. Consequently, LFUS finds applications in particle size attrition, enhanced mass transfer, crystallization, extractions, and more [19].

In stark contrast, high-frequency ultrasound (HFUS), operating in the range of 100-800 kHz, generates an abundance of smaller cavitation bubbles (approximately 4.6  $\mu\text{m}$  at 550 kHz) [17-18]. These smaller bubbles tend to enhance the production of radicals, which can, in turn, initiate chemical reactions (as illustrated in *figure 1b*). The choice of ultrasound frequency allows for a strategic balance between optimizing locally induced shear forces (microstreaming, microjets, shockwaves, and heat) and promoting radical formation (*figure 1c*). Recently, the field of chemical processes has witnessed a resurgence of interest in ultrasound applications, particularly in the fields of organic chemistry and catalysis. This resurgence is driven by the growing societal demand for alternative activation technologies. Within this context, the terms "sonochemistry" and "sonocatalysis" have been coined to encapsulate these transformative concepts [12, 20-21].

This article aims to provide an insightful exploration of the vast potential of ultrasound in activating recalcitrant chemical bonds, leading to the production of high-value-added chemicals. Whether in homogeneous or heterogeneous conditions, ultrasound emerges as a powerful ally in the quest for innovative and sustainable chemical synthesis pathways.

### Cavitation induced effects: General concept

Ultrasonic irradiation, a powerful technique, exerts profound physicochemical changes on liquid solutions, encompassing mechanical, chemical, and thermal effects. In this captivating process, the spotlight falls not only on the liquids themselves but also on the cavitation bubbles, which undergo remarkable transformations when subjected to ultrasound, giving rise to a cascade of secondary phenomena. The mechanical impact of ultrasound takes center stage, manifesting in various fascinating forms. Firstly, there's the phenomenon of acoustic microstreaming, a mesmerizing dance orchestrated by cavitating bubbles as they engage in oscillatory radial motions in response to the acoustic field. This microstreaming effect sets the stage for intriguing fluid movements within the liquid environment. Secondly, we encounter the dynamic duo of microjets and shockwaves. These are born from the sheer force of ultrasound, as it propels the cavitation bubbles into intense, directed motions, creating high-speed liquid microjets and propagating shockwaves. These phenomena, akin to nature's own choreography, play a pivotal role in the profound transformations occurring under ultrasound's influence. Moving into the thermal field, we find localized heating brought about by ultrasound's thermal effects. Here, the action unfolds as bubbles deftly convert acoustic energy into mechanical energy. This newfound energy is subsequently transformed into heat, warming the surrounding environment. It's as if ultrasound possesses the

power to create miniature furnaces within the liquid, igniting localized temperature increases that can have significant consequences for chemical reactions and processes. Yet, the true magic of ultrasound lies in its chemical wizardry. The chemical effect of ultrasound unfurls a world of possibilities, as it unleashes a host of reactive radical species. These radicals emerge as if conjured by the ultrasound itself, formed in situ during the ultrasonic irradiation process. Once born into this turbulent environment, these radical species possess the power to initiate chemical reactions of great complexity and importance. They are the catalysts of transformation, turning the relatively tranquil liquid milieu into a hotbed of chemical activity. Ultrasonic irradiation is not merely a tool for stirring or heating liquids; it is a symphony of physical and chemical marvels. From the mesmerizing ballet of cavitation bubbles to the dramatic choreography of shockwaves and microjets, and the alchemical creation of reactive radicals, ultrasound's influence on liquid environments is a testament to the astonishing interplay of science and nature. Its potential applications in various fields, from chemistry to medicine, continue to expand as we unravel more of its mysteries and harness its powers for the betterment of our world.

### Ultrasound induced chemical reactions: Impactful role of sound

A cavitation bubble, when viewed from a chemical perspective, takes on the role of a miniature chemical reactor [22]. These microscopic bubbles, nestled within their cavities, create an environment where the extreme conditions of pressure (reaching up to 1,000 bar) and temperature (soaring to 5,000 K) give rise to unique chemical reactions [23]. For instance, subjecting water to high-frequency ultrasound generates tiny cavitation bubbles that serve as micro-reactors. Inside these bubbles, water molecules undergo dissociation to form  $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{H}$  radicals [24]. Upon the bubble's implosion, these radicals are ejected into the surrounding liquid, initiating chemical reactions. This phenomenon is known as homogeneous sonochemistry. The choice of reactant plays a pivotal role in the outcome of organic reactions conducted under ultrasound irradiation. Reactants with high vapor pressure properties tend to diffuse into the cavitation bubbles, leading to their pyrolysis within the bubble interior. Conversely, reactants with low vapor pressure properties typically remain in the bulk phase, where they predominantly interact with shockwaves or react with radicals released during bubble implosion. Thus, one can fine-tune the reactivity of a sonochemical reaction to achieve either pyrolysis-like or radical-like reactions by carefully selecting reactants [22, 24]. In recent research aimed at comprehending and demonstrating the concept of homogeneous sonochemistry and the modulation of reactant behavior, we explored the reactivity of alcoholic aqueous solutions of glucose at varying concentrations under high-frequency ultrasound (550 kHz) (*figure 2*).

At high glucose concentrations (> 40 wt. %), the interaction between the substrate and cavitation bubbles is intensified, leading to glucose "pyrolysis" and the in-situ formation of levoglucosane [22]. Conversely, at low glucose concentrations (< 10 wt. %), glucose reacts with radicals ( $\cdot\text{OH}$  and  $\cdot\text{H}$ ) in the bulk solution, resulting in the oxidation of glucose to either gluconic or glucuronic acid, depending on the gas atmosphere (*figure 3*) [24].



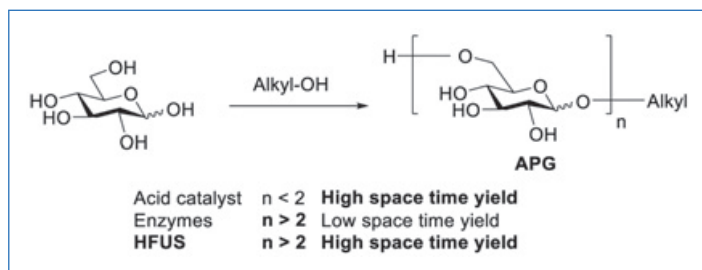


Figure 2 - HFUS induced alkylpolyglycoside formation.

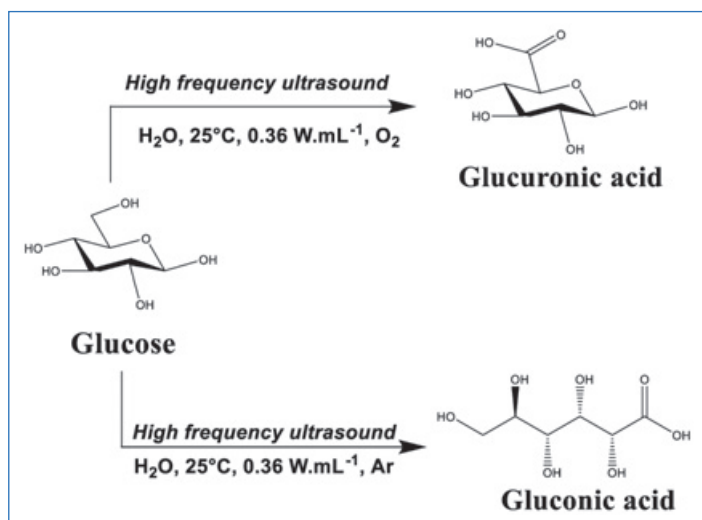


Figure 3 - Sonochemically induced conversion of sugars to value-added products.

These examples vividly illustrate how reactant concentrations can be adjusted to modulate sonochemical reactivity. Thanks to the extreme pressure and temperature conditions within cavitation bubbles, sonoluminescence spectroscopy has demonstrated that gaseous molecules with high bond dissociation energies, such as  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{CH}_4$ , can undergo cleavage inside these bubbles [25-27]. This cleavage leads to the formation of radicals and triggers sonochemical reactions. For instance, ultrasonic irradiation (355 kHz) of a mixture containing nitrogen, methane, water, and acetic acid has been shown to yield amino acids such as glycine, ethylglycine, and alanine [28-29]. Such cavitation syntheses open exciting avenues in the study of the origin of life, as evidenced by recent computational simulations showing that cavitation impacts on various gaseous mixtures can lead to the formation of prebiotic monomers like urea, glycolaldehyde, glyceraldehyde, cyanamide, and formamide [29]. A groundbreaking study by Pflieger in 2017, employing sonoluminescence spectroscopy, revealed that NH species can be formed within cavitation bubble interiors when an aqueous solution of  $\text{NH}_3$  (0.17 wt. %) is subjected to 359 kHz ultrasound frequency [27].

Inspired by these findings, our research group recently investigated and demonstrated that cavitation bubbles, generated by ultrasonic irradiation of aqueous  $\text{NH}_3$  at a high frequency (525 kHz), serve as micro-reactors for activating and converting  $\text{NH}_3$  to NH species [30]. This conversion, achieved without the need for any catalyst, yields hydrazine at the bubble-liquid interface. Notably, the segregation of in-situ produced hydrazine in the bulk solution, maintained at approximately  $30^\circ\text{C}$ , effectively prevents its thermal degradation – a challenge commonly encountered in current hydrazine production technologies. In essence, cavitation

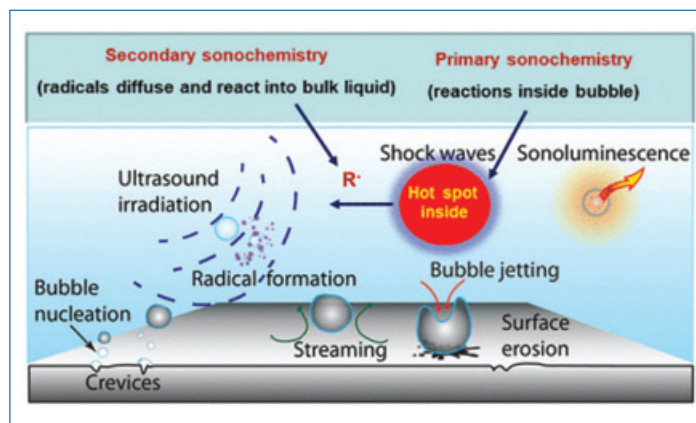


Figure 4 - Cavitation bubble nucleation on solid surfaces.

bubbles, propelled into action by ultrasound, emerge as fascinating micro-reactors with the potential to revolutionize chemical processes, enhance our understanding of the origins of life, and provide innovative solutions to long-standing challenges in chemical synthesis and production.

### Sonocatalysis: Sound-assisted catalytic reactions

While homogeneous cavitation holds great promise for intensifying chemical reactions and altering reaction mechanisms, it often demands exceptionally high-peak negative pressure thresholds ( $-140 \text{ MPa}$ ) and acoustic power to initiate bubble nucleation and subsequent cavitation generation. This limitation stems from the need for homogeneous nucleation, which necessitates a substantial amount of energy. To overcome this challenge, an ingenious approach involves the introduction of a solid materials (figure 4).

This strategy serves to facilitate bubble nucleation on solid surfaces, reducing the surface energy required to initiate bubble formation and, consequently, allowing for more precise control over the selectivity of radical reactions induced by ultrasound irradiation. In stark contrast to homogeneous solutions, the formation of cavitation bubbles in a heterogeneous solution takes place primarily on the surfaces of solid particles due to heterogeneous bubble nucleation. This physical phenomenon has emerged as a crucial element in sonochemistry, offering the potential for significant enhancements in the selective transfer of in-situ produced radicals to the surface of a solid catalyst. This, in turn, enables superior control over reaction selectivity. Furthermore, the dispersion of the catalyst and reactants, as well as mass transfer, are markedly improved by physical effects such as turbulent flow and shock waves, resulting in enhanced reaction rates. To illustrate the transformative potential of this approach, consider the case of a  $\text{CuO}$  solid catalyst used for the oxidation of glucose under ultrasound irradiation at 550 kHz in an argon (Ar) gas atmosphere [31]. Here, a remarkable synergy between the non-noble metal oxide catalyst and high-frequency ultrasound was harnessed for glucose oxidation. While both  $\text{CuO}$  and high-frequency ultrasound individually possess the capability to oxidize glucose into gluconic acid, their combined application resulted in a profound shift in reaction selectivity. Glucuronic acid emerged as the dominant product, thanks to the efficient in-situ interactions between radicals and the  $\text{CuO}$  catalyst surface. Mechanistically,  $\text{H}\cdot$  radicals generated through the sonolysis of water were entrapped by the surface lattice

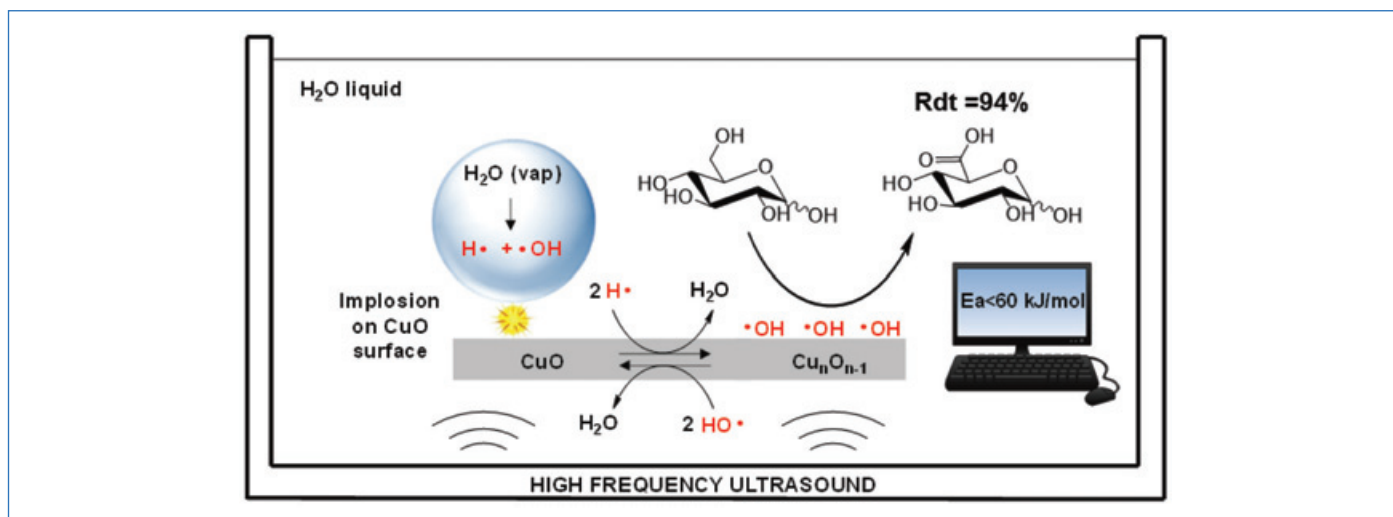


Figure 5 - Sonochemically-induced conversion of glucose to glucuronic acid over  $\text{CuO}$  catalyst.

oxygen of the  $\text{CuO}$  catalyst, leaving  $\cdot\text{OH}$  radicals highly concentrated on the catalyst surface. This concentration rendered the ring-opening of glucose energetically unfavorable, favoring instead the selective oxidation of glucose to glucuronic acid (as depicted in figure 5).

In a similar vein, the oxidation of benzyl alcohol in the presence of a  $\text{CuO}$  catalyst under high-frequency ultrasound (576 kHz) in an argon atmosphere led to the formation of phenol via a demethylenation mechanism facilitated by the synergistic effect of the  $\text{CuO}$  catalyst and ultrasound irradiation [32]. Mechanistically,  $\cdot\text{OH}$  radicals formed in situ through the sonolysis of water were captured on the surface of the  $\text{CuO}$  catalyst. This surface interaction sequentially activated OH and C-H bonds in benzyl alcohol on the catalyst surface, resulting in the formation of adsorbed benzaldehyde as an intermediate. Subsequently, benzaldehyde underwent C-C cleavage to form the phenyl ring, which was then hydroxylated to yield phenol.

Summarily, the marriage of solid catalysts and ultrasound irradiation brings forth a transformative synergy, enabling the precise control of reaction selectivity and the acceleration of reaction rates. This collaborative approach holds immense promise for advancing the field of sonochemistry and facilitating the design of innovative and efficient chemical processes.

## Perspective

These illustrative examples underscore the remarkable potential of ultrasound technology to revolutionize innovative approaches in the fields of chemistry and catalysis, particularly on an industrial scale. However, understanding the underlying principles of ultrasound generation and propagation is crucial to harness its full capabilities. Ultrasound waves are generated by applying an oscillating electrical charge to piezoelectric materials. These materials convert the electrical signal into mechanical vibrations, which are then transmitted through the piezoelectric material into the surrounding medium, propagating the ultrasound wave. The field of sound transmitted from a transducer can be divided into two distinct regions, known as the near field and the far field. The near field refers to the region close to the transducer beam, while the far field extends beyond this point. In the far field, the acoustic intensity gradually diminishes until it eventually reaches zero. The length of the near field in a given transducer setup determines

the maximum depth (referred to as "N") of the natural focus of the transducer. This depth is determined by the following equation:

$$N = \frac{D^2}{4\lambda} = \frac{fD^2}{4c}$$

where  $D$  is the transducer diameter,  $f$  is the transducer frequency,  $\lambda$  is the wavelength and  $c$  is the speed of sound in the medium.

According to this equation, the natural focal distance of an unfocused ultrasound transducer is directly proportional to both the transducer's diameter and its frequency. Consequently, it might seem logical that achieving a large focal distance for industrial applications, which ensures effective acoustic intensities at low frequencies, would require the use of large transducers. However, in practice, deploying such large transducers can often be impractical and costly. This limitation is what makes the utilization of high-frequency ultrasound an attractive choice when addressing scalability concerns in industrial ultrasonic applications. High-frequency ultrasound can provide the necessary intensity for various chemical effects while using more compact transducers. However, it's important to strike a delicate balance between the choice of frequency within the range of 100 kHz to 1 MHz for high-frequency ultrasounds and the dimensions of the transducer. This balance is essential to maximize the chemical effects induced during the collapse of cavitation bubbles, ensuring that industrial processes benefit from the advantages of ultrasound technology without compromising practicality and cost-effectiveness.

Even as we delve deeper into the possibilities of harnessing cavitation in chemical reactions, a formidable challenge continues to loom large on the horizon: the substantial energy requirements associated with nucleating cavitation bubbles within pristine reaction media. This issue poses a critical concern, not only in terms of energy efficiency but also in optimizing productivity per unit of input energy. To address this challenge head-on, my recent receipt of an ERC Starting Grant for the "ConCASM" project ("Controlling Cavitation for the Activation of Small Molecules") marks an exciting milestone. The central question driving this scientific endeavor is: How can we effectively bypass the demanding energy thresholds inherent in homogeneous solutions and exert precise control over cavitation, ensuring that it occurs in close proximity to the catalyst? The ultimate goal is to

enhance our ability to dictate the selectivity of chemical reactions. The ConCASM project represents a pioneering effort to pioneer the frontiers of energy-efficient ultrasound-assisted catalytic reactions. By tackling the fundamental question of energy-efficient cavitation control, we aim to pave the way for groundbreaking insights and novel methodologies that will transform the landscape of chemical synthesis and catalysis. The project's vision is not only to illuminate the path toward energy-efficient chemical processes but also to unlock the true potential of ultrasound as a catalyst and catalyst activator. Through innovative research and experimentation, we seek to unravel the mysteries of cavitation and harness its power in ways that were previously inconceivable. Our hope is that the outcomes of this ambitious undertaking will significantly contribute to a more sustainable and efficient future for chemical reactions and industrial processes alike.

Prince Nana Amaniampong is grateful to the CNRS, Research Federation INCREASE, the University of Poitiers, and the Region Nouvelle Aquitaine. The ANR JCJC AminoSound Project ID ANR-20-CE07-0006 is acknowledged for financial support.

[1] K.S. Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Scientific American*, **1989**, 260(2), p. 80-86.  
 [2] E.V. Skorb *et al.*, Sonochemical formation of metal sponges, *Nanoscale*, **2011**, 3(3), p. 985-993.  
 [3] E.V. Skorb, D.V. Andreeva, H. Möhwald, Generation of a porous luminescent structure through ultrasonically induced pathways of silicon modification, *Angew. Chem.*, **2012**, 124(21), p. 5228-32.  
 [4] X. Su, R.G. Thomas, L.D. Bharatula, J.J. Kwan, Remote targeted implantation of sound-sensitive biodegradable multi-cavity microparticles with focused ultrasound, *Sci. Rep.*, **2019**, 9(1), 9349.  
 [5] J.J. Kwan *et al.*, Ultrasound-propelled nanocups for drug delivery, *Small*, **2015**, 11(39), p. 5305-14.  
 [6] J. Kwan *et al.*, Ultrahigh-speed dynamics of micrometer-scale inertial cavitation from nanoparticles, *Phys. Rev. Appl.*, **2016**, 6(4), 044004.  
 [7] R.G. Thomas, U.S. Jonnalagadda, J.J. Kwan, Biomedical applications for gas-stabilizing solid cavitation agents, *Langmuir*, **2019**, 35(31), p. 10106-115.  
 [8] T.M. Porter, Tailoring cavitation nuclei for biomedical applications, *J. Acoust. Soc. Am.*, **2018**, 143(3), 1861.  
 [9] C.D. Arvanitis, M. Bazan-Peregrino, B. Rifai, L.W. Seymour, C.C. Coussios, Cavitation-enhanced extravasation for drug delivery, *Ultrasound Med. Biol.*, **2011**, 37(11), p. 1838-52.  
 [10] T. Leighton, *The acoustic bubble*, Academic press, **2012**.  
 [11] K.S. Suslick, The chemistry of ultrasound, *The yearbook of science and the future*, **1994**, p. 138.  
 [12] K.S. Suslick, Sonochemistry, *Science*, **1990**, 247(4949), p. 1439-45.  
 [13] K.S. Suslick, N.C. Eddingsaas, D.J. Flannigan, S.D. Hopkins, H. Xu, Extreme conditions during multibubble cavitation: Sonoluminescence as a spectroscopic probe. *Ultrason. Sonochem.*, **2011**, 18(4), p. 842-846.  
 [14] K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline, Sonochemical hot spot, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108(18), p. 5641-42.

[15] K.S. Suslick, J.W. Goodale, P.F. Schubert, H.H. Wang, Sonochemistry and sonocatalysis of metal carbonyls, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105(18), p. 5781-85.  
 [16] K.S. Suslick, D.J. Flannigan, Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2008**, 59, p. 659-683.  
 [17] M. Ashokkumar, The characterization of acoustic cavitation bubbles - an overview, *Ultrason. Sonochem.*, **2011**, 18(4), p. 864-872.  
 [18] A. Brothie, F. Grieser, M. Ashokkumar, Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, 102(8), 084302.  
 [19] D. Peters, Ultrasound in materials chemistry, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6(10), p. 1605-18.  
 [20] L.H. Thompson, L. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38(4), p. 1215-49.  
 [21] D.G. Shchukin, E. Skorb, V. Belova, H. Möhwald, Ultrasonic cavitation at solid surfaces, *Adv. Mater.*, **2011**, 23(17), p. 1922-34.  
 [22] P.N. Amaniampong *et al.*, Catalyst-free synthesis of alkylpolyglycosides induced by high-frequency ultrasound, *ChemSusChem*, **2018**, 11(16), p. 2673-76.  
 [23] E.J. Hart, A. Henglein, Sonochemistry of aqueous solutions: hydrogen-oxygen combustion in cavitation bubbles, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91(13), p. 3654-56.  
 [24] P.N. Amaniampong *et al.*, Selective and catalyst-free oxidation of D-glucose to D-glucuronic acid induced by high-frequency ultrasound, *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 40650.  
 [25] M.P. Brenner, S. Hilgenfeldt, D. Lohse, Single-bubble sonoluminescence, *Rev. Mod. Phys.*, **2002**, 74(2), 425.  
 [26] L.A. Crum, R.A. Roy, Sonoluminescence, *Science*, **1994**, 266(5183), p. 233-234.  
 [27] R. Pflieger, T. Ouerhani, T. Belmonte, S.I. Nikitenko, Use of NH (A 3 II-X 3 Σ-) sonoluminescence for diagnostics of nonequilibrium plasma produced by multibubble cavitation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19(38), p. 26272-279.  
 [28] A. Sokolskaya, Glycine and alanine synthesis from formaldehyde and hydroxylamine in the field of ultrasound waves, *Orig. Life*, **1976**, 7(3), p. 183-185.  
 [29] N.-H. Kalson, D. Furman, Y. Zeiri, Cavitation-induced synthesis of biogenic molecules on primordial Earth, *ACS Cent. Sci.*, **2017**, 3(9), p. 1041-49.  
 [30] A. Humblot *et al.*, Conversion of ammonia to hydrazine induced by high-frequency ultrasound, *Angew. Chem.*, **2021**, 133(48), p. 25434-438.  
 [31] P.N. Amaniampong *et al.*, Synergistic effect of high-frequency ultrasound with cupric oxide catalyst resulting in a selectivity switch in glucose oxidation under argon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(37), p. 14772-779.  
 [32] T. Bahry *et al.*, Water-assisted sonochemically-induced demethylation of benzyl alcohol to phenol over a structurally stable cupric oxide catalyst, *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, 13(10), p. 2982-93.

**Prince Nana AMANIAMPONG**,  
 CNRS Researcher, Institut de Chimie des  
 Milieux et Matériaux de Poitiers, Université  
 de Poitiers, CNRS.



**Prince N. AMANIAMPONG was awarded  
 with the Young Researcher Award in 2022  
 by the Catalysis Division (DivCat) of the  
 French Chemical Society.**

\* [prince.nana.amaniampong@univ-poitiers.fr](mailto:prince.nana.amaniampong@univ-poitiers.fr)





### Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

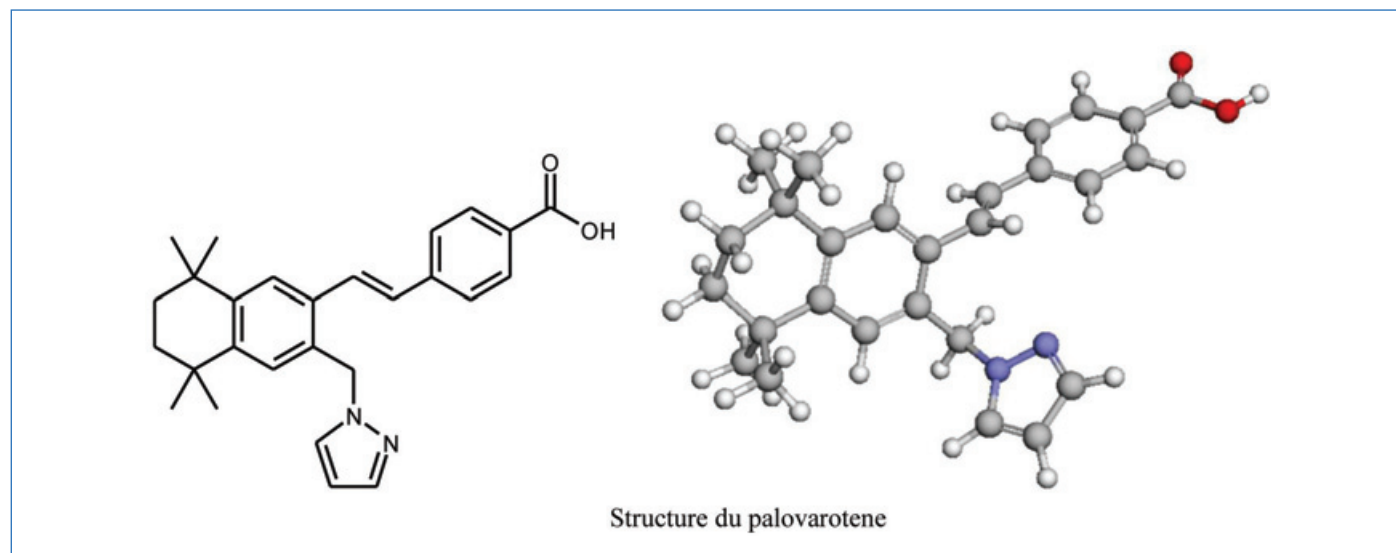
#### Bilan des approbations FDA en août 2023

Au cours de cette période, deux nouvelles molécules de synthèse et trois nouvelles molécules d'origine biologique ont été approuvées.

#### Molécules de synthèse

Principe actif	Compagnie	Indication
Avacincaptad pegol sodium	Iveric Bio	Dégénérescence maculaire liée à l'âge (DMLA)
Palovarotene	Ipsen Inc.	Fibrodysplasie ossifiante progressive

La fibrodysplasie ossifiante progressive (FOP, aussi appelée maladie de l'homme de pierre), se caractérise par une ossification progressive des muscles squelettiques et des tendons. C'est une maladie génétique rare qui est due à une mutation dans le gène ACVR1. Le **palovarotene** est la première molécule approuvée pour le traitement de la FOP. Il bloque la formation de nouveau matériel osseux par une action agoniste sur le récepteur gamma de l'acide rétinoïque (RAR $\gamma$ ).



Nomenclature : 4-[(E)-2-[5,5,8,8-tetramethyl-3-[(1H-pyrazol-1-yl)methyl]-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-2-yl]ethenyl]benzoic acid ; N° CAS : 410528-02-81.

\*La représentation 3D provient du site Drugbank : [https://go.drugbank.com/structures/small\\_molecule\\_drugs/DB05467](https://go.drugbank.com/structures/small_molecule_drugs/DB05467)

L'**avacincaptad pegol** est un aptamère (oligonucléotide ARN synthétique) couplé à une chaîne polyéthylène glycol. Il cible le facteur C5 du complément ; le complément est un groupe de protéines qui joue un rôle clé dans le système immunitaire inné, ce système est impliqué dans le développement de la DMLA. Il est administré par voie intra-vitréenne. Séquence de l'aptamère (39 résidus) : CGCCGCGUCUCAGGCGCUGAGUCUGAGUUUACCGUCGT.

#### Molécules d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Talquetamab-tgvs	Anticorps monoclonal	Janssen Biotech	Myélome multiple
Elranatamab	Anticorps monoclonal	Pfizer Inc.	Myélome multiple
Pozelimab-bbfg	Anticorps monoclonal	Regeneron Pharmaceuticals	Syndrome de Chaple

Le **talquetamab** est un anticorps bispécifique dirigé contre deux cibles : le CD3, un antigène de surface des lymphocytes T, et un membre des récepteurs couplés à la protéine G (GPCR5D), un antigène associé à la tumeur. Les anticorps bispécifiques sont des anticorps construits de manière à ce que chacun de leurs deux bras puisse se lier à un antigène différent. Le talquetamab se lie aux deux cibles, attirant les cellules T à proximité des cellules tumorales, provoquant une réponse cytotoxique des lymphocytes T.



L'**elranatamab** est aussi un anticorps bispécifique dont les cibles sont le CD3 des lymphocytes T et l'antigène de maturation des lymphocytes B. L'**elranatamab** est administré par voie sous-cutanée.

Le syndrome de Chaple (hyperactivation du complément, thrombose angiopathique, entéropathie exsudative, aussi appelée entéropathie avec perte de protéines) est une maladie génétique très rare récemment découverte, causée par des mutations délétères du gène CD55. Les patients souffrent souvent de manifestations chroniques qui peuvent entraîner des complications potentiellement mortelles. Le **pozelimab** en se liant à la protéine C5 est un inhibiteur du complément.

<sup>(1)</sup>Drugbank est une banque de données sur les principes actifs accessible sur Internet : D.S. Wishart *et al.*, DrugBank 5.0: a major update to the DrugBank database for 2018, *Nucleic Acids Res.*, 2018, 46, p. D1074-D1082, <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1037>

## Actualités des substances actives phytopharmaceutiques

Septembre-octobre 2023

### Retraits et modifications d'autorisation

Suite au non-renouvellement de la dimoxystrobine, les AMM de produits concernés seront retirées au 31 janvier 2024. Aucune demande de renouvellement n'ayant été présentée pour le *Bacillus pumilus* QST 2808 ni pour le penflufen, leur approbation européenne a expiré le 31 août pour le premier et expirera pour le second le 31 janvier 2024. Enfin, les AMM de six fongicides à base d'ipconazole sont retirés en France par décision du 7 juillet 2023.

Les AMM de produits à base de prosulfocarbe sont toutes modifiées par de nouvelles conditions d'emploi.

Deux insecticides, respectivement à base d'une souche d'*Adoxophyes orana granulovirus* pour l'un et de (Z)-13-octadécénal associé au (Z)-9-hexadécénal et au (Z)-11-hexadécénal pour l'autre, sont retirés du marché, ainsi que neuf attractifs phéromones agissant par confusion sexuelle respectivement à base de (E,E)-8,10-dodécadien-1-ol (deux produits), d'acétate de (E,Z)-3,8-tétradécadien-1-yle associé à l'acétate de (E,Z,Z)-3,8,11-décatétratrien-1-yle, d'acétate de (E,E)-8,10-dodécadien-1-ol, de (Z,Z)-3,13-octadécadiényle associé à l'acétate de (E,Z)-3,13-octadécadiényle, d'acétate de (E,Z)-7,9-dodécadien-1-yle seul ou associé à l'acétate de (Z)-9-dodécén-1-yle, d'acétate de (E,Z,Z)-3,8,11-tétradécatrien-1-yle associé à l'acétate de (E,Z)-3,8-tétradécadien-1-yle, d'acétate de (E/Z) 9-dodécényle.

### Délivrance d'AMM

Il faut noter que de nombreuses discussions sont en cours, autour de l'examen de réapprobation sur la liste européenne du glyphosate après le 15 décembre 2023, et sur la réorientation des plans successifs Ecophyto démarrés en 2009. On est passé de 51 627 tonnes de substances actives vendues en 2009 auxquelles s'ajoutent 8 833 tonnes de substances utilisables en agriculture biologique, respectivement à 43 103 tonnes et 24 896 tonnes en 2021. Un rapport de mission interministérielle diffusé le 4 juillet peut donc conclure à la réduction effective des usages et des risques. Néanmoins, « aucune des actions menées jusqu'à présent dans le cadre du plan ne semble susceptible d'entraîner la massification de ces démarches de substitution aux produits phytosanitaires ». Outre la poursuite de cette réduction des usages, le nouveau plan Ecophyto 2030, préparé par le Comité d'orientation stratégique et de suivi, devrait anticiper les retraits en identifiant et finançant les besoins de recherche, de développement et d'accompagnement.

En France, depuis 2015, les demandes d'autorisations de mise sur le marché des produits phytosanitaires – environ deux mille dossiers par an – sont instruites par l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail). Deux cents concernent de nouveaux produits ou le renouvellement d'autorisations parvenues à échéance, modifiées quant aux usages, au nom commercial, à l'emballage ou à la formulation. Un certain nombre sont des demandes de permis de commerce parallèle. La réglementation utilise le terme de produits phytopharmaceutiques ou agropharmaceutiques.

Les substances actives utilisées en agriculture doivent être approuvées selon une procédure commune aux États membres européens.

Ensuite, les produits commerciaux sont évalués au niveau européen collectivement, par zone géographique, par les États membres sous la coordination de l'Autorité européenne de sécurité alimentaire (EFSA). Depuis 2011, les États sont répartis en trois zones. La France appartient à la zone Sud, avec la Bulgarie, la Grèce, l'Espagne, l'Italie, Chypre, Malte, la Croatie et le Portugal. Le demandeur industriel peut déposer son dossier devant l'État membre de son choix et de sa zone, l'évaluation s'étend ensuite à tous les États de la zone qui peuvent la commenter. **Les décisions d'autorisation ou de rejet sont nationales.**

Les dossiers déposés en France sont évalués par l'ANSES sous forme d'expertises collectives, pluridisciplinaires et contradictoires, qui portent sur la validité scientifique des données, l'efficacité des produits, les risques pour l'homme (applicateur, travailleur, personne géographiquement proche du site traité, consommateur), les risques pour l'environnement (eaux de surface et souterraines, air, sol), pour la faune et pour la flore. Des recommandations pour l'usage du produit sont formulées dans le rapport d'évaluation. Les experts sont des chercheurs, ingénieurs, agronomes, chimistes, pharmaciens, vétérinaires, de l'Agence et d'autres États membres accompagnés de deux comités spécialisés (produits phytopharmaceutiques chimiques pour l'un, micro et macro-organismes utiles aux végétaux pour l'autre) composés de personnalités scientifiques extérieures à l'Agence. Les conclusions de l'évaluation, usage par usage demandé par l'industriel, sont publiques.

Les produits de biocontrôle – macro-organismes tels qu'insectes, acariens, nématodes, et micro-organismes tels que champignons, bactéries, virus, médiateurs chimiques tels que phéromones – font l'objet d'un dispositif spécifique d'évaluation moins contraignant dans le but de favoriser leur substitution aux produits de synthèse chimique dits conventionnels.

L'ANSES se prononce aussi sur les demandes de permis de commerce parallèle: un produit autorisé dans un État membre d'origine peut être mis sur le marché français sous réserve de l'octroi d'un permis de commerce parallèle s'il est établi que sa composition est identique à celle d'un produit déjà autorisé en France appelé produit de référence; la durée d'autorisation et les conditions d'usage sont les mêmes que celles du produit de référence.

L'évaluation et les AMM pour produits à usage vétérinaire sont délivrés par l'Agence nationale du médicament vétérinaire, au sein de l'ANSES.

Les fongicides utilisés en santé humaine contre les mycoses relèvent de l'Agence européenne du médicament, relayée en France par l'Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM). Les insecticides utilisés contre les vecteurs de maladies humaines à l'échelle de plusieurs pays sont évalués par l'Organisation mondiale de la santé.

De nouvelles AMM ont été délivrées à un herbicide et à quatre fongicides. L'herbicide est à base de flufénacet associé au diflufénican en suspension concentrée pour grandes cultures. Les fongicides sont respectivement, pour deux à base de difénoconazole en concentré émulsionnable pour toutes cultures agricoles, à base de prothioconazole associé au tébuconazole en concentré émulsionnable pour grandes cultures et cultures légumières, à base de méfentrifluconazole associé au boscalide en suspension concentrée pour grandes cultures.

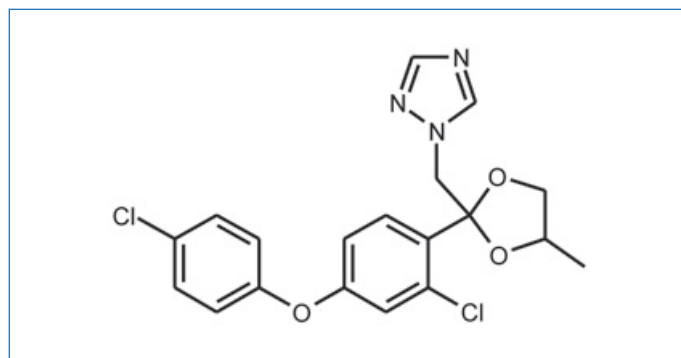
### Modifications d'AMM (renouvellements, modifications d'usages)

Un fongicide à base de benzovindiflupyr est renouvelé avec extension d'usage, un autre à base de difénoconazole avec modifications des conditions d'emploi, un troisième à base de fluxapyroxade associé au méfentrifluconazole est renouvelé avec extension d'usage majeur. Un herbicide à base de flaza-sulfuron est renouvelé après examen et réapprobation de la

substance active. Un insecticide à base d'une souche de *Metarhizium anisopliae* est renouvelé avec retrait d'usage. Un insecticide à base de phosphore d'aluminium est renouvelé avec extension d'usage majeur.

Le **difénoconazole** est un fongicide de la famille des triazoles, systémique, inhibiteur de la biosynthèse des stérols. Absorbé par les feuilles, il est utilisé en traitement foliaire et traitement de semences. Il est très persistant dans l'eau et les sols, et induit des résistances. Les isomères cis et trans sont dans les rapports de 0,7 à 1,5.

Il a été introduit en France par Ciba-Geigy en 1989.



Le difénoconazole (CAS n° 119446-68-3).

Nom IUPAC : Cis, trans-3-chloro-4-[4-méthyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)méthyl]-1,3-dioxolan-2-yl]phényl 4-chlorophényl éther.

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).

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...

Mis à disposition CAPES et AGRÉGATION aux épreuves orales

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

## BioseDev et la valorisation de la biomasse végétale



**Date de création :** 2019

**Implantation :** Poitiers

**Secteur d'activité :** valorisation des biomasses végétales pour les industries cosmétique, agricole et agroalimentaire

**Technologie :** broyage planétaire

**Fondateurs :** Florent Boissou et Julien Souquet-Grumey

**Financement, subventions, crédits :** BPIFrance, Grand Poitiers, Région Nouvelle Aquitaine

**Produits :** poudres végétales aux propriétés fonctionnelles ou bioactives

**Une ambition :** proposer des solutions durables et efficaces issues du biosourcé

• [www.biosedev.com](http://www.biosedev.com)

La quête de durabilité dans la production de composés chimiques a conduit des entrepreneurs à transposer des travaux de laboratoire en solutions commerciales prometteuses. BioseDev, société basée à Poitiers, spécialisée dans la valorisation de coproduits végétaux non alimentaires en ingrédients fonctionnels ou actifs, incarne cette innovation et ouvre de nouvelles pistes pour un futur biosourcé.

BioseDev, créée en octobre 2019, se fixe pour objectif de démontrer qu'il est possible d'allier haut rendement, flexibilité, durabilité et bas coût dans un même procédé de production. Ce procédé offre plusieurs avantages importants, notamment un rendement élevé, une adaptabilité dans le choix des matières premières végétales, une approche durable sans utilisation d'eau ou de solvants, et des coûts de production maîtrisés. Cette approche audacieuse basée sur la mécano-chimie, clé de voûte de l'entreprise, suscite un intérêt croissant dans le monde de la chimie.

La mécano-chimie [1] est une branche de la chimie qui exploite l'effet de forces mécaniques variées telles que la compression, le cisaillement ou la friction générés par exemple dans un broyeur à haute énergie, un extrudeur ou tout autre type de machines pouvant produire ce type de forces. Celles-ci vont pouvoir apporter une énergie suffisante pour réaliser diverses réactions chimiques, de nombreux domaines étant concernés : catalyse, chimie organique, métallurgie, chimie biosourcée...

La mécano-chimie n'utilise aucun solvant, lui permettant ainsi d'être considérée comme une chimie verte en supprimant l'usage de solvant nocif ou le besoin de retraitement d'effluents liquides. En effet, le mélange intime de composés divers permet de réaliser des réactions qui sont complexes

en milieu liquide car les réactifs utilisés sont peu solubles dans des solvants usuels ou leurs polarités sont trop différentes.

La mécano-chimie est donc particulièrement adaptée à la transformation de la biomasse. En effet, celle-ci est composée de polymères (polysaccharides, lignine, protéines) qui sont insolubles dans les solvants conventionnels et qui ont des polarités très différentes entre eux. Dans les années 1960, des études ont démontré [2] qu'il était possible de transformer des polymères issus de biomasse par broyage à billes, notamment en réduisant leurs poids moléculaires. Mais ce n'est que récemment que le couplage de la catalyse avec la mécano-chimie a permis d'obtenir des résultats très encourageants pour la transformation verte de la biomasse. Ainsi, Blair [3] puis Schüth [4] ont réussi à totalement transformer la partie polysaccharidique de biomasses lignocellulosiques en sucres de deuxième génération grâce à l'utilisation de catalyseurs acides durant le broyage de biomasses riches en polysaccharides. Cependant, il reste encore de nombreux verrous pour une exploitation industrielle de la mécano-chimie.

### Naissance de BioseDev

L'histoire de BioseDev a pris racine dans les travaux de thèse de l'un de ses cofondateurs, Florent Boissou. À l'époque, ce doctorant cherchait à développer un procédé de transformation de la paille en bio-tensioactifs en collaboration avec la société ARD. Ses recherches l'ont rapidement conduit à explorer un procédé de broyage haute énergie par voie sèche (figure 1). Ce procédé innovant, fonctionnant à température ambiante et ne nécessitant ni eau ni solvant, a incité Florent Boissou et son associé, Julien Souquet-Grumey, à créer une entreprise avec un potentiel inexploité jusque-là.

Cette technologie, bien que prometteuse, n'avait jusqu'alors été développée qu'en laboratoire, sans franchir le pas vers l'échelle industrielle. C'est ce que les fondateurs ambitionnent : lever tous les verrous technologiques de cette transposition afin d'avoir un outil unique au monde capable de transformer des tonnes de biomasse pour différentes industries.

### L'innovation clé : des oligosaccharides issus de la biomasse végétale

Le principe de cette technologie repose sur la transformation des polysaccharides de la biomasse végétale par des phénomènes d'impact et de friction impliquant des billes en mouvement planétaire, associé à de la catalyse. Il a été démontré que l'apport thermique durant le broyage n'est pas à l'origine de la dépolymérisation des polysaccharides, mais que celle-ci est induite par les forces de traction et de compression générées par les collisions des billes en déformant les liaisons glucosidiques des polysaccharides [5].

Contrairement à d'autres méthodes, BioseDev ne dépolymérise pas les polysaccharides jusqu'aux monomères, préférant se concentrer sur la création d'oligosaccharides qui ont une plus grande valeur (figure 2).

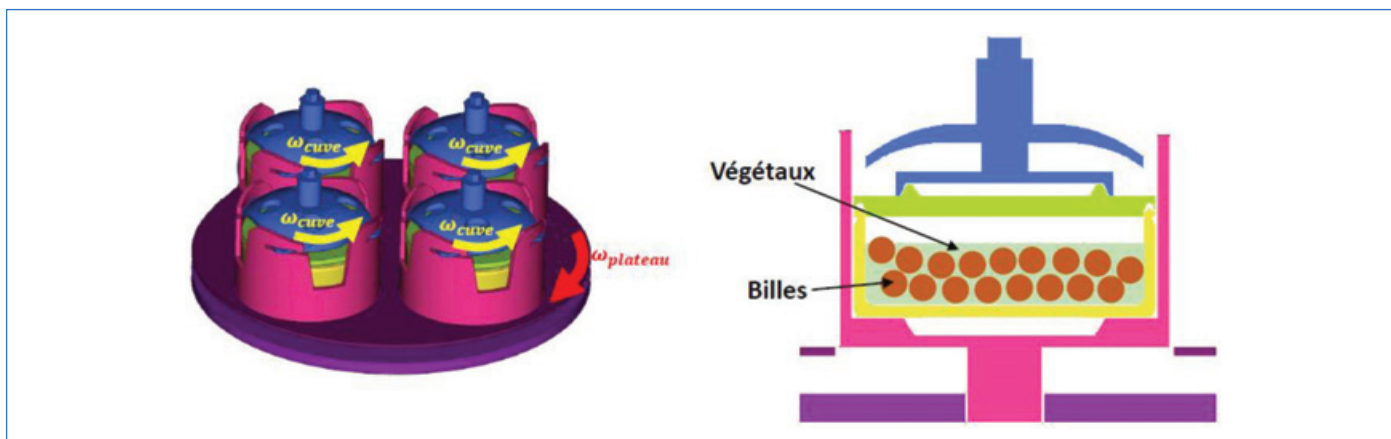


Figure 1 - Vue 3D du broyeur à haute énergie BioseDev.

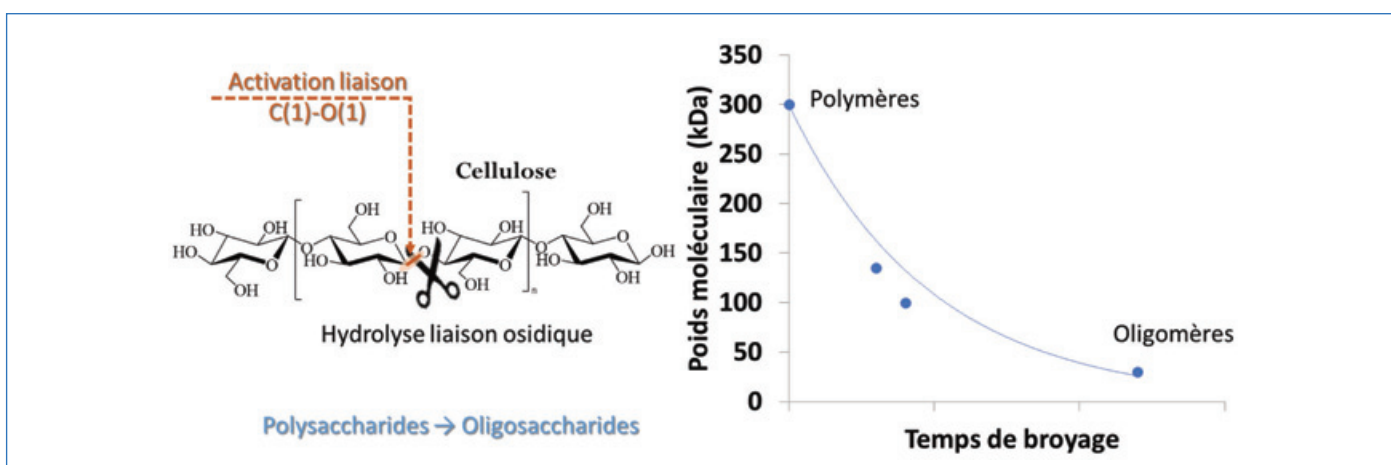


Figure 2 - Impact de la mécano-chimie sur les polysaccharides.

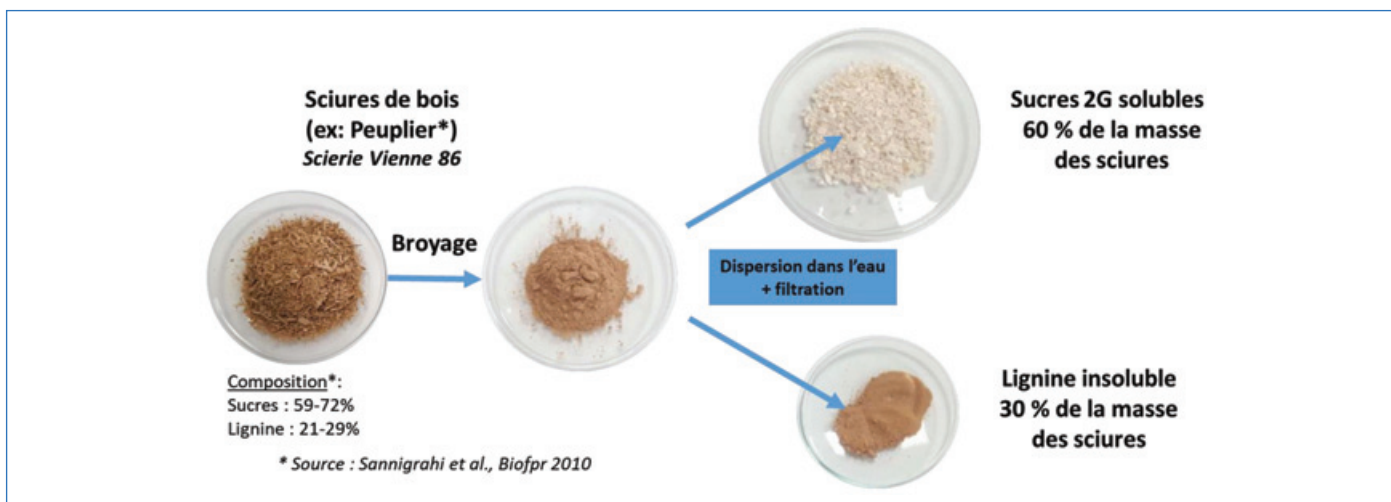


Figure 3 - Étapes de production et d'extraction des oligosaccharides.

BioseDev, grâce à son procédé, est capable de générer des mélanges d'oligosaccharides à partir de diverses biomasses végétales. Par exemple à partir de sciures de bois du peuplier, il est possible de produire des oligosaccharides avec un rendement massique de 60 % de la sciure de départ (figure 3). Le procédé se déroule en trois étapes : le broyage de la sciure en présence de catalyseur, la mise en solution aqueuse avec la filtration de la lignine insoluble, et enfin le séchage par atomisation des oligosaccharides.

Les oligosaccharides obtenus ont été analysés par spectrométrie de masse MALDI-TOF (figure 4). Des oligomères de glucose

sont présents avec des degrés de polymérisation allant de 1 à 12. Issus de la dépolymérisation des hémicelluloses, des oligomères de xylose allant d'un degré de polymérisation de 2 à 8 décorés ou non par des fonctions acétyles ou acides 4-O-méthyle glucuronique sont détectés. Enfin, des oligomères de glucose et xylose sont présents dans le mélange.

Ces oligosaccharides extraits peuvent ensuite être utilisés comme ingrédients fonctionnels ou actifs, dont les applications sont vastes et variées. Ils trouvent leur place dans l'industrie alimentaire en tant qu'émulsifiants naturels et agents épaississants. Les oligosaccharides deviennent également des



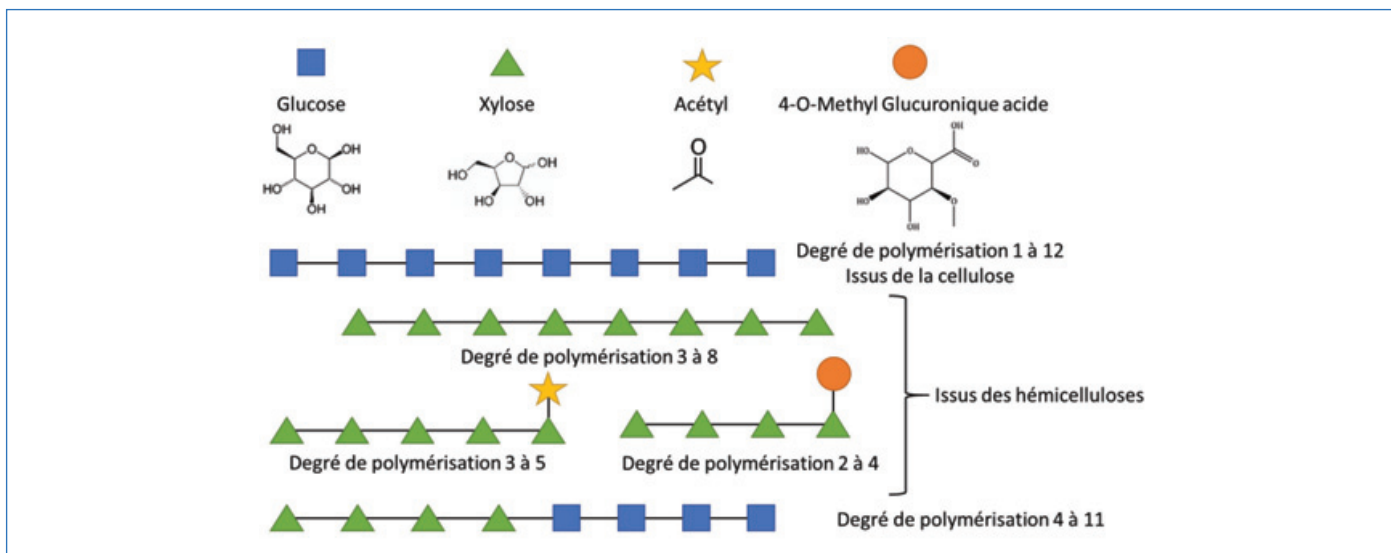


Figure 4 - Structure des oligosaccharides générés par le broyage.

alliés précieux de l'industrie cosmétique, contribuant à la préservation de l'hydratation de la peau et à l'amélioration de sa barrière protectrice. En agriculture, ils seront peut-être les produits phytosanitaires du futur.

### Des émulsifiants naturels et performants

Les poudres végétales produites par BioseDev sont notamment testées dans la création d'émulsions huile dans eau (figure 5), selon le principe du Pickering, pour des applications alimentaires ou cosmétiques. L'un des points forts de ces poudres est leur capacité à stabiliser de manière efficace ces émulsions, grâce à leur nature amphiphile et à leurs propriétés surfactantes naturelles. Les émulsions obtenues présentent une bonne stabilité après plusieurs mois, ce qui les rend utilisables pour une gamme variée de produits, de la formulation de crèmes cosmétiques à l'élaboration d'aliments innovants. BioseDev, en lien avec ses partenaires, continue à travailler sur l'amélioration de ses poudres, notamment en ce qui concerne la couleur des émulsions. L'utilisation de matières végétales plus blanches pourrait permettre d'obtenir des émulsions avec une teinte plus claire, répondant ainsi aux préférences de la cosmétique. La bifonctionnalité de ces poudres émulsifiantes est également à l'étude avec des propriétés potentielles antioxydantes, hydratantes ou régénérantes.



Figure 5 - Émulsion obtenue à partir d'une poudre végétale BioseDev.

### Partenariat avec l'Université de Poitiers

BioseDev est hébergée à l'Université de Poitiers, fruit de la collaboration fructueuse entre la recherche universitaire et l'entrepreneuriat. Cette synergie a été essentielle pour son développement, tant sur l'aspect matériel que pour le renforcement de son innovation.

L'entreprise entretient d'ailleurs de nombreuses collaborations avec le monde de la recherche dans des secteurs très variés. Elle travaille notamment avec le CRT Agir afin de créer des ingrédients Clean Label pour l'agroalimentaire.

Les résultats illustrent comment la recherche scientifique de pointe peut se traduire par des innovations prometteuses et des opportunités commerciales dans le domaine de la chimie. Aujourd'hui, les oligosaccharides extraits de la biomasse végétale incarnent l'avenir de la valorisation de la biomasse. Leur adaptabilité et leur polyvalence permettent

de toucher divers secteurs industriels, contribuant ainsi à l'innovation, à la durabilité et à la protection de l'environnement. Les applications potentielles sont vastes et continuent d'évoluer à mesure que la recherche progresse, promettant un avenir radieux pour BioseDev et les industries qu'elle sert.

- [1] J.-L. Do, T. Friščić, Mechanochemistry: a force of synthesis, *ACS Cent. Sci.*, **2017**, 3(1), p. 13.
- [2] H.J. Bavor Jr, Accelerated biodegradation of cellulosic substrates, *LSU Historical Dissertations and Theses*, **1974**, 2709, p. 18.
- [3] S.M. Hick *et al.*, Mechano-catalysis for biomass-derived chemicals and fuels, *Green Chem.*, **2010**, 12, p. 468-474.
- [4] N. Meine, R. Rinaldi, F. Scüth, Solvent-free catalytic depolymerization of cellulose to water-soluble oligosaccharides, *ChemSusChem.*, **2012**, 5(8), p. 1449-54.
- [5] H. Kobayashi *et al.*, Impact of tensile and compressive forces on the hydrolysis of cellulose and chitin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23, p. 15908-916.

Florent BOISSOU,  
Président de BioseDev, Poitiers.

\* Florent.boissou@biosedev.com

## Le Tournoi français des chimistes

### Une compétition pour se former par la recherche et se confronter à la pluridisciplinarité

**Résumé** Depuis 2021, le Tournoi français des chimistes (TFChim) est organisé par plusieurs grandes écoles et universités à destination de leurs étudiant-es de niveau L3 et M1. L'objectif pédagogique est de développer des compétences transverses telles que la communication, le sens critique et le travail d'équipe et que les étudiant-es puissent pratiquer la démarche scientifique. Cette activité pédagogique amène également les étudiant-es à échanger avec leurs pairs sur les différentes façons d'aborder et de traiter un problème scientifique commun, dans le cadre d'une approche souvent pluridisciplinaire. Cet article montre d'une part en quoi la compétition intègre tous les éléments de la formation par la recherche, et d'autre part comment la pluridisciplinarité des approches s'exprime au cœur des réponses expérimentales aux questionnements proposés. La 3<sup>e</sup> édition de ce tournoi, qui a vu concourir neuf établissements d'enseignement supérieur, a pu servir d'objet d'étude pour un premier retour d'expérience, avant la 4<sup>e</sup> édition prévue à l'ENS de Lyon en mars 2024. Cet article complète celui paru le mois précédent qui traitait de la genèse, du déroulement et des enjeux relatifs à ce tournoi.

**Mots-clés** Enseignement, travaux pratiques, formation par la recherche, lien recherche-formation, pluridisciplinarité.

#### **Abstract** The French chemists' tournament: a multidisciplinary research-based learning competition

Since 2021, the Tournoi français des chimistes (TFChim) has been organized by several "grandes écoles" and universities for their L3 and M1 students to develop multidisciplinary skills such as communication, critical thinking and teamwork, and to practice the scientific method. This pedagogical activity also encourages students to exchange views with their peers on different ways of approaching and dealing with a common scientific problem, often within the framework of a multidisciplinary approach. This article shows how the competition integrates all the elements of research-based learning and how multidisciplinary approaches are expressed in the experimental answers to the proposed problems. The 3<sup>rd</sup> edition of this tournament, in which nine higher education establishments competed, was used as an object of study for initial feedback, prior to the 4<sup>th</sup> edition scheduled to take place at the ENS Lyon in March 2024. This article complements the one published the previous month which dealt with the creation, progression and challenges related to this tournament.

**Keywords** Teaching, laboratory work, research-based learning, research and teaching nexus, multidisciplinary.

Le Tournoi français des chimistes (TFChim) est, depuis 2021, un évènement scientifique conçu pour s'adresser à des étudiant-es de l'enseignement supérieur dans le domaine de la chimie en leur proposant de réfléchir et de travailler sur des problèmes ouverts de chimie (ensuite désignés comme « sujets »). La séquence d'activités pédagogiques qui en découle a lieu en deux temps : un premier dédié à la préparation d'une réponse théorique et expérimentale à ces sujets – l'amont du tournoi –, puis un deuxième de communication de leur réponse et d'une critique de cette dernière par leurs pairs – des étudiant-es d'autres établissements – et/ou par des personnes extérieures : le tournoi à proprement parler.

Le premier temps permet aux étudiant-es de travailler sur des thématiques et des techniques/méthodes expérimentales adaptées à leur cursus, en y ajoutant une expérience authentique de recherche et, par ce biais, à la fois une pratique de la démarche scientifique et le développement de compétences transverses de communication, de planification théorie-expérimentation et de recherche bibliographique. Cette première phase leur permet également d'enrichir leur culture scientifique dans des domaines très variés de la chimie comme de la physique ou de la biologie et, dans le cas de certains sujets, d'acquérir ou de compléter des connaissances en histoire des sciences et chimie environnementale.

Dans un second temps, le tournoi est le point d'orgue de ce travail de recherche préparatoire, au travers d'une véritable compétition – se déroulant sur deux journées fin mars – où

se défient des équipes d'étudiant-es de plusieurs établissements sous forme de joutes oratoires scientifiques (appelées « rencontres ») autour des sujets préparés en amont. Une équipe est constituée d'au maximum six étudiant-es volontaires inscrit-es en premier ou second cycle universitaire (troisième année de licence ou première année de master ou équivalent) et d'un-e ou plusieurs encadrant-es. L'article d'octobre 2023 fournit les détails sur la genèse, le déroulement et les enjeux relatifs à ce tournoi [1].

Le TFChim est ainsi l'occasion de sensibiliser les étudiant-es à la démarche scientifique et de les faire travailler sur des thématiques de chimie variées (pour se confronter à la pluridisciplinarité) et correspondant à des enjeux de recherche actuelle (pour avoir une idée de l'état de la recherche).

#### **Contexte pédagogique**

De nos jours, de nombreuses universités, écoles et instituts mettent l'accent sur la connexion entre la recherche et l'enseignement [2] et proposent une formation basée sur un fort lien recherche-enseignement (« research-teaching nexus » en anglais). Dans ces établissements, les étudiant-es peuvent par exemple être intégré-es aux démarches de recherche, soit sur des sujets d'études dont les connaissances sont déjà bien établies (permettant ainsi le travail sur la méthodologie en elle-même), soit sur des sujets nouveaux pour la discipline, et donc être à l'origine de découvertes [3]. Une part

de motivation voire d'intérêt supplémentaire se voit ainsi introduite, permettant de découvrir un aspect important des métiers de la recherche, de même qu'un apprentissage à la gestion, le cas échéant, de la déception en cas d'échec ou lorsque les conclusions diffèrent des attentes (en apprenant à savoir valoriser les résultats quels qu'ils soient, par exemple). De nombreuses études montrent ainsi que ce positionnement améliore la compréhension de la science et de la démarche scientifique par les étudiant-es [4-7]. En lien avec cette démarche scientifique, une méthode d'enseignement appelée « démarche d'investigation » a été introduite dans les programmes des sciences de l'école primaire et du collège en France depuis respectivement 2002 et 2005 [8]. Reposant sur des activités expérimentales (« hands-on » en anglais), cette méthode datant de 1993 a été instituée en France pour tenter de remédier à la désaffection des jeunes publics pour les études scientifiques et techniques, et de prévenir tout impact négatif sur le développement scientifique, technologique et économique du pays à long terme [8-10].

Si la recherche d'une démocratisation de la science existe dès la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, au travers des premiers ouvrages de « science amusante » (ex : [11]) – bien différents des kits de chimie modernes, de par le danger des produits utilisés –, un tournant majeur a été l'édification du Palais de la découverte au sein du Grand Palais, à l'occasion de l'Exposition universelle de 1937 [12], de ses expériences spectaculaires « mises en marche par le spectateur » et de l'apparition d'une nouvelle « figure de science » : celle du médiateur scientifique.

Pour poursuivre cette démarche de démocratisation et, cette fois-ci, ne plus uniquement chercher à ouvrir les portes des laboratoires en proposant au public (notamment jeune) de rentrer dans le laboratoire, mais directement que le laboratoire vienne au public, une approche a été proposée depuis 1996 en France par La main à la pâte [13] sous l'impulsion notamment du prix Nobel Georges Charpak, puis par le Plan Rénovation de l'Enseignement des Sciences et de la Technologie à l'École (PRESTE) en 2000. Ce dernier est maintenant intégré dans les programmes allant de l'école primaire au lycée, avec l'objectif de développer la curiosité, la créativité, l'esprit critique et l'intérêt pour les avancées scientifiques et techniques. Cette approche implique que les élèves s'interrogent sur un problème, proposent des hypothèses, argumentent, échangent et communiquent. De plus, elle prône une pédagogie active dans laquelle les élèves deviennent acteurs de la construction des connaissances et des compétences [14]. Dans le premier et le deuxième cycle universitaire, la formation par la recherche (« research-based learning » en anglais), qui se définit comme « une approche pédagogique dans laquelle les étudiant-es apprennent en s'impliquant dans les processus de réflexion et les activités des scientifiques », s'inscrit naturellement dans la continuité de la « démarche d'investigation ». Elle y ajoute notamment les aspects méthodologiques (travail bibliographique, analyse, interprétation, communication) permettant de développer des compétences de recherche ainsi que des éléments techniques et des méthodes de construction des connaissances [15].

Dans ce contexte, cinq établissements (Chimie ParisTech-PSL, l'ESPCI-PSL, l'École Polytechnique, l'ENS-PSL et l'ENS de Lyon) ont décidé d'initier en 2021 le Tournoi français des chimistes afin de proposer une nouvelle activité pédagogique de formation par la recherche à leurs étudiant-es.

## Le Tournoi français des chimistes, c'est quoi ?

### Les sujets

Les sujets, au nombre de huit, sont rédigés avec l'objectif principal d'aborder des problématiques quotidiennes, esthétiques ou culturelles, d'une façon qui y implique des questionnements ayant trait à la chimie, tout en suscitant un attrait fort pour la thématique propre à chaque problématique – voir à titre d'exemple les sujets de l'édition 2023 mentionnés dans le *tableau I*.

Ils se proposent souvent de répondre à une problématique, en les encourageant à suivre des méthodologies qui pourraient également être celles de l'ingénierie ou du design : à partir des questions posées (qui pourraient être celles de personnes non scientifiques), un cahier des charges est établi et des recherches bibliographiques menées afin d'acquérir une meilleure expertise des domaines corrélés et de leurs états de l'art associés. Puis, les étudiant-es aidé.es de leurs encadrant-es cherchent des solutions techniques ou appliquent des solutions théoriques ou optimisent ces dernières pour s'approcher d'un système le plus efficace possible. Un travail sur les modèles théoriques chimiques associés à ces enjeux quotidiens ou culturels (aussi bien en termes d'identification, que d'élaboration et d'amélioration) permet en parallèle, par le biais d'une boucle de rétroaction théorie-expérience, une compréhension plus fine des transformations et opérations impliquées et complète pleinement la méthodologie propre à la recherche scientifique. *A fortiori*, la pluridisciplinarité s'investit ici aussi bien entre branches de la chimie qu'entre les différentes sciences formelles et naturelles, ainsi qu'avec les sciences humaines.

La contextualisation et la rédaction des sujets sont travaillées à cet effet : ils se présentent sous les atours aussi bien d'une anecdote historique amusante, de la mise en situation plus romancée d'une question ou d'un besoin que tout le monde pourrait formuler sans en avoir la réponse à disposition. Par ce biais, leur écriture cherche à susciter ou attiser un intérêt pour la chimie, au travers de sa capacité à se cacher partout dans nos vies et de répondre parfois simplement à des problèmes complexes, à la manière d'une « magie moderne » éclairée par la démarche scientifique.

Une attention particulière est portée sur le bagage scientifique qu'il est possible d'acquérir pour les étudiants en traitant les sujets : ceux-ci sont formulés de sorte à se montrer très ouverts, mais en lien avec un domaine préférentiel couramment présent dans les cursus de L3/M1 qu'ils pourront explorer et, ainsi, développer des compétences théoriques et expérimentales d'une manière différente d'une séance thématique plus conventionnelle de travaux pratiques. Ce point garanti, pour les institutions participantes, une bonne viabilité de l'intégration de la préparation au TFChim dans le cadre de modules d'enseignement, permettant ainsi aux étudiant-es de gagner une source de motivation supplémentaire – le TFChim s'intégrant alors pleinement à leur formation. Autant que possible, les sujets sont suffisamment ouverts pour ne pas focaliser les pistes expérimentales vers des solutions uniques ou nécessitant le recours à des équipements spécifiques peu disponibles ou onéreux, ou des réactifs ou conditions opératoires présentant des risques pour la santé ou la sécurité (utilisation de produits spécifiques notamment toxiques sans alternative viable par exemple). Ce dernier point permet également de garantir une certaine équité entre les institutions participantes, en anticipant les ressources qui

N°	Titre	Défis	Domaines ciblés
1	<b>Le puzzle des bouteilles</b>	Élaborer un système chimique qui reproduise dans le monde réel le jeu pour smartphone « Water sort puzzle ». Sera-t-il nécessaire de modifier les règles pour s'adapter aux réalités de la chimie (et de la physique) ?	Miscibilité des solutions
2	<b>La disparition</b>	Est-il possible de concevoir un système chimique « disparaissant » une fois mis en fonctionnement, bio-inspiré des mécanismes permettant à ces espèces telles que les pieuvres (ou d'autres encore !) de devenir invisibles ou presque ?	Les propriétés optiques – Chimie bio-inspirée
3	<b>« Parfum-gag » by TFChim</b>	Quelle pourrait être la « recette » d'un parfum-gag, qui au contact de la peau perd son odeur plaisante et dégage alors une odeur franchement fétide ?	Chimie organique – Formulation
4	<b>Persistence de la chimie</b>	Serait-il possible de mettre au point un système chimique permettant une mesure temporelle, et reposant sur le déroulement d'une réaction ? Ce système, pour être compétitif, devrait pouvoir être simple d'utilisation, réutilisable, et se montrer déclinable pour remplir diverses fonctions : minuteur, alarme, chronomètre, ou simple horloge, par exemple.	Cinétique chimique
5	<b>Quand les poules auront des dents</b>	Une assemblée de poules chimistes serait-elle capable de réparer une injustice de la nature, en transformant par synthèse chimique leurs coquilles d'œufs en de magnifiques dentiers plus vrais que nature (c'est-à-dire chimiquement identiques à des dents véritables) ? Comment est-il possible d'améliorer les performances de ces nouvelles dents pour les rendre aussi solides que possible ?	Chimie des matériaux
6	<b>Des lessives aux grands airs</b>	Quelles molécules sont responsables de l'odeur du linge qui a séché au grand air ? Comment sont-elles générées dans les conditions de séchage du linge ? Peut-on, par une méthode chimique réalisable au laboratoire et reproduisant ces conditions, générer des quantités plus importantes de ces molécules ?	Chimie atmosphérique
7	<b>Un remède à l'indécision</b>	Élaborer un système chimique (et son mode de lecture associé) qui permette de créer un « décideur chimique » : une réaction facile à mettre en œuvre qui peut aléatoirement aboutir de façon binaire à un résultat ou un autre – la lecture de ce résultat permet alors de prendre sa décision ! Est-il possible de mettre au point un décideur à trois choix, voire plus ?	Physico-chimie
8	<b>Bois à modeler</b>	Est-il possible de mettre au point un procédé permettant de « démanteler » chimiquement le bois en sous-unités (moléculaires par exemple) faciles à conditionner et acheminer, qu'on pourrait ensuite une fois arrivées à destination recomposer en un matériau aussi proche que possible chimiquement et physiquement de la structure du bois originel, sans avoir recours à des résines ou liants synthétiques, et qu'il serait possible de mouler, façonner et modeler à son gré aussi bien en formes qu'en dimensions ? Peut-on adapter ce procédé à différentes essences ? Peut-on le rendre aussi vertueux et éco-compatible que possible ?	Biochimie – Chimie durable

Tableau I - Liste simplifiée des titres des huit sujets et des défis proposés aux équipes pour l'édition 2023. Nota : Les domaines ciblés ne sont pas précisés aux étudiant-es.

semblent nécessaires à l'aboutissement des projets – notamment au travers de problématiques d'équipement –, un des objectifs étant que la résolution des problèmes puisse s'effectuer dans l'immense majorité des cas dans des laboratoires d'enseignement équipés de façon standard, ponctuellement dans les laboratoires de recherche associés aux institutions, quitte à suggérer dans un second temps aux étudiant-es de contacter des chercheur-es travaillant avec des techniques et analyses plus spécialisées pour affiner leurs résultats si les systèmes développés sont au point.

En lien avec cette volonté d'éviter de monopoliser les réflexions vers des transformations impliquant des espèces chimiques dangereuses et pour accompagner la transition vers des pratiques de la chimie plus durables, un accent particulier est posé sur l'incorporation d'éléments de chimie verte directement dans les sujets (dans les thématiques ou directement dans l'énoncé). Les personnes impliquées sur les différents projets sont ainsi explicitement encouragées à s'orienter vers des réponses aux sujets plus vertueuses pour l'environnement et les personnes, et à partager leurs réflexions sur l'optimisation de leurs systèmes dans cette direction.

### Déroulement du tournoi

L'article d'octobre 2023 fournit tous les détails sur le déroulement du tournoi [1]. Le *tableau II* rappelle les différentes étapes d'une rencontre.

### Enjeux et rayonnement extérieur

L'interaction entre équipes d'étudiant-es, défendant leurs solutions à ces problèmes ouverts, les encourage à développer des raisonnements pluridisciplinaires, tant dans leurs modes de communication que dans leurs approches, afin de rendre leur démarche intelligible à des non-initiés, tout en pouvant également nourrir l'intérêt de chercheurs ou chercheuses spécialistes des domaines concernés. Concernant ce dernier type d'échange, le TFChim donne l'occasion aux étudiant-es d'interagir avec ceux-ci sur les aspects scientifiques, ce qui peut s'avérer particulièrement formateur au sein des cursus, de même qu'à initier certaines émulations et intérêts communs, pouvant contribuer à l'établissement d'un réseau plus solide dans la communauté des chimistes. Ce réseau peut se voir lui-même encore renforcé au cours des nombreux moments de convivialité ayant lieu, lors de l'évènement, entre groupes d'étudiant-es, participant-es.



N°	Durée /min	Étape
1	1	L'équipe « contradicteur » défie l'équipe « orateur » sur un sujet
2	1	L'équipe « orateur » accepte ou rejette le défi via l'utilisation d'un véto*
3	3	Préparation (installation de la présentation, vérifications techniques) de l'« orateur »
4	<b>12</b>	<b>Présentation de l'« orateur »</b>
5	2	Questions techniques du « contradicteur » et réponses de l'« orateur »
6	5	Préparation de la contradiction (discours, contenu, support...) du « contradicteur »
7	<b>5</b>	<b>Présentation du « contradicteur »</b>
8	<b>5</b>	<b>Discussion entre « orateur » et « contradicteur »</b>
9	5	Discussion générale entre l'ensemble des participant-es des deux équipes
10	1	Conclusion de l'« orateur »
11	<b>6</b>	<b>Questions du jury (un par membre, temps pour une réponse par question : 40 s)</b>
12	1	Délibération du jury (sans concertation) avec notation sur 10
13	5	Remarques du jury
	<b>50</b>	<b>Temps total</b>

Tableau II - Déroulement d'une rencontre.

Étapes et chronométrage d'un défi. \*Si l'équipe « orateur » rejette le défi, l'équipe « contradicteur » défie l'équipe « orateur » sur un autre sujet et l'on revient à l'étape 1. L'équipe « orateur » est alors dans l'obligation d'accepter le défi dans l'étape 2.

comme accompagnant.es, enseignant.es et encadrant.es, membres des jurys et public. La participation au tournoi 2023 de l'Université de Sherbrooke en partenariat avec l'ESPCI Paris et la composition d'une équipe mixte québécoise et française a permis également d'ouvrir le tournoi à un univers francophone plutôt que purement français, et aux étudiant-es d'explorer une nouvelle facette dans leurs travaux, au regard des différences culturelles entre établissements des deux pays en échangeant entre eux.

### Former à la recherche par la recherche grâce au tournoi

Un des premiers cadres explorant les diverses expressions du lien recherche-enseignement dans les établissements d'enseignement supérieur est celui proposé par Healey et Jenkins en 2009 [15]. Celui-ci mentionne quatre façons d'impliquer les étudiant-es dans la recherche et l'investigation :

- fournir des informations sur l'état de la recherche ;
- engager les étudiant-es dans des discussions scientifiques ;
- développer des compétences (théoriques) de recherche et des techniques de construction des connaissances ;
- entreprendre des recherches et des investigations (expérimentales).

Ces deux dernières implications intègrent notamment les aspects théoriques de la démarche scientifique et les compétences à acquérir en lien avec celle-ci [16] : définir une question de recherche, rassembler des informations et des ressources (observer), formuler une hypothèse explicative, tester l'hypothèse en effectuant une expérience et en collectant des données de manière reproductible, analyser les données, interpréter les données, tirer des conclusions qui servent de point de départ pour une nouvelle hypothèse et communiquer sur les résultats par voie orale ou écrite. La première implication « fournir des informations sur l'état de la recherche » consiste notamment, au moyen de conférences ou d'analyse d'articles, à accroître le volume de connaissances des étudiant-es sur le sujet d'étude. Il est à noter que le fait d'engager les étudiant-es dans des discussions scientifiques

entre eux (deuxième implication) s'apparente aux échanges entre scientifiques et permet notamment d'initier de nouvelles hypothèses et/ou d'apporter un autre regard sur les données (analyse et interprétation), voire d'infirmer ou confirmer des conclusions. Les aspects méthodologiques de la recherche bibliographique sont intégrés dans la troisième implication citée. Dans la dernière implication, les étudiant-es peuvent choisir le contenu, sont activement impliqué-es dans l'activité, effectuent leurs propres recherches, construisent et produisent de nouvelles connaissances. Le critère de nouveauté n'est valable que s'il est original dans le domaine ou la discipline et pas seulement pour les étudiant-es [3]. Le cadre proposé par Healey et Jenkins permet de réfléchir à la manière d'intégrer la recherche dans l'enseignement et/ou de positionner une formation (ou une activité) parmi les quatre façons d'impliquer les étudiant-es de premier ou deuxième cycle universitaire dans la recherche et l'investigation.

Ce positionnement peut ainsi être réalisé dans le cas du TFChim en s'appuyant sur les différentes étapes du déroulement d'une rencontre (tableau II) et la partie précédente (tableau III).

### Une pluridisciplinarité des approches des sujets

En plus de former les étudiant-es par la recherche, cette activité pédagogique leur permet de se confronter à d'autres manières de penser et/ou d'aborder un sujet. Au travers des solutions (singulières) proposées par chaque équipe, s'expriment des différences de sensibilité, d'expertise disciplinaire ou encore d'interprétation des sujets. Les étudiant-es membres de l'équipe « contradicteur » découvrent souvent une nouvelle façon de répondre à un sujet et doivent s'adapter pour essayer d'améliorer la solution proposée. Rappelons qu'il ne s'agit en aucun cas pour l'équipe contradictrice de comparer les résultats ou discuter l'approche de l'équipe « orateur » en comparaison de sa propre approche. Avoir réalisé des recherches bibliographiques lors de la préparation peut s'avérer utile mais cela ne permet souvent pas de soutenir la discussion de manière approfondie pour plusieurs sujets. Les étapes n° 6 à 9

Implication	Exemples d'activités en amont (⇐), pendant (□) ou aval (⇒) du TFChim
1. Fournir des informations sur l'état de la recherche	L'énoncé des sujets invite à un travail bibliographique afin de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu.
	(⇐) Lors de la préparation, chaque équipe <i>via</i> une étude bibliographique doit s'appropriier les connaissances et l'état des recherches sur une thématique ou un phénomène bien particulier.
	(□) Lors de la présentation par l'orateur ( <i>tableau III</i> , étape 4), l'équipe contradicteur est susceptible d'acquérir de nouvelles informations sur l'état de la recherche. Cette phase s'apparente à une conférence scientifique.
2. Engager les étudiant-es dans des discussions scientifiques	(⇐) Lors de la préparation, les membres d'une même équipe sont amenés régulièrement à échanger entre elles et eux (ou l'équipe enseignante), que ce soit sur les résultats obtenus, les recherches bibliographiques menées, les analyses et interprétations réalisées ou la communication des résultats.
	(□) Les phases de discussion entre orateur et contradicteur ( <i>tableau III</i> , étape 8) ou de discussion générale ( <i>tableau III</i> , étape 9) sont par essence des moments durant lesquels les étudiant-es échangent et confrontent leurs points de vue. La phase de questions par le jury ( <i>tableau III</i> , étape 11) constitue un moment d'échanges avec des personnes extérieures (professionnels) qui offre un nouveau point de vue.
	(⇒) Pour certaines équipes, un travail de valorisation <i>via</i> des publications est envisagé (ex [17]), ce qui prolonge les discussions entre les membres d'une équipe.
3. Développer des compétences (théoriques) de recherche et des techniques de construction des connaissances	(⇐) Certaines équipes profitent ou pourraient profiter du tournoi pour intégrer la méthodologie d'une recherche bibliographique ou d'analyse/interprétation des données à une unité d'enseignement dédiée par exemple à l'initiation à la démarche scientifique.
4. Entreprendre des recherches et des investigations (pratiques)	L'énoncé des sujets sous la forme d'une question de recherche permet d'engager les étudiant-es dans la première étape de la démarche scientifique.
	(⇐) Le principe même du tournoi est de pouvoir engager des équipes dans la réponse à un défi (i.e. une question de recherche) par un travail expérimental. Les étudiant-es sont acteurs et actrices de la construction des connaissances et des compétences, notamment celles relatives à la démarche scientifique : rassembler des informations et des ressources (observer), formuler une hypothèse explicative, tester l'hypothèse en effectuant une expérience et en collectant des données de manière reproductible, analyser les données, interpréter les données, tirer des conclusions qui servent de point de départ pour une nouvelle hypothèse et communiquer sur les résultats par voie orale ou écrite.
	(⇒) Pour certaines équipes, un travail de valorisation <i>via</i> des publications est envisagé (ex [17]), ce qui prolonge la phase de recherche et d'investigation.

Tableau III - Positionnement du TFChim dans le cadre d'Healey et Jenkins [15].

(*tableau II*) s'avèrent donc de véritables juges de paix pour évaluer la capacité des étudiant-es à assimiler rapidement une approche partiellement, voire totalement nouvelle pour eux et à produire une critique constructive.

Pour illustrer la pluridisciplinarité des approches d'une problématique, nous nous appuyons sur trois des huit sujets (*tableau I*) proposés lors de l'édition 2023 : le n° 3 (« parfum-gag by TFChim »), n° 5 (« Quand les poules auront des dents ») et n° 7 (« Un remède à l'indécision »). Les propositions simplifiées des solutions par chacune des équipes sont données dans le *tableau IV*. Les propositions détaillées pour ces mêmes trois sujets sont données en annexe\*. Les trois sujets choisis se trouvent être plus ou moins ouverts dans leur énoncé et dans les domaines pouvant être investis.

Ainsi, le sujet n° 5 est celui le plus fermé en termes tant d'énoncé (synthèse et caractérisation) que de domaine d'étude (chimie des matériaux). Cela s'exprime dans les solutions proposées puisque la synthèse de l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) à partir de la calcite  $\text{CaCO}_3$  des coquilles

d'œuf a été systématiquement proposée, réalisée selon un nombre limité de voies (hydrothermale et/ou calcination et/ou dissolution/précipitation) ; par ailleurs, les techniques de caractérisation mises en œuvre sont souvent les mêmes (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, tests de dureté ou de compression). On peut néanmoins noter que, malgré cet énoncé fermé, certaines équipes ont proposé des approches singulières pour améliorer les propriétés des dents (biomimétisme avec le collagène, impression 3D, incorporation de fluor, synthèse de matériaux hybrides avec des polymères). Ce type de sujet « fermé » (comme pouvaient l'être également les sujets n° 1 et 6 et, dans une moindre mesure, le sujet n° 8) permet aux étudiant-es de nourrir la discussion lors des phases d'échanges et de contradiction car celle-ci s'opère sur des bases bibliographiques et techniques communes. Il ne permet en revanche pas souvent des approches très variées du problème et ne confronte les étudiants à la pluridisciplinarité que de manière modérée.

Équipe	Réponse expérimentale proposée pour le sujet n° 3 « parfum-gag » by TFChim	Réponse expérimentale proposée pour le sujet n° 5 « Quand les poules auront des dents »	Réponse expérimentale proposée pour le sujet n° 7 « Remède à l'indécision »
<b>Chimie ParisTech</b>	Formulation d'un parfum tri-composant contenant de l'indole encapsulé dans un polymère sensible au pH	Synthèse par voie hydrothermale de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> des œufs. Amélioration de l'élasticité de l'hydroxyapatite par ajout de collagène (approche biomimétique)	Observation de l'apparition des domaines ferroélastiques dans un monocristal de phosphate de plomb lorsque la température du cristal passe en dessous de la température de Curie
<b>École Polytechnique</b>	Aucune expérience réalisée	Synthèse par voie hydrothermale de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> des œufs. Caractérisation par diffraction des rayons X et test de dureté	Comparaison instantanée de la quantité d'ADN dans une cellule unique, suivie par phosphorescence
<b>ENS Lyon</b>	Étude de la dégradation des esters de butyrate et isovalérate au contact d'une formulation à base d'enzymes estérases, de peau et de sueur artificielle	Synthèse par calcination puis voie hydrothermale de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> des œufs. Mise en forme sous forme de pastilles et tests de dureté. Influence de paramètres (acidité, frittage, ultrasons, traitement au fluor) sur celle-ci	Étude de la cristallisation autocatalytique d'un sel d'anions chlorate, menant spontanément et aléatoirement vers des cristaux droits ou des cristaux gauches
<b>ENS PSL</b>	Formulation à base d'aldéhydes (hexanal notamment) s'oxydant à l'air en acides carboxyliques	Synthèse par dissolution/précipitation de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> des œufs. Caractérisation par IR et diffraction des rayons X. Impression 3D et modélisation de dents de poules. Ajout de collagène (approche biomimétique)	Aucune expérience réalisée
<b>ESPCI-Université de Sherbrooke</b>	Encapsulation d'huile essentielle d'ail dans une émulsion huile/eau, rompue par activation mécanique ou thermique	Synthèse par voie hydrothermale de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> des œufs. Caractérisation par diffraction des rayons X et test de compression	Proposition 1 : Suivi du mouvement d'un morceau de sodium métallique à la surface de l'eau. Lecture des choix selon la zone atteinte sur la surface Proposition 2 : Utilisation de la réaction de Belousov-Zhabotinsky dont la cinétique est perturbée par des sels de métaux lourds
<b>Sorbonne Université</b>	Fabrication d'un bracelet recouvert de sulfure d'argent permettant de générer du H <sub>2</sub> S au contact d'une solution aqueuse électrolytique	Synthèse par dissolution/précipitation de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> des œufs puis ajout dans une matrice polymère (PMMA ou silicone). Caractérisation par diffraction des rayons X et test de compression	Proposition 1 : Dépôt de bleu de Prusse sur plaques d'ITO laissant apparaître les mots oui/non, passage entre les deux états par un courant oscillant arrêté aléatoirement Proposition 2 : Préparation de sept solutions à base de jus de chou rouge et réalisation d'une roulette russe utilisant les propriétés acido-basique de celui-ci
<b>Université-ENS Paris-Saclay</b>	Hydrolyse du butanoate d'éthyle (odeur d'ananas) en acide butanoïque (odeur de vomis) dans des conditions de pH similaires à celles de la peau	Synthèse par calcination puis voie hydrothermale de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> des œufs. Caractérisation par diffraction des rayons X	Synthèse de nanoprismes d'argent sans agitation, la diffusion particulière définissant trois familles de maxima d'absorption et donc trois valeurs possibles
<b>Université de Montpellier</b>	Conversion par hydrolyse ou oxydation d'un composé à l'odeur agréable (ester) en un autre à l'odeur déplaisante (acide)	Synthèse par calcination puis voie hydrothermale (micro-onde) de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> des œufs. Caractérisation par diffraction des rayons X, tests mécaniques et MEB	Proposition 1 : Mise en œuvre d'un phénomène de métastabilité/auto-amplification sur des cristaux instables (fulminate) exposés à une rampe de température Proposition 2 : Utilisation du mode chaotique de réaction oscillante type Belousov-Zhabotinsky Proposition 3 : Utilisation des anneaux de Liesegang pour la formation d'hélices (droites ou gauches) qui brisent spontanément la parité
<b>Université Paris Cité</b>	Photoclivage d'un ester associant une coumarine et l'acide valérique	Synthèse par dissolution/précipitation de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> des œufs puis ajout de fluor. Calcination puis caractérisation par diffraction des rayons X	Suivi électrochimique de l'oxydation d'un mélange de nanoparticules d'or et argent. Le premier type de nanoparticule oxydée à l'électrode est aléatoire

Tableau IV - Proposition simplifiée des solutions par chacune des équipes pour les sujets n° 3, 5 et 7 de l'édition 2023 (plus de détails sur ces réponses sont données en annexe\*).

Le sujet n° 3 présente quant à lui un énoncé plus ouvert et la possibilité d'investir différents domaines de la chimie. Ainsi, même si l'on retrouve plusieurs réponses se rapportant à la synthèse organique, l'oxydoréduction ou la formulation, les systèmes étudiés s'avèrent (très) différents. À ces domaines s'ajoutent ceux de la photochimie, de la chimie des polymères, des émulsions, de la catalyse ou encore de la nano-précipitation. Ce sujet plus « ouvert » (comme pouvaient l'être également les sujets n° 2 et 4) permet donc aux étudiant-es d'approcher le problème par des voies et domaines très souvent différents de ceux qu'ils ont travaillés et, par conséquent, de se confronter à la pluridisciplinarité des approches de manière plus marquée que précédemment.

Le sujet n° 7, quant à lui, présente un énoncé très ouvert, voire « métaphysique », qui laisse la possibilité aux différentes équipes de répondre au moyen de systèmes aussi originaux que diversifiés. Il en est pour preuve la variété des domaines et systèmes investis par les différentes équipes, avec des approches à l'interface avec la physique (biréfringence, ferro-élasticité, microscopie optique en lumière polarisée, mouvement brownien) ou la biologie (biochimie), l'utilisation de la chiralité, de la cristallographie, de nanomatériaux, de techniques électrochimique ou spectroscopique (UV-visible) ainsi que de réactions acido-basiques, d'oxydo-réduction, oscillantes ou explosives. Les équipes ont proposé des solutions (très) différentes (tableau IV) même si les mêmes types de réactions (oxydo-réduction), de systèmes (nanoparticules d'argent), de techniques (électrochimie, microscopie optique en lumière polarisée) ou de phénomènes (autocatalyse, réaction oscillante) ont été parfois utilisés par deux équipes différentes. Ce sujet très ouvert est également l'un des seuls pour lequel plusieurs équipes ont proposé plusieurs solutions. Ce type de sujet permet donc aux étudiant-es de se confronter, avant même le jour du tournoi, à des approches pluridisciplinaires lors de la préparation.

Le Tournoi français des chimistes est aujourd'hui une activité originale de formation par la recherche proposée par dix grandes écoles et institutions d'enseignement supérieur francophones à destination de leurs étudiant-es de niveau L3 et M1. En sus d'une pratique de la démarche scientifique, ils et elles sont également confronté-es à des approches pluridisciplinaires d'un même sujet. Ce tournoi constitue une activité pédagogique très riche et formatrice dont d'autres établissements ou universités peuvent s'inspirer.

Les auteurs remercient l'ensemble des équipes pédagogiques et techniques impliquées dans la préparation des équipes : Sophie Griveau, Kawthar Bouchemal, Domitille Giaume, Odile Majerus, Zeinab Kadi, Pierre Dedieu, Virginie Lair, Philippe Barboux pour Chimie ParisTech ; Alexis Archambeau et Simon Delacroix pour l'École Polytechnique ; Belen

Albela et Vincent Wieczny pour l'ENS Lyon ; Manon Lecomte et Mathilde Lepoitevin pour l'ENS PSL ; Jean-Baptiste D'Espinose et Yvette Tran pour l'ESPCI ; Laure Fillaud, Clément Guibert et Natacha Krins pour Sorbonne Université ; Lou Barreau pour l'Université-ENS Paris-Saclay ; Sébastien Clément, David Egron, Jean-Sébastien Filhol, Claude Niebel, Saad Sene et Jean-Yves Winum pour l'Université de Montpellier ; Marion Giraud, Jean-François Lemineur et Samia Zrig pour l'Université Paris-Cité.

\* Le fichier des annexes est téléchargeable librement sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org) (page liée à cet article).

- [1] J. Piard, B. Sécordel, A. Wustrow, Le Tournoi français des chimistes : deux jours de débats scientifiques autour de la chimie entre étudiant-es de L3 et M1, *L'Act. Chim.*, **2023**, 488, p. 44-48.
- [2] M. Simons, J. Elen, The 'research-teaching nexus' and 'education through research': an exploration of ambivalences, *Stud. High. Educ.*, **2007**, 32(5), p. 617-631.
- [3] M. G.M.F. Elsen, G.J. Visser-Wijnveen, R.M. van der Rijst, J.H. van Driel, How to strengthen the connection between research and teaching in undergraduate university education, *High. Educ. Q.*, **2009**, 63(1), p. 64-85.
- [4] A. Zubrick, I. Reid, P. Rossiter, T. & Y.A. (DETYA). E. and I. P. Australia, Dept of Education, Strengthening the nexus between teaching and research, Canberra: Evaluations and Investigations Programme, Higher Education Division, Department of Education, Training and Youth Affairs, **2001**.
- [5] J.W. Moore, The Boyer report, *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75(8), p. 935.
- [6] B.J. S. Barron et al., Doing with understanding: lessons from research on problem- and project-based learning, *J. Learn. Sci.*, **1998**, 7(3-4), p. 271-311.
- [7] A. Jenkins, M. Healey, R. Zetter, *Linking teaching and research in departments*, **2007**.
- [8] K. Molvinger, La mise en œuvre d'une démarche d'investigation à l'école élémentaire : une étude de cas, *Spirale - Revue de recherches en éducation*, **2017**, N° varia, E1, p. 49-78.
- [9] *Science education now: a renewed pedagogy for the future of Europe*, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, **2007**.
- [10] *L'enseignement des sciences dans les établissements scolaires en Europe : état des lieux des politiques et de la recherche*, Eurydice, Bruxelles, **2006**.
- [11] G. Bonnefont, *Tours de physique et de chimie amusantes*, Hachette Livre, BNF, **2018**.
- [12] Exposition internationale, Palais de la découverte, <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k313536h>.
- [13] D. Jasmin, La formation en science des professeurs d'école primaire : l'expérience de *La Main à la Pâte, Raison présente*, **2019**, 210(2), p. 17.
- [14] C.C. Bonwell, J.A. Eison, Active learning: creating excitement in the classroom, in *ASHE-ERIC higher education report*, no. 1, Washington, DC, School of Education and Human Development, George Washington University, **1991**.
- [15] M. Healey, A. Jenkins, *Developing undergraduate research and inquiry*, Heslington, York, England, Higher Education Academy, **2009**.
- [16] S. Crawford, L. Stucki, Peer review and the changing research record, *J. Am. Soc. Inf. Sci.*, **1990**, 41(3), p. 223-228.
- [17] J. Piard, B. Boulenger, E. Brudy, C. Dubois, A. Eisenbeth, L. Barreau, Poivre peureux, poivre heureux, *Le BUP*, **2023**, 1051, p. 149-165.

**Jonathan PIARD**<sup>1\*</sup>, professeur agrégé, **Bruno SÉCORDEL**<sup>2</sup>, agrégé-préparateur, et **Allison WUSTROW**<sup>3</sup>, professeure adjointe.

<sup>1</sup>Département de Chimie, ENS Paris-Saclay.

<sup>2</sup>Département de Chimie, ENS de Lyon.

<sup>3</sup>Département de Chimie, Université de Sherbrooke (Québec).

\* [jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr](mailto:jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr)



23-24 novembre 2023

Colloque « Patrimoine de la chimie : les bâtiments, les instruments et les chimistes »

École nationale supérieure de chimie de Rennes

• [www.sfhc.fr](http://www.sfhc.fr) ; [www.rennesensciences.fr](http://www.rennesensciences.fr)



## Les chimistes nancéiens et le *Traité* de Grignard

**Résumé** Cet article s'intéresse aux chimistes nancéiens qui ont collaboré au *Traité de chimie organique* dirigé par Victor Grignard de 1930 à 1935 en général et à Charles Courtot, auteur qui s'est chargé de l'article sur la chimie organométallique en particulier.

**Mots-clés** Victor Grignard, Gustave Vavon, Charles Courtot, Paul Sabatier, *Traité de chimie organique*.

**Abstract** Nancy chemists and the Grignard Treatise

This article focuses on the chemists from Nancy who collaborated on the *Traité de chimie organique* directed by Victor Grignard from 1930 to 1935 in general, and on Charles Courtot who wrote the article on organometallic chemistry in particular.

**Keywords** Victor Grignard, Gustave Vavon, Charles Courtot, Paul Sabatier, *Treatise of organic chemistry*.

### Quatre années de préparation, vingt ans d'édition

En 1935, paraît aux éditions Masson et C<sup>ie</sup> le premier tome du *Traité de chimie organique* dirigé par Victor Grignard (1871-1935). Cet ouvrage collectif (comptant dix auteurs pour ce premier tome), avec à sa tête le co-lauréat du prix Nobel de chimie 1912, est conçu pour être tout sauf une « *encyclopédie et une compilation* ». Il vise « *à mettre à la disposition des chercheurs [...] tout ce qui est utile pour orienter leur esprit, à la lumière des théories modernes, vers tous les problèmes qui se sont déjà posés et [...] vers ceux devant lesquels le savant tâtonne encore [...]* » [1].

C'est après plusieurs années de réflexion et de travail que Grignard, avec l'aide de Paul Baud (1880-1954) assurant le rôle de secrétaire général (en plus de celui d'auteur du *Traité*), peut

enfin présenter au public, au travers de l'introduction que nous venons de citer, sa vision de la chimie organique. La genèse, l'organisation et la contribution de plusieurs de ses auteurs aux quatre premiers tomes du *Traité* ont déjà fait l'objet de plusieurs articles [2].

Rappelons que si Grignard est en contact avec les éditions Masson dès 1930, les *Instructions* d'écriture parviennent quant à elles aux auteurs en 1931, et la *Table des matières* prévue pour la constitution des quatre premiers tomes leur est, quant à elle, transmise en 1932 [3] (*figure 1*). Cette première table fait état de soixante-trois rédacteurs chargés de se répartir la chimie des hydrocarbures aliphatiques et cycliques (tome I), les alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques (tomes II et III) ou encore la chimie des amines (tome IV). Le travail semble rapidement abouti puisqu'une *Instruction*

Synionie. Migration. Desmotropie.	{ Pr KIRMAN, Faculté des Sciences de Bordeaux. { Pr VAVON, Institut Chimique. 1, rue Granville, Nancy. { G. MIGNONAC, 141, boulevard du Montparnasse, Paris. Pr GRIGNARD.
Empêchement stérique.	
Catalyse. Antioxygènes.	
Nomenclature.	
<b>TOME II</b>	
<b>COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES</b>	
Dérivés des métaux proprement dits. Mono et polyorganométalliques.	{ Pr COURTOT, Faculté des Sciences, 1, rue Granville, Nancy.
Organométalliques cycliques. Organométalliques à fonction complexe.	
Métaux cétyles et radicaux organométalliques.	
<b>ALCOOLS</b>	
Généralités. Méthodes de préparation dans toutes les séries. Propriétés générales.	{ Pr PRÉVOST, Faculté de Pharmacie de Nancy.
Alcools monovalents aliphatiques, saturés et non saturés.	
La fermentation alcoolique et les fermentations qui conduisent à des alcools.	{ M. FROMAGEOT, Faculté des Sciences, 67, rue Pasteur, Lyon.
Alcools monovalents cyclaniques, saturés et non saturés (tétrahydrophénols).	
Alcools aromatiques à chaînes saturées et non saturées. Benzhydrol, triphénylcarbinol, phénylbenzylcarbinol.	{ Pr PRÉVOST.
Industrie du méthanol de synthèse.	
Les industries de l'alcool éthylique et de quelques alcools supérieurs.	Pr LICHTENBERGER. { P. BAUD.

Figure 1 - Extraits de la table des matières des quatre premiers tomes du *Traité*.

sur les corrections parvient ensuite aux auteurs en novembre 1933.

Ces documents sont riches de détails sur le mode de fonctionnement de la rédaction du *Traité* et des attentes formulées auprès des auteurs : nombre de pages, rémunération, mise en place des références bibliographiques avec un premier exemple d'article tiré de l'ouvrage à venir (la *Nomenclature chimique*), des directives concernant également les épreuves et le nombre (limité) de références (environ une centaine) à ne pas dépasser.

En étudiant le tableau constitutif des quatre premiers volumes, il est possible d'avoir une représentation des personnalités françaises et européennes avec lesquels Grignard et Baud entendent travailler et à qui ils confient la rédaction d'articles. La grande majorité des auteurs sont de nationalité française et travaillent à Paris. Les autres sont issus de facultés de province et d'universités de Suisse ou de Belgique. Un auteur, le professeur Frederic Kipping (1863-1949), est anglais. À la lecture de ce tableau, plusieurs questions se posent. Tout d'abord, Paul Sabatier (1854-1941), co-lauréat du prix Nobel de chimie 1912 pour ses travaux sur le nickel, n'a pas la responsabilité de l'article sur la catalyse. Ensuite, Grignard ne s'occupe pas de rédiger l'article sur la chimie organométallique, domaine qui lui a valu l'autre moitié de ce prix Nobel de 1912. Enfin, bien qu'il fût professeur de chimie à Nancy durant plusieurs années (1909-1916), Grignard ne sollicite que peu de ses anciens collègues nancéiens (trois sur soixante-trois). Si la question sur l'absence de Sabatier a trouvé une réponse [4], celle sur le choix des auteurs nancéiens, et plus particulièrement celui concernant la suppléance de Grignard confiée à l'un d'entre eux, reste entière.

Cet article propose de situer la place des chimistes nancéiens dans les quatre premiers tomes du *Traité* et de comprendre pourquoi Grignard laisse l'un de ces auteurs s'occuper de la chimie organométallique à sa place.

### La place des chimistes nancéiens dans le *Traité*

Trois auteurs apparaissent ainsi dans l'ordre de la table de 1932 : le professeur Gustave Vavon (1884-1953) pour l'empêchement stérique (prévu dans le tome I), le professeur Charles Courtot (1888-1955) pour les dérivés des métaux proprement dits ainsi que les organométalliques (prévu en début de tome II), et enfin le professeur Charles Prévost (1899-1983) pour les généralités sur les alcools et leur préparation (prévu à la suite de l'article de Courtot dans le tome II).

À la parution du *Traité* à partir de 1935, il apparaît que l'organisation en a été bousculée. Les travaux de Vavon se retrouvent dans le tome II et ceux de Courtot et Prévost sont déplacés dans le tome V. Courtot, contrairement à Vavon et Prévost, est peut-être le moins connu des trois, mais il est choisi dès la conception du *Traité* pour la chimie organométallique. Nous allons donc commencer par présenter les travaux de Vavon et Prévost et enfin ceux de Courtot.

### Gustave Vavon, successeur de Victor Grignard à Nancy

Gustave Vavon est professeur agrégé et docteur en sciences physiques. Il a fait sa thèse dans le laboratoire de Robert Lespiau (1864-1947) à l'ENS de Paris avant d'être recruté à l'Institut chimique de Nancy (ICN) (voir *encadré*). Tout d'abord

#### La Faculté des sciences de Nancy et ses Instituts

La Faculté des sciences de Nancy est indissociable de ses Instituts scientifiques dont le plus ancien est celui de chimie. Créé en 1891 par Albin Haller (1849-1925), afin de répondre à des demandes économiques régionales, c'est donc dans ses locaux que sont dispensés les cours et les travaux pratiques de chimie de la Faculté des sciences de Nancy. Par la suite, et pour les mêmes raisons et sous l'impulsion d'une personnalité scientifique influente, plusieurs autres Instituts virent le jour, comme celui d'électrochimie (1897) et celui de la métallurgie et de l'industrie des mines (1919) [5]. En 1936, l'ICN deviendra l'École supérieure des industries chimiques, l'ESIC, puis en 1948, elle portera son nom actuel d'ENSIC, l'École nationale supérieure des industries chimiques.



L'Institut chimique de Nancy, situé près du cours Léopold où se trouvait le palais académique, siège historique de la Faculté de Nancy. Le laboratoire de Grignard se situait face au bâtiment dans l'angle à gauche. © ImageEst.

chargé de cours de chimie industrielle, il devient ensuite le suppléant de Grignard avant d'être nommé professeur de chimie organique titulaire sur l'une des chaires de chimie de la Faculté le 27 juillet 1920. Les travaux de Vavon sur la catalyse et le noir de platine font partie de ses contributions majeures à la chimie [6]. Ils l'ont amené à s'interroger sur les mécanismes qu'ils induisent et à étudier ce qui se nomme alors l'empêchement stérique : « *Si la nature de la réaction est déterminée par la fonction, la vitesse dépend donc, dans de larges limites, de la structure du reste de la molécule. C'est l'un des aspects de cette relation que tend à préciser la notion d'empêchement stérique* » [7]. Spécialisé dans le domaine sur lequel il publie depuis 1924, notamment au travers de la direction de plusieurs thèses menées à l'ICN [8], Vavon trouve une place légitime en tant qu'auteur sur le sujet au sein du *Traité*. Le 30 mars 1935, il est appelé à devenir maître de conférences à l'Université de Paris, succédant à Pauline Ramart-Lucas (1880-1953) qui est alors nommée titulaire de la chaire de chimie organique (elle succède à Albin Haller (1849-1925) qui vient de décéder). Il retrouvera à la capitale un autre professeur de Nancy ayant poursuivi sa carrière à Paris : Charles Prévost.

### Charles Prévost, chimiste et pharmacien à la Faculté de pharmacie

Charles Prévost est admis à la fois à l'École polytechnique et à l'École Normale Supérieure. Il choisit l'enseignement de cette dernière et devient licencié en chimie et agrégé-préparateur dans le laboratoire parisien de Lespiau. Après son agrégation et une thèse sur les alcools soutenue en 1928, il accepte un poste à la Faculté de pharmacie de Nancy qu'il occupera jusqu'en 1936. Ses recherches sur les alcools débutent dès ses travaux de thèse et notamment sur les alcools allyliques [9]. C'est durant sa période nancéenne qu'il s'intéresse notamment aux mécanismes capables d'expliquer certaines réactions en les étudiant à l'aide de la spectroscopie Raman [10]. Prévost présentera cette théorie mécanistique élaborée sur ces transformations avec Albert Kirrmann (1900-1974) en 1931 [11a]. Dans le *Traité*, Prévost rédige l'article sur les alcools [11b], mettant notamment en lumière leur mode de préparation tout autant que leurs propriétés physiques et leur réactivité, que ce soit en série aliphatique, cyclique ou aromatique. La réactivité des alcools allyliques et notamment les nombres de produits normalement attendus sont ainsi évoqués au travers de leur tautomérie : « *Prévost a rendu compte de ce fait dans l'hypothèse ionique des réactions organique : l'ion tripolaire  $R-CH^+-CH^- - CH_2^{2+}$  doit apparaître dans les réactions de l'un ou de l'autre alcool toutes les fois que se forme l'ion  $OH^-$ , c'est à dire toutes les fois que l'on cherche à remplacer l'hydroxyle par un nouveau substituant [...]. Le nouveau substituant qui sera désigné d'une façon générale par  $X$  devra donc s'introduire sous forme d'un ion négatif  $X^-$  sur l'ion tripolaire* » [11c]. La carrière de Prévost se poursuivra ensuite à Lille (1936) puis à Paris (1937) comme professeur de chimie organique ; il sera aussi président de la Société chimique de France (1959) [12].

### Charles Courtot, professeur de chimie organique appliquée à la teinture

Contrairement à Vavon et Prévost qui eurent par la suite de leur passage à Nancy une carrière scientifique parisienne, Courtot resta toute sa vie attaché à Nancy et au laboratoire de chimie organique de l'Institut chimique.



Figure 2 - Charles Courtot dans sa robe de professeur.

Charles Courtot fait ses études secondaires et universitaires à Besançon où il rencontre Grignard. C'est dans cette ville qu'il obtient en 1909 une licence de sciences physiques. Ce diplôme lui permet de trouver un poste de préparateur délégué en chimie organique à l'Institut chimique de Nancy et de travailler dans le laboratoire de Grignard. La collaboration scientifique entre Grignard et Courtot commence en 1910, et dès 1911, les deux chimistes publient plusieurs résultats de recherche en collaboration. C'est sous la direction de Grignard que Courtot effectue sa thèse de doctorat qu'il soutient en 1915 avec pour sujet : Étude dans la série des fulvènes. Après un passage dans l'industrie chimique en Italie à la société italienne des produits explosifs (SIPE), Courtot est recruté en 1920 en tant que professeur de chimie organique (industrielle) appliquée à la teinture (figure 2), et à partir de 1924, après sa titularisation, il dirige officiellement le laboratoire des matières colorantes de l'ICN. Sa reconnaissance dans le domaine des composés organométalliques tient à la publication d'un livre en 1926, *Le magnésium en chimie organique*, ouvrage préfacé par Grignard. À cette époque, Courtot a publié ses résultats de recherche sur la synthèse de nouveaux composés organomagnésiens et sur leur utilisation pour obtenir de nouvelles molécules potentiellement utiles dans la chimie industrielle des colorants [13], ce qui semble justifier en partie le fait que le nom de Courtot ait été retenu comme auteur du *Traité*.

Courtot rédige en tout quatre articles pour le *Traité* dans trois tomes différents entre 1937 et 1949 (voir *tableau*). Si l'on peut comprendre qu'il fut choisi pour décrire la chimie du fluorène en raison de ses recherches dans le domaine [14], comment se



Tableau - Les publications de Grignard et Courtot dans le *Traité*.

Article	Auteur	Tome	Année de publication
Nomenclature	Victor Grignard	I, p. 1073-1108	1935
Hydrocarbures aliphatiques	Grignard et Jean Dœuvre	III, p. 1-76	1935
Les métaux en chimie organique	Charles Courtot	V, p. 1-606	1937
Composés organoarseniés		XIV, p. 399-504	1939
Composés organophosphorés		XIV, p. 505-552	1939
Groupe du fluorène		XVII, fasc. II, p. 1657-1682	1949

fait-il qu'il fut également l'auteur de l'article sur les organomagnésiens, un domaine qui aurait dû revenir à Grignard ? Une première explication peut se trouver dans les tâches importantes auxquelles est alors confronté Grignard, à commencer par l'organisation en elle-même du *Traité*. Dans celui-ci, Grignard s'est attelé à vouloir rédiger l'article sur la nomenclature chimique, ce qui peut paraître surprenant. Il s'avère en fait que depuis 1927, Grignard suit les travaux de la Commission internationale de chimie qui cherche à définir les règles de description des molécules organiques. Représentant la section française de la Commission, il s'évertue à soutenir le projet de réforme de nomenclature, à concourir à ce qu'il soit voté et admis par le plus grand nombre de chimistes, et cherche à faire adopter notamment une règle fondamentale sur la nature de la chaîne principale à partir de laquelle sera nommée la molécule. Le travail de Grignard est donc conséquent : diriger et organiser la constitution du *Traité*, rédiger l'article sur la nomenclature chimique (ce qui sera fait pour la sortie du premier tome en 1935), et poursuivre son travail d'union et d'unité autour des idées qu'il défend aux niveaux national et international sur la nomenclature chimique. Ajoutons à cela ses travaux de recherche et la direction du laboratoire de chimie organique à la Faculté des sciences de Lyon [15], il devient compréhensible de son aveu même que, bien qu'il ait eu le projet d'écrire un livre sur la chimie des organomagnésiens, il n'a, depuis 1912, pas le temps de le faire : « En 1914, j'avais conçu le projet d'une nouvelle mise au point avec mon élève, collaborateur et ami, Charles Courtot mais la terrible guerre emporta cet espoir avec tant d'autres hélas ! [...]. Courtot, devenu professeur à son tour, a repris, seul, le travail auquel mon éloignement de Nancy ne me permettait plus guère de collaborer. Mais la tâche avait à peu près doublé. De 800 à 900 publications, en 1914, la bibliographie des magnésiens doit, en effet, s'élever actuellement à environ 1800 » [16].

Ce constat fait par Grignard en 1926 est présenté dans la préface du livre de Courtot sur la chimie du magnésium. Il montre qu'à cette époque, tout autant que Grignard si ce n'est plus que lui, Courtot est au fait de cette chimie bien particulière et qu'il en est l'un des spécialistes [17]. Mais plus encore, ce sont sur les métaux dans leur ensemble et leur action en chimie organique que Courtot rédige son premier article, ayant bien compris l'essence même du *Traité* : « Dans un ouvrage comme ce *Traité*, qui revêt un caractère didactique et n'est plus une simple monographie, telle que celle que nous avons publiée en 1926 [...], il est indiqué de présenter les organométalliques suivant une classification des métaux, par exemple celle adoptée par les chimistes français en général » [18]. D'ailleurs, les deux articles « additionnels » de 1939 se reportent eux aussi à la chimie organométallique, couvrant des métaux qui n'avaient pas été évoqués dans l'article de 1937. C'est aussi l'occasion pour Courtot de prolonger les choix de nomenclature des composés trivalents et pouvant être pentavalents

en appliquant la nomenclature mise en place par Grignard dès le premier tome du *Traité* [19].

En 1940, après le début de la Seconde Guerre mondiale, Courtot, qui n'est pas mobilisé, se chargera de diriger officiellement l'ICN jusqu'en 1941, tout en poursuivant les campagnes de recrutement des étudiants ainsi que ses travaux de recherche en dirigeant des thèses malgré des conditions de travail compliquées (occupation des locaux de l'ESIC par les Allemands, restriction sur le carburant) [20].

### Des spécialistes reconnus

Dans le projet initial de construction des quatre premiers tomes du *Traité de chimie organique* de Grignard, seuls quelques professeurs de la Faculté des sciences de Nancy furent recrutés comme auteurs spécialistes dans leur domaine : Vavon pour l'empêchement stérique, Prévost pour la chimie des alcools, et Courtot qui s'est donc révélé un spécialiste de la chimie organométallique en général et des organomagnésiens en particulier. En étudiant le travail des auteurs nancéiens participant au *Traité*, il aura été mis en lumière qu'en France, si la chimie organométallique fut développée par Grignard, son élève, disciple et ami Courtot fit aussi partie de ceux qui la maîtrisèrent aussi bien que lui. Le nombre de chimistes nancéiens impliqués dans cette aventure peut également paraître restreint ; il n'en révèle pas moins la qualité de chacun d'entre eux. Dans les tomes suivants, d'autres spécialistes reconnus seront appelés à collaborer à cette grande aventure éditoriale comme Raymond Cornubert (1889-1984) [21] et Henri Wahl (1909-2001), deux autres chimistes organiciens, le premier succédant à Vavon et le second à Courtot à l'Institut chimique de Nancy.

[1] V. Grignard (dir.), *Traité de chimie organique*, tome I, Masson, Paris, 1935, p. IX-X (Gallica).

[2] M. Blondel-Mégrelis, Présentation historique du *Traité de chimie organique* de Victor Grignard, *L'Act. Chim.*, 2004, 275, p. 36-45 ; P. Jaussaud, Les pharmaciens auteurs du *Traité*, *L'Act. Chim.*, 2005, 284, p. 44-52 ; A. Bruylants, Une lettre inédite de Victor Grignard (1871-1935), prix Nobel de chimie, à l'occasion du cinquantenaire de son décès, *Bulletin de la classe des sciences*, 1985, tome 71, p. 418-423.

[3] *Lettre aux auteurs*, Masson, Paris, 10 juin 1932.

[4] Celui-ci s'en explique dans une lettre écrite à Grignard faisant état de ses problèmes de santé qui l'empêchent de se charger d'un travail si conséquent. Pour le remplacer, il est question de recruter son successeur à la tête de l'Institut de chimie de Toulouse, Georges Mignonac (1889-1993). Mais à la sortie du *Traité* en 1935, il s'avère qu'il a été remplacé par deux autres auteurs, Henri Bonnet et Émile Carrière (1882-1977), ce dernier ayant fait ses études à l'ICN dont il sortit ingénieur chimiste. D. Carrière, *Émile Carrière : un professeur dans les tranchées : 1914-1916*, L'Harmattan, 2005 ; H. Bastis, M. Chastrette, La catalyse : de Berzelius au *Traité* de Grignard, *L'Act. Chim.*, 2004, 276, p. 52-58.

[5] L. Rollet, M.-J. Choffel-Mailfert, *Aux origines d'un pôle scientifique*, Nancy, PUN, 2007, p. 48-75, 298.

[6] G. Vavon, *Réductions catalytiques en présence de noir de platine*, Thèse de doctorat, Toulouse, Edouard Privat, 1913 ; J. Fournier, G. Vavon (1884-1953), La catalyse par le noir de platine en 1913 et les facteurs stériques en chimie organique, *L'Act. Chim.*, 2013, 375-376, p. 110-113.



[7] G. Vavon, Empêchement stérique, in *Traité de chimie organique*, tome II, Fascicule II, V. Grignard (dir.), Masson, Paris, 1936, p. 851.

[8] Vavon dirige plusieurs thèses qui portent sur ce sujet : D. Ivanoff, *Hydrogénation catalytique et empêchement stérique* (1923) ; S. Kleiner, *Hydrogénation catalytique et empêchement stérique : étude de quelques heptènes* (1923) ; M. Lévy, *Contribution à l'étude de l'empêchement stérique : étude de quelques cétones dérivant de la benzalacétone* (1923) ; J. Manta, *Empêchement stérique et isomérisation cis trans dans la série cinnamique* (1927) ; P. Anziani, *Empêchement stérique : 1) dans les orthopropylcyclohexanols 2) dans la formation d'oximes des cyclohexanones* (1927).

[9] C. Prévost, *La transposition allylique et les dérivés d'addition des dérivés érythrétriques*, Thèse de la Faculté de Paris, Masson, Paris, 1928.

[10] M. Blondel-Mégrelis, Charles Prévost (1899-1983), in *Itinéraire de chimistes, 1857-2007, 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SCF*, L. Lestel (dir.), EDP Sciences, 2007, p. 445-449.

[11] a) C. Prevost, A. Kirrmann, Essai d'une théorie ionique des réactions organiques, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, p. 193-243, 1309-1368 ; b) C. Prévost, Alcools, in *Traité de chimie organique*, tome V, V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin (dir.), Masson, Paris, 1937, p. 607-763 ; c) *Ibid.*, p. 696.

[12] En 1941, Prévost succède à Vavon comme maître de conférences en chimie organique à Paris. Vavon quant à lui, se retrouve titulaire à la place de Pauline Ramart-Lucas, démise de ses fonctions de professeur de chimie organique en raison de la loi sur le travail des femmes durant l'Occupation et sous le gouvernement de Vichy. C. Charle, E. Telkès, Les professeurs de la faculté des sciences de Paris, Dictionnaire biographique 1901-1939, in *Publication de l'Institut national de recherche pédagogique*, 1989, 25, p. 245-247.

[13] C. Courtot, *Action des aldéhydes sur le magnésien de l'indène*, Congrès de l'AFAS, Tunis, mars 1913, Masson, Paris, 1914 ; *Action du cyanogène et de ses dérivés halogénés sur les organomagnésiens mixtes*, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, 12, p. 364-394 ; C. Courtot, A. Dondelinger, *Étude optique des bases indaniques*, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 4(37), p. 115 ; *Étude dans la série des fulvènes*, *Ann. Chim.*, 1925, 4, p. 58-168, 5, p. 52-194 ; L. Petitnicolas, C. Courtot, *Étude optique des bases benzylques et indanique*, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, p. 459.

[14] C. Courtot, V. Grignard, Sur le dérivé magnésien du fluorène, *C.R. Acad. Sci.*, 1911, 152, p. 1493 ; C. Courtot, *Étude dans la série du fluorène*, *Ann. Chim.*, 1930, 10(14), p. 5-146 ; C. Courtot, Colorants azoïques dans la série du fluorène, *Revue Générale des matières colorantes*, 1930.

[15] Après la fin de la Première Guerre mondiale, Grignard est approché par les milieux scientifiques et industriels lyonnais : on lui propose à la fois la direction du laboratoire de son ancien professeur Philippe Barbier (1848-1922) mais aussi la direction de l'École supérieure de chimie industrielle.

[16] C. Courtot, *Le magnésium en chimie organique*, Rigot & Cie, Nancy, 1926, p. V.

[17] Courtot indique lui-même que l'ouvrage de 1926 aurait dû être terminé en 1922 mais qu'il a été reporté et que durant ce temps, il s'est efforcé à réaliser une veille bibliographique lui permettant d'être à jour l'année de sa parution (Courtot, *op. cit.*, 1926, p. 13).

[18] C. Courtot, Les métaux en chimie organique, in *Traité de chimie organique*, tome V, V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin (dir.), Masson, Paris, 1937, p. 1.

[19] C. Courtot, Composés organoarséniés, in *Traité de chimie organique*, tome XIV, V. Grignard, G. Dupont, R. Locquin (dir.), Masson, Paris, 1939, p. 399.

[20] Quatre thèses sont dirigées et soutenues à la suite de recherches effectuées dans le laboratoire de Courtot. La dernière est celle de Jacques Metzger (1921-2014), ingénieur ENSIC 1943 et docteur en 1948. Il est également l'auteur d'un article sur le *Traité* de Grignard : J. Metzger, les méthodes physiques dans le *Traité*, *L'Act. Chim.*, 2004, 279, p. 51-53.

[21] Cornubert, tout comme Grignard et Prévost, a été président de la SCF : voir J.-L. Rivail, Raymond Cornubert, in *Itinéraire de chimistes, 1857-2007, 150 ans de chimie en France avec les présidents de la SCF*, L. Lestel (dir.), EDP Sciences, 2007, p. 99-103 ; M. Blondel-Mégrelis, Victor Grignard, *ibid.*, p. 225-229 ; Charles Prévost, *ibid.*, p. 445-449.

### Éric JACQUES,

Vice-président du groupe SCF Histoire de la chimie, professeur de chimie en BTS, Lycée Louis-Vincent, Metz, doctorant en histoire des sciences, Archives Henri Poincaré, Université de Lorraine, Unité de Recherche sur les sciences et les techniques, Université Paris-Saclay, Orsay.

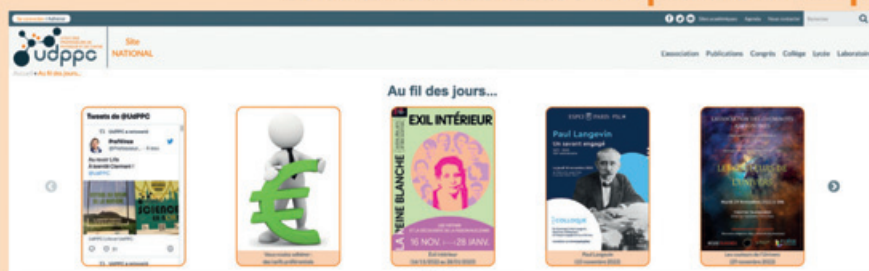
\* Eric.Jacques@ac-nancy-metz.fr



## L'Union des professeurs de physique et de chimie

Vous présente

son nouveau site : <http://www.udppc.asso.fr>



L'association	Espaces collège et lycée
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes,	Actualités, Les journées... Ressources
Charte graphique, Olympiades,	Espace labo
Partenaires, Positions, Nous soutenons	Actualités, Ressources
Publications	Divers
Le Bup, Nous avons lu,	Agenda, congrès, réseaux sociaux,
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,	Sites académiques
Parus au BO, Ressources	

### mais l'UdPPC, c'est aussi...

...la publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



...la consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1<sup>er</sup> janvier au 31 décembre 2023 :

- ◆ Pour tous : 1907 → 2018
- ◆ Pour les abonnés : 2019 → 2023



...un congrès organisé chaque année par une académie différente



Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
Tél. : 01 40 46 83 80 - [secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)



## Prix et distinctions

### Prix Nobel de chimie 2023



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach.

Le prix Nobel de chimie a été attribué cette année au professeur **Mounqi G. Bawendi** (Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, MA, E.-U.), au professeur **Louis E. Brus** (Columbia University, New York, NY, E.-U.), et à **Alexei I. Ekimov** (Nanocrystals Technology Inc., New York, NY, E.-U), « *for the discovery and synthesis of quantum dots* ».

Ces chercheurs ont réussi à produire des particules si petites que leurs propriétés sont déterminées par des phénomènes quantiques. Ces particules, appelées points quantiques (« quantum dots »), revêtent désormais une grande importance en nanotechnologie car elles possèdent de nombreuses propriétés fascinantes et inhabituelles, telles que des couleurs différentes selon leur taille.

Les physiciens savaient depuis longtemps qu'en théorie des effets quantiques dépendant de la taille pouvaient survenir dans les nanoparticules, mais à cette époque, il était presque impossible de les sculpter dans des nanodimensions. Par conséquent, on ne pensait pas que ces connaissances seraient mises en pratique.

Cependant, au début des années 1980, Alexei Ekimov a réussi à créer des effets quantiques dépendant de la taille dans le verre coloré. La couleur provenait de nanoparticules de chlorure de cuivre et Ekimov a démontré que la taille des particules affectait la couleur du verre via des effets quantiques.

Quelques années plus tard, Louis Brus fut le premier scientifique au monde à prouver des effets quantiques dépendant de la taille des particules flottant librement dans un fluide.

En 1993, Mounqi Bawendi a révolutionné la production chimique de points quantiques, donnant naissance à des particules presque parfaites. Cette haute qualité était nécessaire pour qu'ils puissent être utilisés dans des applications.

Aujourd'hui, les points quantiques éclairent désormais les écrans d'ordinateur et de télévision grâce à la technologie QLED. Ils ajoutent également des nuances à la lumière de certaines lampes LED, et les biochimistes et les médecins les utilisent pour cartographier les tissus biologiques.

Les chercheurs pensent qu'à l'avenir, ils pourraient contribuer à une électronique flexible, à de minuscules capteurs, à des cellules solaires plus fines et à une communication quantique cryptée. Le potentiel de ces minuscules particules vient tout juste de commencer à être exploré.

• Source : The Royal Swedish Academy of Sciences, 04/10/2023.

Voir article p. 9.

### Sandra Lavorel, Médaille d'or 2023 du CNRS



Sandra Lavorel au col du Lautaret dans les Alpes. © Hubert RAGUET/CNRS Images.

Créée en 1954, la Médaille d'or distingue des carrières scientifiques ayant contribué de manière exceptionnelle au dynamisme et au rayonnement de la recherche française. Elle distingue cette année Sandra Lavorel (Laboratoire d'écologie alpine, LECA), spécialiste du fonctionnement des écosystèmes. Depuis trente ans, cette chercheuse du CNRS a mis en évidence les contributions de la biodiversité à la vie humaine et révélé les impacts sociétaux et économiques de ses altérations par les changements environnementaux, œuvrant régulièrement à mettre son expertise en appui aux politiques publiques. Son terrain de jeu favori : les Alpes, où elle mime les effets du réchauffement climatique sur les prairies d'altitude. Après des études à l'Institut national agronomique Paris-Grignon, Sandra Lavorel a obtenu un doctorat en écologie et sciences de l'évolution à l'Université des sciences et techniques du Languedoc (aujourd'hui AgroParisTech et Université de Montpellier) suivi d'un postdoctorat à l'Université nationale australienne. De retour en France, elle intègre en 1994 le Centre d'écologie fonctionnelle et évolutive (CNRS/EPHE – PSL/IRD/Université de Montpellier) avant de rejoindre en 2003 le Laboratoire d'écologie alpine (CNRS/Université Grenoble Alpes/Université Savoie Mont Blanc), où elle mène aujourd'hui encore ses recherches. En 2020, elle effectue un détachement de deux ans au Manaaki Whenua Landcare Research en Nouvelle-Zélande, institut de recherche duquel elle est depuis chercheuse associée.

Au cours de sa carrière, Sandra Lavorel a montré que les changements climatiques et d'usage des sols affectent la morphologie et la physiologie des plantes, et comment ces adaptations ont des effets sur les écosystèmes auxquels elles appartiennent. Ces travaux pionniers ont posé les fondements de nouveaux axes de recherche sur la dynamique de la biodiversité et des écosystèmes. Ils permettent notamment d'élaborer des scénarios d'évolution des paysages particulièrement utiles aux politiques d'aménagement et de gestion de la biodiversité. Ses recherches interdisciplinaires ont aussi contribué au développement du concept de contribution de la nature à l'adaptation sociale, une nouvelle manière d'explorer les solutions fondées sur la nature pour faire face aux changements globaux.

Membre de l'Académie des sciences depuis 2013, officier de l'ordre national du Mérite (2016), officier de la Légion



## Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie 2024

### Appel à candidatures

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. Ce prix, d'un montant de 35 000 €, sera décerné pour la dix-neuvième fois en 2024 à une ou plusieurs personnes physiques, quelle qu'en soit la nationalité.

Les candidatures doivent être obligatoirement présentées par une société savante ou par un organisme scientifique national ou international sans lien direct avec le candidat. La remise du prix aura lieu à la Maison de la Chimie à Paris, lors d'une séance solennelle qui se déroulera en février 2025. À cette occasion, le lauréat sera invité à faire un exposé sur ses travaux.

**Date limite de réception des dossiers : 30 avril 2024.**

• <https://actions.maisondelachimie.com/les-prix-de-la-fondation/grand-prix-de-la-fondation>

d'honneur (2022), elle reçoit en 2020 la plus haute distinction de la British Ecological Society en étant nommée membre honoraire, et devient la même année membre étrangère de la National Academy of Sciences des États-Unis. Sa carrière est également marquée par plusieurs récompenses remarquables, parmi lesquelles le prix Ramon Margalef d'écologie décerné en 2020 par la Généralité de Catalogne et le prix Frontiers of Knowledge Award de la Fondation BBVA dans la catégorie écologie et conservation de la biodiversité en 2021.

Son expertise lui a valu d'être impliquée dans différentes instances d'évaluation nationales et internationales. De 2018 à 2022, elle a été membre du comité interdisciplinaire d'experts de l'IPBES (Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services), la plateforme internationale de référence sur la biodiversité (comme l'est le GIEC sur le climat). Dans ce cadre, elle a co-édité le rapport GIECC-IPBES sur la biodiversité et le changement climatique paru en 2021. Elle participe actuellement à l'évaluation Nexus sur les liens d'interdépendance entre la biodiversité, l'eau, l'alimentation, la santé et le climat de l'IPBES.

La Médaille lui sera remise le 20 décembre lors d'une cérémonie à la Maison de la Chimie à Paris.

## Prix Nobel de physique 2023



III. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach.

Le prix est attribué au chercheur français **Pierre Agostini**, professeur à l'Ohio State University (Columbus, OH, E.-U.), au physicien hongrois **Ferenc Krausz**, directeur du Max Planck Institute of Quantum Optics (Garching, Allemagne), et à la professeure de physique atomique franco-suédoise **Anne L'Huillier** (Lund University, Suède), « *for experimental methods that generate attosecond pulses of light for the study of electron dynamics in matter* ».

Les avancées des trois physiciens ont permis d'explorer des processus tellement rapides qu'ils étaient auparavant impossibles à suivre. Ils ont réussi à créer des impulsions de lumière de l'ordre de l'attoseconde – la plus petite unité de temps mesurable (un milliardième de milliardième de seconde).

Anne L'Huillier avait déjà remporté le prestigieux prix Wolf en 2022, parfois annonciateur du Nobel, conjointement avec Ferenc Krausz et le Canadien Paul Corkum, pour leurs contributions pionnières à la science des lasers ultrarapides et à la physique des attosecondes.

Avant Anne L'Huillier, quatre femmes seulement avaient obtenu le prix Nobel de physique depuis 1901 : Marie Curie (1903), Maria Goeppert-Mayer (1963), Donna Strickland (2018) et Andrea Ghez (2020).

## Prix Jeunes Talents France 2023 L'Oréal-UNESCO « Pour les Femmes et la Science »



Les 35 jeunes chercheuses primées. © Nicolas Gouhier.

Alors que les grandes transformations environnementales et sociétales de notre temps réclament d'urgentes réponses, la sous-représentation des femmes dans les filières et métiers scientifiques reste toujours aussi criante. Les programmes nationaux et régionaux Jeunes Talents Pour les Femmes et la Science de la Fondation L'Oréal, en partenariat avec l'UNESCO, permettent de remettre chaque année près de 250 dotations dans plus de 110 pays. Ces prix apportent aux jeunes talents un soutien spécifique à un moment charnière de leur carrière scientifique.

Pour cette 17<sup>e</sup> édition, vingt doctorantes et quinze postdoctorantes ont été sélectionnées en France, parmi 618 candidatures, par un jury composé de trente-deux chercheurs de l'Académie des sciences présidé par Patrick Flandrin, directeur de recherche au CNRS et président sortant de l'Académie des sciences. La co-présidence du jury est assurée par Odile Eisenstein, directrice de recherche émérite au CNRS, et Alain Fischer, professeur émérite au Collège de France et président de l'Académie des sciences.

Provenant de France métropolitaine et des régions d'Outre-mer, avec des domaines de recherche très divers, ces scientifiques prometteuses se voient attribuer une dotation – 15 000 € pour les doctorantes, 20 000 € pour les postdoctorantes – qui les aidera à poursuivre leurs travaux de recherche. Elles vont également bénéficier de formations au « leadership », visant à leur donner des moyens supplémentaires pour affronter le « plafond de verre » et mieux valoriser leurs recherches scientifiques.

• Source : Fondation L'Oréal, 10/10/2023.

Pour découvrir le palmarès : [www.fondationloreal.com/sites/default/files/2023-10/cp\\_fondation\\_l\\_oreal\\_jeunes\\_talents\\_2023.pdf](http://www.fondationloreal.com/sites/default/files/2023-10/cp_fondation_l_oreal_jeunes_talents_2023.pdf)

## Du prix international L'Oréal-UNESCO « Pour les Femmes et la Science » au prix Nobel

**Katalin Kariko**, lauréate du prix international L'Oréal-UNESCO « Pour les Femmes et la Science » en 2022, et **Anne L'Huillier**, lauréate de ce même prix en 2011, ont respectivement reçu cette année le prix Nobel de médecine et celui de physique. Professeure en biochimie, Katalin Karikó est récompensée pour ses travaux pionniers sur une technologie de vaccin efficace contre le Covid-19, et la professeure de physique atomique Anne L'Huillier pour ses travaux sur des impulsions lumineuses ouvrant une fenêtre sur le comportement des électrons dans la matière.

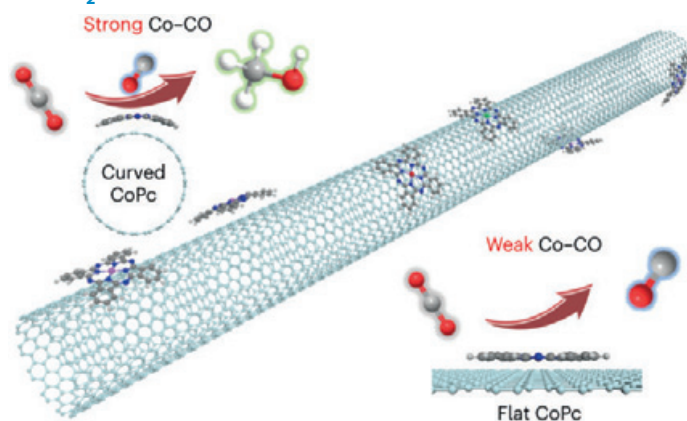
Aujourd'hui en France, les femmes sont encore trop peu présentes dans la recherche scientifique : elles ne représentent que 29 % des chercheurs, contre 33,3 % au niveau mondial. En outre, elles rencontrent des difficultés à poursuivre leur carrière scientifique et accéder à la reconnaissance qu'elles méritent. Depuis la création des prix Nobel en 1901, parmi les 640 scientifiques récompensés en physique, chimie et médecine, on compte seulement vingt-six femmes.

Les prix Nobel décernés cette année à Katalin Karikó et Anne L'Huillier portent à sept le nombre de lauréates du Prix international L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science à avoir reçu une telle distinction. Christiane Nüsslein-Volhard (prix Nobel de physiologie ou médecine en 1995), Ada Yonath (prix Nobel de chimie en 2009), Elizabeth H. Blackburn (prix Nobel de physiologie ou médecine en 2009), Emmanuelle Charpentier (prix Nobel de chimie en 2020), et Jennifer A. Doudna (prix Nobel de chimie en 2020) les avaient précédées.

• Source : Fondation L'Oréal, 05/10/2023.

## Recherche et développement

### Une nouvelle avancée vers la valorisation durable du CO<sub>2</sub> comme carburant



L'utilisation d'un catalyseur moléculaire de cobalt ancré à la surface courbe de nanotubes de carbone favorise la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en méthanol avec des rendements élevés. Cette même réduction n'est pas favorisée si le catalyseur est sur une surface plane. © Marc Robert.

Faire du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) une source renouvelable et durable de carbone est un défi majeur pour la recherche scientifique et un enjeu politique de premier plan. La nature a déjà eu cette idée puisqu'elle transforme le CO<sub>2</sub> et l'eau en glucose grâce à l'énergie du soleil via la photosynthèse : une forme remarquable de stockage d'énergie. La recherche s'en inspire pour mettre au point des procédés photo-électrochimiques capables de convertir le CO<sub>2</sub> en un large éventail de molécules organiques à haute valeur ajoutée comme l'acide formique,

30 novembre 2023

## Journée scientifique d'inauguration de l'axe Papiers & Cartons Saint-Martin-d'Hères



Cet événement fait suite au lancement le 31 mai 2023 du Programme et équipements prioritaires de recherche (PEPR) « Recyclage, recyclabilité et ré-utilisation des matières », centré sur cinq grandes familles de matériaux utilisés quotidiennement : plastiques, matériaux composites, textiles, métaux stratégiques et papiers/cartons.

Les différents objectifs et acteurs de ce consortium seront présentés lors de courtes prises de paroles, de conférences et d'une table ronde. La présence d'acteurs scientifiques, institutionnels et industriels, a pour but de stimuler les échanges sur les enjeux et challenges du recyclage des papiers & cartons et d'initier les lignes directrices des futurs appels à manifestation d'intérêt.

**Inscription gratuite obligatoire.**

• [nathalie.marlin@grenoble-inp.fr](mailto:nathalie.marlin@grenoble-inp.fr)

le méthane, le méthanol ou l'éthanol. Au cours de ces processus, la molécule de CO<sub>2</sub> perd progressivement ses atomes d'oxygène qui sont remplacés par des atomes d'hydrogène, stockant au passage de l'énergie sous forme de liaisons chimiques. Cette transformation, dite « réaction de réduction », nécessite de l'énergie mais également des catalyseurs actifs, sélectifs et durables pour vaincre la très grande stabilité des liaisons C-O et ne favoriser que la réduction souhaitée, en méthanol par exemple, parmi les nombreuses réactions possibles. Un point crucial qui ralentit fortement le déploiement de ces solutions très attractives.

Dans ce contexte, des scientifiques du Laboratoire d'électrochimie moléculaire (LEM, CNRS/Université Paris Cité), en collaboration avec des équipes chinoises, ont mis au point un catalyseur modèle à atome de cobalt unique avec une structure de coordination bien définie pour étudier le mécanisme sous-jacent des réactions de réduction du CO<sub>2</sub> mais aussi du CO (monoxyde de carbone) en méthanol. Le complexe moléculaire de cobalt choisi est la phtalocyanine de cobalt. En présence de CO<sub>2</sub>, le processus de réduction s'arrête à la formation de CO et la production de méthanol est infime. Par contre, en présence de CO seul, la réduction de ce dernier en méthanol se fait de façon sélective et avec un très bon rendement. Les scientifiques ont montré que ce mécanisme, lié au trop faible temps de séjour du CO à la surface du catalyseur en présence de CO<sub>2</sub>, pouvait être contourné en jouant sur la géométrie du support du catalyseur. En effet, une fois ancré à la surface de nanotubes de carbone, la disposition contrainte et fortement courbée des molécules de catalyseur favorise l'interaction



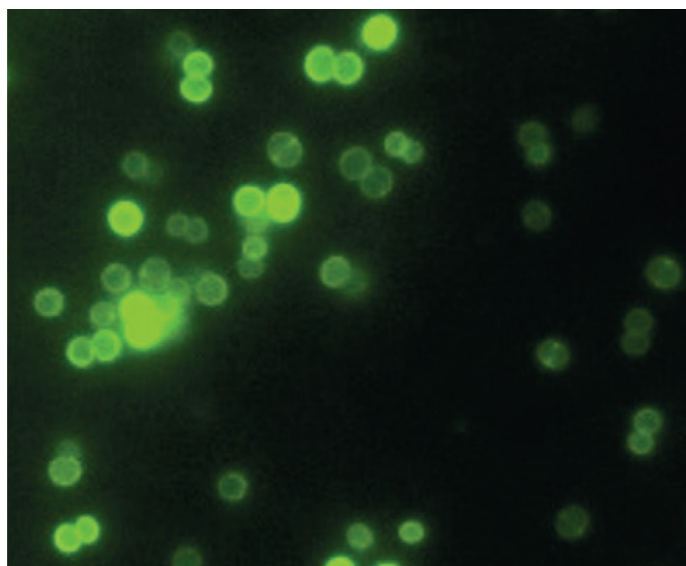
entre atomes de cobalt et molécules de CO. Cette interaction forte se traduit par un plus long temps de séjour qui favorise la poursuite du processus de réduction du monoxyde de carbone en méthanol avec un rendement élevé.

Ces résultats, qui ont fait l'objet d'une double publication dans *Nature Catalysis* et *Nature Communications*, devraient permettre l'optimisation et le développement de catalyseurs moléculaires à base de métaux non critiques particulièrement actifs et sélectifs pour produire du méthanol à partir du CO<sub>2</sub> issu de fumées industrielles, voire de sources moins concentrées.

• Source : INC/CNRS, 19/09/2023.

Réf. : X. Ren, J. Zhao, X. Li, J. Shao, B. Pan, A. Salamé, E. Boutin, T. Groizard, S. Wang, J. Ding, X. Zhang, W.Y. Huang, W.J. Zeng, C. Liu, Y. Li, S.-F. Hung, Y. Huang, M. Robert, B. Liu, In-situ spectroscopic probe of the intrinsic structure feature of single-atom center in electrochemical CO/CO<sub>2</sub> reduction to methanol, *Nat. Commun.*, 2023, <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39153-6>; J. Su, C.B. Musgrave, Y. Song, L. Huang, Y. Liu, G. Li, Y. Xin, P. Xiong, M.M.J. Li, H. Wu, M. Zhu, H. Ming Chen, J. Zhang, H. Shen, Z. Tang, M. Robert, W.A. Goddard, R. Ye, Strain enhances the activity of molecular electrocatalysts via carbon nanotube supports, *Nat. Catal.*, 2023, <https://doi.org/10.1038/s41929-023-01005-3>.

## Modifier rapidement par électrochimie des surfaces virales, bactériennes ou cellulaires



© Sébastien Gouin.

Les protéines à la surface des membranes bactériennes, cellulaires ou virales, jouent un rôle fondamental dans bon nombre de fonctions biologiques : adhérence, communication et identification cellulaire, transport de nutriments, adaptation à l'environnement...

Agir sur ces protéines de surface, les modifier, permettrait de conférer de nouvelles propriétés aux vecteurs viraux utilisés en thérapie génique ou aux cellules souches et immunitaires utilisées en thérapies cellulaires régénératives et anticancéreuses. En effet, ces modifications pourraient permettre de diriger le tropisme naturel de ces entités vers les organes cibles pour délivrer un gène d'intérêt, des sondes chimiques ou des molécules cytotoxiques. Cette perspective justifie les efforts importants réalisés pour développer des méthodes efficaces et fiables de greffage moléculaire sur la surface de virus, de bactéries ou de cellules vivantes.

Actuellement, la méthode de choix reste l'expression d'un sucre présentant une « étiquette chimique » accessible à des réactions de chimie click. Elle nécessite toutefois de cultiver les bactéries/cellules pendant plusieurs heures/jours en présence du sucre modifié, comporte un taux d'incorporation de ces sucres variable selon les lignées cellulaires, et n'est pas

applicable aux virus. Il est donc urgent de développer des méthodes alternatives permettant de s'affranchir de cette étape de bio-incorporation.

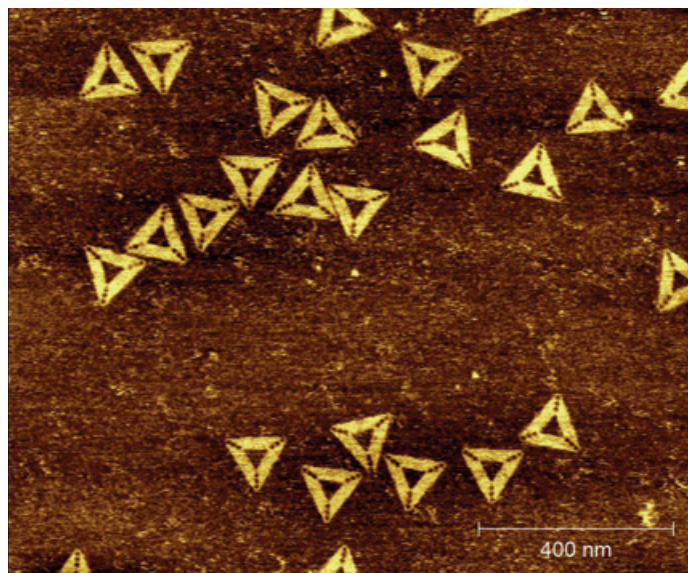
Des scientifiques des Laboratoires Chimie et interdisciplinarité, synthèse, analyse, modélisation (CNRS/ Nantes Université), Translational Research in Gene Therapy (INSERM, Nantes Université) et Unité en sciences biologiques et biotechnologies (CNRS/Nantes Université) sont parvenus à fonctionnaliser par électrochimie la surface de vecteurs viraux, de bactéries et de cellules. Ils ont utilisé des dérivés du N-méthyluminol (NML), une fonction d'ancrage aux protéines. La fonctionnalisation a été réalisée électrochimiquement et *in situ* en appliquant un potentiel électrique à des solutions aqueuses contenant du NML fonctionnalisé en présence de virus, de bactéries ou de cellules. Testée sur des virus adéno-associés recombinants (rAAV2) utilisés en thérapie génique, leur méthode de synthèse peut être réalisée en quelques minutes pour produire des vecteurs viraux fonctionnalisés qui conservent à la fois leur intégrité structurale et leur propriété infectieuse. Dans le cas de souches bactériennes d'*Escherichia coli* (Gram-) et de *Staphylococcus epidermidis* (Gram+), ainsi que sur plusieurs lignées cellulaires eucaryotes, les scientifiques ont obtenu des bactéries et des cellules marquées sans impact sur leur viabilité, et qui conservent leur capacité à se diviser.

Cette méthode, simple à mettre en œuvre, devrait permettre d'optimiser la conception de vecteurs thérapeutiques viraux, bactériens et cellulaires.

• Source : INC/CNRS, 19/09/2023.

Réf. : S. Depienne, M. Bouzelha, E. Courtois, K. Pavageau, P.-A. Lalys, M. Marchand, D. Alvarez-Dorta, S. Nedellec, L. Marin-Fernandez, C. Grandjean, M. Boujtita, D. Deniaud, M. Mével, S.G. Gouin, Click-electrochemistry for the rapid labeling of virus, bacteria and cell surfaces, *Nat. Commun.*, 2023, 14, 5122, <https://rdcu.be/dkdbt>.

## Nanotechnologies ADN : des origamis dynamiques et évolutifs



Les origamis produits par cette méthode sont évolutifs. Ici, on peut observer des origamis de forme triangulaire qui auparavant étaient rectangulaires. Ceux-ci ont été capables de se transformer de manière isotherme lors de l'ajout de brins compétitifs d'ADN qui ont changé le minimum énergétique du système. C'est la première fois que ce type de transformation morphologique a pu être réalisé. © Damien Baigl.

L'ADN est la molécule qui stocke et transmet les informations génétiques dans les systèmes biologiques. Les nanotechnologies structurales à base d'ADN sortent cette molécule de son contexte et utilisent l'information chimique qu'elle contient pour guider l'auto-assemblage de morceaux d'ADN synthé-

tiques en diverses structures 1D, 2D ou 3D. Le jeu de complémentarité des bases qui les constituent permet en effet de programmer l'assemblage de briques d'ADN pour former des nano-objets de nature chimique et de formes variées. La possibilité d'y positionner des invités (molécules, protéines, nanoparticules) avec une résolution spatiale inégalée participe au succès de cette technologie.

En plein essor ces vingt dernières années, les nanotechnologies ADN ont eu un impact remarquable sur les nanosciences et les nanotechnologies dans des domaines aussi variés que la biophysique, le diagnostic, l'assemblage de nanoparticules et de protéines, la détermination de la structure des biomolécules, l'administration de médicaments et la biologie synthétique. Cependant, les structures auto-assemblées sont généralement obtenues par un recuit thermique au cours duquel on chauffe le système à une température assez élevée (autour de 80°) avant de le refroidir progressivement. Il n'est donc pas possible de former ces objets *in situ* dans un milieu à température ambiante ou physiologique. De plus, les objets obtenus sont statiques et ne sont pas capables de reconfiguration majeure une fois formés.

Dans un article récemment paru dans *Nature Nanotechnology*, une équipe du Laboratoire PASTEUR (CNRS/ENS-PSL/Sorbonne Université), en collaboration avec des chercheurs du Centre de biologie structurale (CNRS/Inserm/Université Montpellier) et une équipe japonaise, décrit une méthode innovante grâce à laquelle des centaines de briques d'ADN différentes peuvent s'auto-assembler spontanément à température ambiante ou physiologique pour aboutir à la forme désirée. La méthode, qui utilise un simple tampon de chlorure de sodium, est générique et s'applique à un grand nombre de structures différentes : origamis d'ADN 2D ou 3D, nanogrilles étendues, nanotuilles, etc. Elle permet également d'auto-assembler des protéines par voie isotherme à des positions désirées sur ces nano-objets. Les scientifiques ont également imaginé le mécanisme d'assemblage *in situ* et en temps réel par microscopie à force atomique (AFM) haute résolution haute vitesse. Ces observations révèlent la capacité du système à explorer des chemins de repliements différents jusqu'à atteindre la morphologie désirée.

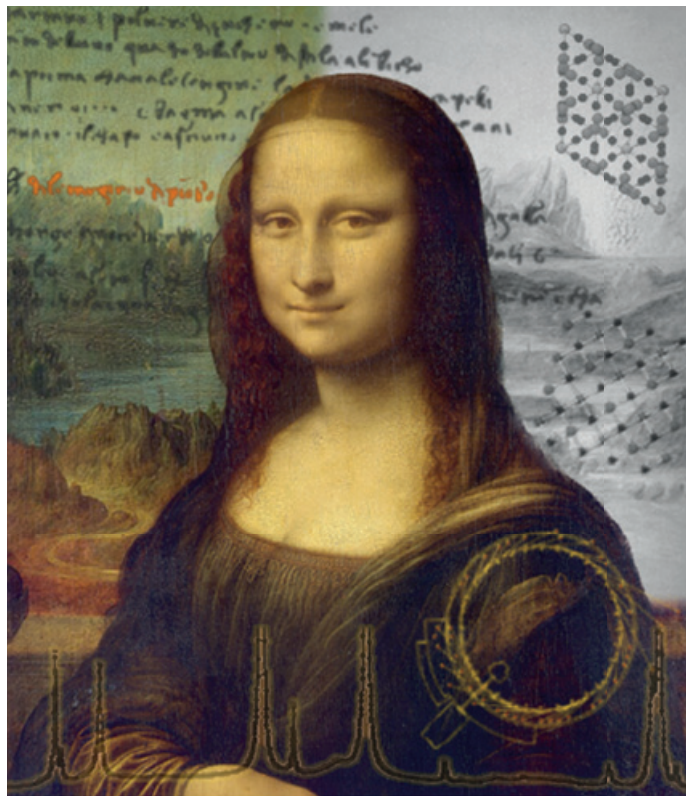
Enfin, les structures obtenues sont dynamiques, évolutives et reconfigurables. Ils ont ainsi pu démontrer la première transformation isotherme et complète d'un origami d'ADN, d'une morphologie à une autre complètement différente (ici d'un rectangle à un triangle). Ces résultats augmentent de manière considérable les perspectives offertes par l'auto-assemblage moléculaire d'ADN. Ils permettent d'envisager des nanostructures sophistiquées et programmables à température ambiante ou physiologique, capables de répondre et s'adapter de manière isothermique aux signaux chimiques ou biochimiques dans des environnements fluctuants. De quoi répondre à une des promesses majeures de la nanotechnologie de l'ADN : la démonstration de machines moléculaires artificielles, autonomes, reconfigurables, et capables d'interagir avec leur environnement de manière adaptative et/ou évolutive.

• Source : INC/CNRS, 19/09/2023.

Réf. : C. Rossi-Gendron, F. El Fakih, L. Bourdon, K. Nakazawa, J. Finkel, N. Triomphe, L. Chocron, M. Endo, H. Sugiyama, G. Bellot, M. Morel, S. Rudiuk, D. Baigl, Isothermal self-assembly of multicomponent and evolutive DNA nanostructures, *Nat. Nanotechnol.*, 2023, <https://doi.org/10.1038/s41565-023-01468-2>.

À lire aussi : E. Franco, Shaken, not heated: DNA self-assembly at room temperature, *Nat. Nanotechnol.*, 2023, [www.nature.com/articles/s41565-023-01467-3](https://www.nature.com/articles/s41565-023-01467-3).

## La Joconde fait de l'œil aux chimistes



© I. Fazlic, M. Cotte & V. Gonzalez.

Le mystère de *La Joconde* ne réside pas tant dans son sourire que dans les techniques picturales utilisées par Léonard de Vinci. Artiste, ingénieur et architecte, il était aussi chimiste expérimentateur, et *La Joconde* était un véritable laboratoire ! C'est ce que démontre une équipe du Laboratoire Photo-physique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (CNRS/ENS Paris-Saclay), de l'Institut de recherche de chimie Paris (CNRS/Chimie ParisTech - PSL), du Centre de recherche et de restauration des musées de France (ministère de la Culture), du Synchrotron européen de Grenoble (ESRF), du musée du Louvre et du Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale (CNRS/Sorbonne Université), dirigée par des scientifiques du CNRS, impliquant tout particulièrement le Synchrotron européen de Grenoble (ESRF), le musée du Louvre et le ministère de la Culture.

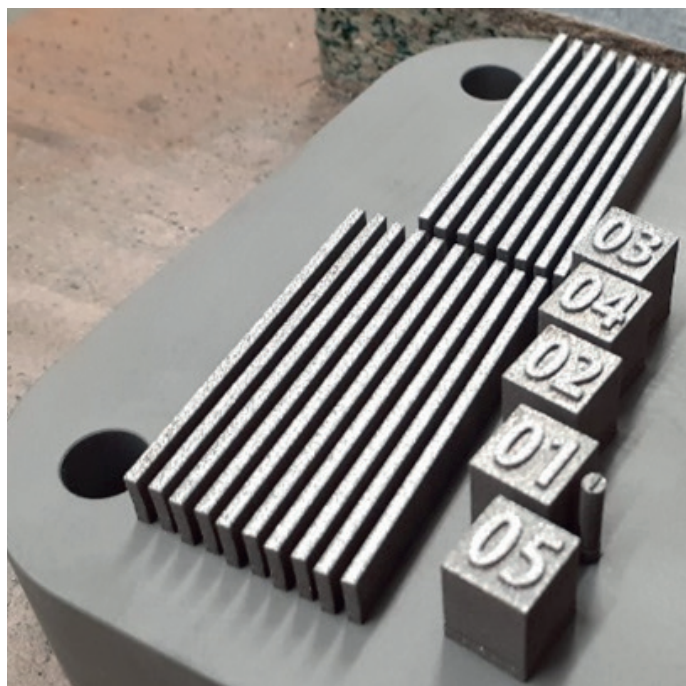
Cette collaboration a permis d'étudier un microéchantillon exceptionnel de la sous-couche de préparation du chef d'œuvre. Les observations, menées à l'échelle microscopique à l'aide du rayonnement synchrotron, révèlent un mélange singulier d'huile au plomb, très différent en composition de ceux habituellement observés dans les peintures à l'huile de cette époque. La présence d'un composé rare et instable, la plumbonacrite, également retrouvé sur des fragments de *La Cène*, chef d'œuvre de la peinture murale de Léonard de Vinci, suggère une volonté d'innover dans la préparation de sous-couches de peinture épaisses et opaques en traitant l'huile avec une forte charge d'oxyde de plomb. Si l'examen des manuscrits de l'artiste suggérait ces pratiques avec des informations ambiguës, l'étude paru dans *JACS* apporte de nouveaux éléments clés pour comprendre ses recettes et l'évolution de ses peintures dans le temps.

• Source : INC/CNRS, 11/10/2023.

Réf. : V. Gonzalez, G. Wallez, E. Ravaut, M. Eveno, I. Fazlic, T. Fabris, A. Nevin, T. Calligaro, M. Menu, V. Delieuvin, M. Cotte, X-ray and infrared micro-analyses of Mona Lisa's ground layer and significance regarding Leonardo da Vinci's palette, *JACS*, 2023, DOI : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.3c07000>.



## Les bonnes recettes de la métallurgie pour la fabrication 3D d'implants médicaux innovants



© Thierry Gloriant.

Prothèses, implants dentaires, agrafes orthopédiques, stents cardiovasculaires..., les implants métalliques sont largement utilisés pour réparer le corps humain. Malgré leurs atouts, ils présentent des failles difficilement remédiables comme la perte de biocompatibilité sur le long terme, une trop grande rigidité par rapport à la matière qui les entoure ou le manque de souplesse dans leur design et leur fabrication. Des matériaux très étudiés qui seraient bien plus adaptés sont les alliages de titane contenant des éléments biocompatibles comme le niobium, le tantale et le zirconium. En effet, ces alliages possèdent des modules d'élasticité très faibles, proches de celui de l'os, et permettent d'éviter la résorption osseuse (l'os qui se retire) en pourtour d'implant et l'échec de l'implantation. Cependant, les tentatives de les fabriquer par technologie additive pour obtenir des dispositifs aux formes et designs extrêmement complexes restent encore très marginales. La fusion laser sur lit de poudre\*, par exemple, se révèle particulièrement intéressante pour obtenir des implants chirurgicaux métalliques sur mesure et au plus proche de la morphologie des patients à partir de scans traités via des logiciels de segmentation numériques. Cette technologie additive utilise des poudres pré-alliées qui, pour des compositions « exotiques », nécessitent la mise en œuvre de techniques d'atomisation coûteuses et fastidieuses qui représentent un verrou technologique important.

Pour lever ce verrou, des métallurgistes de l'Institut des sciences chimiques de Rennes, en collaboration avec l'entreprise bretonne SLS-France, ont mis au point un mode de fabrication original, dit « *in situ* », consistant à utiliser un mélange de poudres élémentaires commercialement pures pour réaliser l'alliage des différents éléments au moment de la fusion par le balayage laser. Ce mode de fabrication, associé à des choix de compositions d'alliages optimisées, a fait l'objet d'un brevet déposé en 2022. Il permet de contourner l'étape critique d'atomisation de poudres et offre une plus grande flexibilité dans les quantités et les compositions à préparer. Leur étude a débouché sur des alliages denses et homogènes du système Ti-Zr-Nb-Sn très prometteurs. En effet, avec des résistances

mécaniques comparables, ces nouveaux alliages présentent des modules de rigidité deux fois moindres que l'alliage de titane de grade médical actuellement utilisé. De plus, certaines compositions ont démontré une consolidation sous charge assez exceptionnelle en comparaison aux alliages élaborés par des procédés classiques. Ces excellentes propriétés ont pour origine une transformation de phase activée sous l'effet de la contrainte et dont les mécanismes de formation en relation avec la déformation plastique restent encore à élucider.

Forts de ces résultats très prometteurs, le laboratoire et l'entreprise ont décidé de renforcer la synergie qui les unit par la création du laboratoire commun (LabCom) LABIOFAB. Les activités de ce LabCom viseront à prototyper des dispositifs médicaux 3D à partir d'alliages de titane aux compositions optimisées, avec l'objectif, à terme, d'une mise sur le marché de dispositifs implantables plus durables et sans complication pour l'hôte.

\* Source : INC/CNRS, 03/10/2023.

Réf. : H. Schaal, P. Castany, P. Laheurte, T. Gloriant, Design of a low Young's modulus Ti-Zr-Nb-Sn biocompatible alloy by *in situ* laser powder bed fusion additive manufacturing process, *J. Alloys Compd.*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171539>.

H. Schaal, P. Castany, T. Gloriant, Outstanding strain-hardening of a new metastable  $\beta$ -titanium alloy elaborated by *in situ* additive manufacturing L-PBF process, *Mater. Sci. Eng. A*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145117>.

\*La fusion sur lit de poudre est un processus de fabrication additive dans lequel une source d'énergie telle qu'un laser ou un faisceau d'électrons est utilisée pour fusionner des matériaux particuliers (métaux, céramiques ou polymères) afin de créer un objet tridimensionnel.

## De nouvelles métalloenzymes chimériques

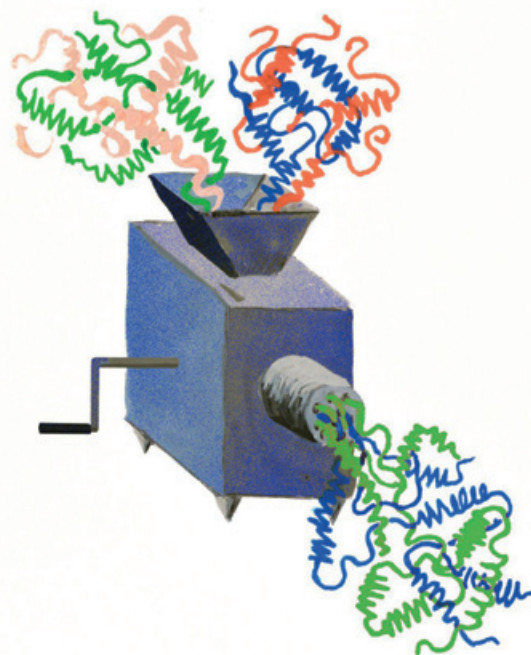


Illustration artistique de la stratégie d'ingénierie consistant à recombinaison des sous-unités protéiques de complexes distincts, pour fabriquer un dimère chimérique. © Laurent Eisler.

Les enzymes sont des protéines essentielles dans le monde du vivant. Elles permettent d'accélérer des réactions chimiques spécifiques nécessaires à la vie. Ces enzymes sont classées en familles, en fonction de la structure de leur site actif (organique ou inorganique), où se déroulent les réactions chimiques qu'elles catalysent. Chaque famille peut contenir plusieurs enzymes homologues, c'est-à-dire ayant une structure de site actif identique, des séquences d'acides aminés similaires, et des propriétés catalytiques différentes (notamment en ce qui concerne leur capacité à catalyser la réaction chimique dans l'une ou l'autre des deux directions, et leur résistance aux inhibiteurs).

Cette variabilité fonctionnelle illustre l'importance d'éléments structuraux éloignés des ions métalliques du site actif, qui déterminent les propriétés de l'enzyme en ayant un effet à longue distance. Lorsqu'une enzyme est un complexe de plusieurs sous-unités protéiques, il peut même arriver que ses propriétés catalytiques soient influencées par les sous-unités autres que celle qui contient le site actif.

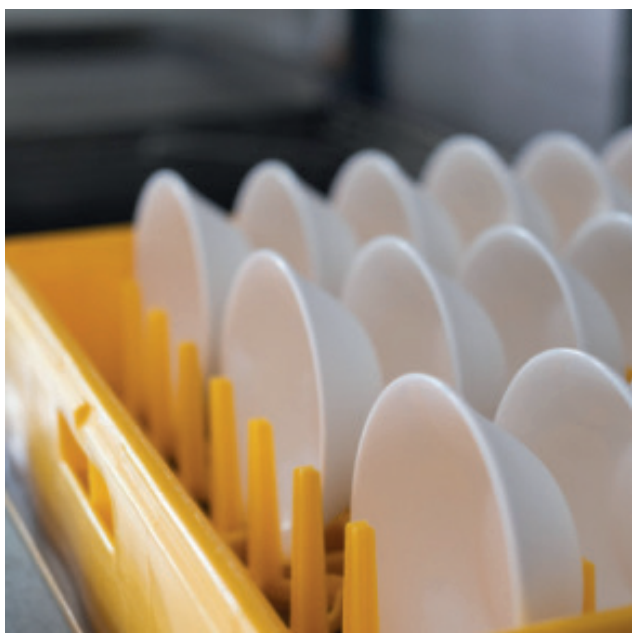
Pour comprendre ces effets, les scientifiques du Laboratoire de bioénergétique et ingénierie des protéines (CNRS/Université Aix-Marseille) ont pris comme exemple deux hydrogénases homologues dimériques, c'est-à-dire constituées de l'assemblage de deux sous-unités dont l'une contient le site catalytique. Ces deux enzymes catalysent l'oxydation du dihydrogène, mais l'une des deux seulement catalyse aussi la réaction inverse, celle qui permet la production d'hydrogène. Cette dernière enzyme est aussi sensible aux inhibiteurs (dioxygène, CO), qui peuvent interférer avec la capacité de l'enzyme à catalyser la réaction de production d'hydrogène. Pour déterminer laquelle des deux sous-unités est responsable de ces variations fonctionnelles, les scientifiques ont utilisé des méthodes d'ingénierie protéique pour produire une enzyme chimérique, résultant de l'assemblage non naturel des deux sous-unités des deux dimères.

Les résultats remettent en question les dogmes concernant les déterminants moléculaires des propriétés catalytiques dans cette famille d'enzymes, et ouvrent la voie à la construction de nouveaux systèmes catalytiques, qui combineront les propriétés les plus désirables d'enzymes homologues distinctes, produits en recombinant les sous-unités qui déterminent ces propriétés.

• Source : INC/CNRS, 10/10/2023.

Réf. : A. Fasano, C. Guendon, A. Jacq-Bailly, A. Kpebe, J. Wozniak, C. Baffert, M. del Barrio, V. Fourmond, M. Brugna, C. Léger, A chimeric NiFe hydrogenase heterodimer to assess the role of the electron transfer chain in tuning the enzyme's catalytic bias and oxygen tolerance, *J. Am. Chem. Soc.*, sept. 2023, doi: 10.1021/jacs.3c06895.

## Un peu de chimie pour moins de bruit dans les cantines



© Quiet.

Le monde de la restauration collective pourrait bien devenir plus calme avec l'avènement de la vaisselle silencieuse développée par la société Quiet. Cette start-up bordelaise a en effet mis au point une vaisselle bi-matériaux en verre trempé

et polymère qui ne fait plus de bruit en s'entrechoquant. Cerise sur le gâteau : cette vaisselle est aussi antidérapante et casse moins facilement. De quoi améliorer le confort auditif et les conditions de travail du personnel des cantines scolaires et autres agents de la restauration collective !

Pour développer cette vaisselle, la start-up a fait appel au savoir-faire des chimistes du Laboratoire d'Ingénierie des matériaux polymères (IMP, CNRS/INSA Lyon/Université Claude Bernard). « Les représentants de la start-up Quiet sont venus nous voir il y a quelques années. Ils savaient qu'une couche de polymère collée sur le revers de la vaisselle ferait sans doute l'affaire, mais n'avaient aucune connaissance de ces matériaux ni de leur adhésion au verre » explique François Ganachaud, directeur de recherche au CNRS et expert en chimie des polymères. Pour les scientifiques, la question se résume très vite en un problème d'adhésion : « Le revêtement devait non seulement coller au support de manière homogène, mais aussi tenir au lavage haute température en lave-vaisselle » reprend François Ganachaud. La formule magique retenue, dont la composition exacte reste secrète, se veut irréfutable sur le plan sanitaire.

La première série de vaisselle silencieuse devrait rejoindre les plateaux repas à partir de l'an prochain. Commercialisée sous forme d'un contrat d'expérimentation avec récupération et remplacement en cas de bris, le cycle de vie de la vaisselle Quiet ne sera, quant à lui, pas passé sous silence.

• Source : INC/CNRS, 03/10/2023.

## Industrie

### Global Bioenergies reçoit un soutien de l'État pour la première usine au monde d'isobutène biosourcé



L'État français, via l'appel à projet Première usine porté par Bpifrance dans le cadre du plan France 2030, va participer au financement du projet d'usine d'une capacité de 10 000 tonnes par an d'isobutène et dérivés par un soutien financier de 16,4 M€. Le démarrage de cette usine est prévu en 2027.

La technologie développée par Global Bioenergies, qui permet de produire de l'isobutène à partir de ressources naturelles, va permettre à l'industrie cosmétique d'augmenter la naturalité de ses formules (L'Oréal est son premier actionnaire avec 13,5% du capital), puis aux acteurs de l'aérien de se défaire progressivement de leur dépendance au pétrole, sans compromis sur les performances et sans nécessité de modifier les équipements et installations existantes. À horizon 2030, la société prévoit de devenir un des leaders de l'immense marché émergent des carburants d'aviation durables afin de lutter contre le réchauffement climatique.

« Cette usine, qui sera implantée en France, participera à la valorisation de ressources locales abondantes, à la réindustrialisation du territoire et à la création d'une filière totalement nouvelle » (Marc Delcourt, co-fondateur et directeur général).

• Source : Global Bioenergies, 04/10/2023.



# Agenda

20-24 novembre 2023

## GFP 2023

51<sup>e</sup> Colloque national du GFP

Talence

Voir n° 487, p. 62.

<https://gfp2023.sciencesconf.org>

20-24 novembre 2023

## ChemBio 2023

École thématique

Le Touquet

Voir n° 487, p. 61.

<https://ecole-chemobiologie2021.cnrs.fr>

23-24 novembre 2023

## Colloque

« Patrimoine de la chimie »

Rennes

[www.sfhc.fr](http://www.sfhc.fr)

27-28 novembre 2023

## Journées du GDR

### Photoélectrostimulation

Nantes

<https://gdrpes2023.sciencesconf.org>

28-29 novembre 2023

## Advanced recycling conference

Cologne (Allemagne)

<https://advanced-recycling.eu>

30 novembre-1<sup>er</sup> décembre 2023

## Rencontres Matériaux et Société

Matériaux et énergie

Paris

<https://sf2m.fr/events/materiaux-et-energie>

5 décembre 2023

## Journée d'automne de la DCO

Paris

Voir n° 488, p. 57

<https://dco-automne2023.sciencesconf.org>

7 décembre 2023

## 3<sup>e</sup> Rencontres

### Académie-Industrie

Paris

Thème : L'hydrogène, vecteur énergétique et réactif chimique.

Voir p. 54.

[www.cncchimie.org/rencontres-cnc-3](http://www.cncchimie.org/rencontres-cnc-3)

13 décembre 2023

## 12<sup>e</sup> journée Batterie lithium

### Ile-de-France

Thiais

[jean-pierre.pereira-ramos@cnrs.fr](mailto:jean-pierre.pereira-ramos@cnrs.fr)



2 janvier 2024

## ICAHC-24

International conference on advances in heteroatom chemistry

Rome (Italie)

<https://asar.net.in/event/index.php?id=2179523>

15-17 janvier 2024

## Chimie et impression <sup>n</sup>D

Tours

[www.axelera.org/fr/evenement/colloque-chimie-et-l-impression-nd](http://www.axelera.org/fr/evenement/colloque-chimie-et-l-impression-nd)

22 janvier 2024

## ICMMCN-24

International conference on molecular materials chemistry and nanostructures

Manchester (Royaume-Uni)

<https://www.iirst.com/event/index.php?id=2192813>

23-26 janvier 2024

## JIREC 2024

Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie

Dourdan

Thème : Enseigner et innover en chimie à l'heure du numérique.

Voir n° 488, p. 57.

<https://jirec.org/dl/accueil>

24 janvier 2024

## ICCFM-24

International conference on chemistry of fullerene materials

Edinburgh (Royaume-Uni)

<https://iser.org.in/conf/index.php?id=2195526>

24-26 janvier 2024

## SCF Chemical biology symposium 2024

Paris-Saclay

Voir n° 488, p. 58.

<https://scf-chembio2024.com>

24-26 janvier 2024

## 1<sup>ères</sup> Journées franco-italiennes de chimie de coordination

Strasbourg

Voir n° 488, p. 58.

<https://jcc2024.sciencesconf.org>

30 janvier-1<sup>er</sup> février 2024

## Gas analysis 2024

Paris

[www.gasanalysisevent.com](http://www.gasanalysisevent.com)

30 janvier-1<sup>er</sup> février 2024

## Hyvolution

A world of hydrogen

Paris

<https://paris.hyvolution.com/fr>

1-2 février 2024

## GSO 2024

Journées Grand Sud-Ouest

Bordeaux

Voir p. 54.

<https://scf-gso2024.sciencesconf.org>

8 février 2024

## ICCTC-24

International conference on chemical theories and theoretical chemistry

Manchester (Royaume-Uni)

<https://scholarsforum.org/event/index.php?id=2158479>

12-14 février 2024

## International conference on desalination for the green hydrogen economy

Frankfurt am Main (Allemagne)

<https://dechema.de/en/ICDH2024.html>

22-23 février 2024

## YRFM 2024

Young research fellows meeting

Grenoble

<https://sct-asso.fr/yrfm-young-research-fellow-meeting>

27 février 2024

## GWB 2024

Global women's breakfast: catalyzing diversity in science

Online

<https://iupac.org/event/gwb2024-catalyzing-diversity-in-science>

1-2 mars 2024

## Village de la chimie

Paris Montreuil

[www.villagedelachimie.org](http://www.villagedelachimie.org)

19-21 mars 2024

## International conference CBRNE

Research & innovation

Strasbourg

<https://cbrneconference.fr>

## Grands prix 2023

### Prix Achille Le Bel



#### • Philippe Poulin

Philippe Poulin est directeur de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal, (CNRS/Université de Bordeaux). Pionnier pour le développement des premières fibres orientées à base de nanotubes de carbone, grâce à une approche inspirée de ses travaux sur la matière molle (avec des tensioactifs et des polymères), il a découvert de nouvelles structures formées par des gouttes ou des particules colloïdales suspendues dans un cristal liquide, donnant lieu à de nouveaux processus de stabilisation des émulsions. Ces travaux ont fait école dans le monde et ont donné lieu au développement d'un nouvel axe de recherche sur les cristaux liquides et les suspensions colloïdales. Il a développé un partenariat fort et pérenne avec Arkema.

Auteur de 155 articles, dix-huit brevets (onze en copropriété industrielle), Philippe Poulin a été invité dans une centaine de conférences nationales et internationale et a reçu plusieurs distinctions dont le prix du journal *La Recherche* en 2004, la Médaille de bronze du CNRS en 2002, suivie de la Médaille d'argent en 2020.

Ce prix lui est attribué pour les avancées remarquables dans le domaine de la compréhension du transport électronique dans les matériaux contenant du graphène ou des nanotubes de carbone.



#### • Rinaldo Poli

Rinaldo Poli est professeur à l'Institut national polytechnique de Toulouse, et un leader reconnu dans le domaine de la chimie de coordination.

Ce prix récompense ses contributions majeures dans l'introduction d'un schéma rationnel qui prend en compte les énergies d'appariement des électrons et la division des orbitales pour rationaliser le comportement des composés organométalliques à structure électronique ouverte (« open-shell »), appelé par la suite « schéma de Poli » dans l'un des manuels de chimie organométallique, et d'autre part pour la rationalisation de l'interaction entre divers processus à un électron dans la polymérisation radicalaire contrôlée assistée par les métaux de transition.

Auteur de plus de 450 articles, dix-huit chapitres de livres, il a été invité dans de nombreuses conférences (plus de 120) et séminaires (250).

Ses travaux ont été récompensés par la Médaille Berthelot de l'Académie des sciences et le Prix Jaffé en 2020, le prix « Paolo Chini Memorial Lecture » de la Société chimique italienne en 2019. Il a été membre senior de l'Institut Universitaire de France entre 2007 et 2017.

Il s'est investi également dans plusieurs responsabilités collectives : Comité national de la recherche scientifique section 14, au CNU, vice-président (2013-2015) puis président (2016-2018) de la division SCF Chimie de coordination.

### Prix Pierre Süe



#### • Anne Lesage

Anne Lesage est ingénieure de recherche au Centre européen de résonance magnétique nucléaire à très hauts champs (CNRS/ENS/Université Lyon 1).

Ce prix lui est attribué pour ses travaux remarquables dans le développement de méthodes fondamentales et innovantes en RMN du solide, en particulier sa contribution à l'augmentation du pouvoir de résolution de cette spectroscopie (échelle atomique) et de la polarisation dynamique nucléaire (acteurs amplification 20, temps de gain divisé par 400).

Auteure de deux cents articles, six chapitres de livres, cinq brevets, invitée de nombreuses fois à des congrès internationaux, Anne Lesage est reconnue au niveau international dans le domaine de la RMN. Ses travaux ont été récompensés par la Médaille du cristal du CNRS en 2010, le Prix Jaffé et la Médaille Berthelot de l'Académie des sciences en 2018, et en 2023 par le Prix international Günther Laukien.

### Prix Félix Trombe



#### • Jean-Marc Suau

Jean-Marc Suau a commencé sa carrière comme technicien avant d'obtenir un diplôme d'ingénieur du CNAM. Il est aujourd'hui responsable du service « Synthèse & pilote » au sein de Coatex et expert en chimie des polymères pour Arkema.

Avec 220 brevets, 12 publications, l'encadrement de sept thèses, c'est un spécialiste reconnu dans le domaine de la rhéologie.

Ses domaines d'applications sont nombreux : revêtements, produits chimiques pour le papier, produits chimiques de construction et auxiliaires de traitement des minéraux sur les polymères hydrosolubles, réactions de condensation, polymérisation radicalaire et polymérisation radicalaire contrôlée dans la gamme des épaississants, dispersants acryliques, polyuréthanes téléchéliques et copolymères à blocs.

## Prix binationaux 2023

### Prix franco-américain



#### • Kendhall Houk

Professeur à l'Université de Californie de 2009 à 2021 (Saul Weinstein Chair in organic chemistry), Kendhall Houk est depuis 2021 professeur de recherche émérite.

Ce prix lui est attribué pour ses contributions remarquables en chimie et biochimie moléculaire, en particulier ses descriptions par des méthodes théoriques des mécanismes de réaction. Ses méthodes de dynamique moléculaire ont permis de discuter les bifurcations dans les réactions

pouvant conduire à deux produits provenant d'un seul état de transition : un défi pour la modélisation qu'il a résolu. Ses recherches théoriques sur les mécanismes et la conception des réactions catalysées par les enzymes ont conduit au concept de « théozymes » qu'il a créé.

Auteur de 1 500 publications (avec un index h phénoménal), il a reçu un nombre impressionnant de distinctions : prix Roger Adams en 2021 (le plus important donné en chimie organique par l'ACS), prix Foresight Feynman Theory en 2021. Il est ainsi récompensé par la communauté expérimentale et la communauté des théoriciens.

Son importante collaboration avec la France a conduit à une vingtaine de publications avec des chercheurs de nombreux laboratoires : Rennes (Grée, Soulé) Paris (Cossy), Mulhouse (Blanchard), Saclay (Taran), Strasbourg (Wencel-Delord, Hoveyda).

## Prix franco-britannique



### • Melinda Duer

Professeure à l'Université de Cambridge, Melinda Duer est une pionnière dans l'étude de la structure moléculaire et la dynamique de la matrice extracellulaire (ECM) par spectroscopie RMN à l'état solide, avec des approches

hautement interdisciplinaires pour comprendre la structure moléculaire, la dynamique et l'organisation moléculaire de la matrice entourant les cellules d'un tissu et utiliser ces nouvelles connaissances pour développer de nouveaux paradigmes afin de traiter les maladies dégénératives et le cancer.

Auteure de plus de 105 articles (*Scientific Reports, Nature, Science, PNAS, Chem. Com., Angew. Chem.*), cinq brevets, invitée de nombreuses fois dans des congrès internationaux (dont certains en France), elle a reçu de nombreux prix parmi lesquels celui de la Royal Society of Chemistry en 2017.

Professeure invitée en 2015 au Collège de France, elle a tissé un vaste réseau de collaborations avec la France, notamment avec les équipes ou les hôpitaux à Montpellier, Orsay et Paris. Elle est régulièrement sollicitée comme rapporteur pour l'ANR, dans des jurys de thèse et d'HDR en France (Université de Montpellier, Sorbonne Université, ENS Lyon).

## Prix franco-italien



### • Lorenzo Di Bari

Professeur de chimie organique à l'Université de Pise, Lorenzo Di Bari est directeur de l'école doctorale de chimie et sciences des matériaux du Département de chimie et chimie Industrielle.

Ce prix récompense sa contribution significative et originale dans les domaines des polymères chiraux et leur organisation supramoléculaire, dans les complexes de lanthanides chiraux et leurs propriétés chiroptiques, ainsi que dans l'analyse stéréochimique par des techniques chiroptiques. Ses travaux ont mené à la construction d'une nouvelle famille de diodes organiques électroluminescentes (OLED) qui produisent une lumière polarisée circulairement.

Auteur de plus de 200 articles, de nombreuses fois invité à des conférences (150), ses travaux ont donné lieu à de nombreuses collaborations avec des chercheurs français dans le domaine des matériaux chiraux (plus de 23 articles). Acteur majeur d'un réseau européen coordonné par la France, il a participé à de nombreux jurys de thèses en France.

## Prix franco-polonais



### • Katarzyna Matczsyn

Professeure à la Wroclaw University of Science and Technology, Katarzyna Matczsyn est leader dans les techniques de fluorescence excitée à deux photons et à balayage z pour déterminer des propriétés non linéaires des matériaux et les études de la formation de l'oxygène singulet. Auteure de 130 articles, dont la moitié avec de nombreuses équipes françaises (Strasbourg, Montpellier, Rennes, Lyon, Limoges, Angers, ENS Lyon, CEA) mais aussi internationales (Pays-bas, Portugal, Italie, Suisse, Royaume-Uni, Australie, Thaïlande), Katarzyna Matczsyn a une très forte visibilité internationale. Ce prix lui est attribué pour sa contribution fédératrice en photochimie à un ou deux photons pour analyser des interactions dans l'ADN ou de l'ADN avec des nanomatériaux, un domaine d'intérêt fort en biologie.

## Prix des divisions 2023

### Interdivision Énergie

#### Prix Chercheur confirmé



### • Alan Le Goff

Alan Le Goff est directeur de recherche au CNRS au Département de Chimie moléculaire (DCM, équipe BIOCEN) à Grenoble.

Après un doctorat réalisé à l'Université de Brest en 2003-2006 sur la synthèse et l'électrochimie

de clusters fer-soufre et molybdène-soufre, complexes biomimétiques de métalloenzymes, Alan Le Goff a effectué un stage postdoctoral au CEA Saclay puis dans le Carbon Nanotechnology Group de l'Université de Trieste en Italie avant de rejoindre le CNRS en 2009. Ses travaux de recherche se focalisent sur la synthèse, l'électrochimie et la caractérisation de ces nouveaux matériaux hybrides. Ses stratégies sont basées sur l'étude de nouvelles méthodes de connexion des catalyseurs sur la surface nanostructurée, l'optimisation des transferts d'électrons et des performances électrocatalytiques. La synergie entre les nanomatériaux et ces catalyseurs bio-inspirés ou biosourcés l'a guidé vers l'intégration de ces catalyseurs dans des dispositifs dédiés tels que piles à combustible ou électrolyseurs.

Ses travaux se sont concrétisés par la publication de plus de cent articles, la protection de ses inventions par une dizaine de brevets et sa participation à plusieurs projets de valorisation dont la création d'une start-up.

Ce prix récompense ses travaux sur le couplage de nanomatériaux avec des métalloenzymes et des catalyseurs moléculaires modèles pour l'électrocatalyse de petites molécules (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, sucres).

#### Prix Chercheur junior



### • Niklas von Wolff

Niklas von Wolff est chargé de recherche au Laboratoire d'Électrochimie moléculaire (Université Paris Cité).

Après un doctorat réalisé de 2013 à 2016 au CEA Saclay sous la supervision de Thibault



Cantat et Jean-Claude Berthet sur les mécanismes d'activation de petites molécules ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) pour leur transformation en produits de haute valeur ajoutée (travaux récompensés par un prix de thèse BASF en 2017 (SCF-IdF) et un deuxième prix de thèse René Dabard (ENSC Rennes)), Niklas von Wolff a effectué un premier postdoctorat industriel entre Air Liquide et l'Université Paris Diderot avec Marc Robert et Jean-Michel Savéant pour le développement d'un électrolyseur de  $\text{CO}_2$ . Il a rejoint en 2018 le groupe de David Milstein à l'Institut Weizmann en Israël avec une bourse d'excellence de l'Académie des sciences israélienne pour développer et comprendre des nouvelles réactions de (dé)hydrogénation pour le stockage d'hydrogène et des applications en chimie fine. En 2019, il est recruté au CNRS et rejoint le Laboratoire d'Électrochimie moléculaire (Université Paris Cité) où il développe de nouvelles approches d'électrification et de photo-activation de catalyseurs moléculaires pour le stockage d'énergie et une chimie organique efficace en énergie.

Ce prix lui est attribué pour ses travaux dans le domaine de l'électrocatalyse organométallique et le développement et l'étude de catalyseurs moléculaires pour le stockage de l'hydrogène, la valorisation du  $\text{CO}_2$  ainsi que la synthèse de composés organiques de haute valeur ajoutée.

### Prix Postdoctorant



#### • Carlos-Augusto Campos-Roldan

Carlos-Augusto Campos-Roldan est postdoctorant au Département Chimie des matériaux, nanostructures, matériaux pour l'énergie de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM).

Il a effectué son doctorat de 2016 à 2020 dans

le cadre d'une collaboration entre l'Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE, Mexique) et l'Université de Poitiers (IC2PM) sous la supervision de R. González-Huerta et N. Alonso-Vante sur l'intégration d'électrocatalyseurs sans métaux nobles pour piles à combustible régénératives alcalines. Ces travaux ont été récompensés par le prix de la meilleure thèse en électrochimie 2020 de la division mexicaine de l'International Society of Electrochemistry. Il a rejoint l'ICGM en 2020 en tant que chercheur postdoctoral dans le groupe de D. Jones et S. Cavaliere, où il a développé des nano-alliages de platine et de terres rares, supportés sur des carbones nanostructurés, pour la cathode de piles à combustible à membrane conductrice de protons. Ses recherches ont contribué à la conception rationnelle de tels électrocatalyseurs et à la compréhension de leurs mécanismes de dégradation à l'aide de techniques spectroscopiques *in situ* et *operando*.

Ce prix récompense ses travaux dans le domaine de l'électrocatalyse, alliant conception rationnelle de matériaux nanostructurés, caractérisation spectroscopique et intégration en pile à combustible, et ce dans le but de rendre viable l'économie de l'hydrogène.

### Prix de thèse



#### • Amanda Sfeir

Amanda Sfeir est diplômée de l'Université de Lille ; elle a effectué sa thèse de doctorat de 2019 à 2023 sous la co-direction de Sébastien Royer, Axel Löfberg, Jean-Philippe Dacquin (Laboratoire Unité de catalyse et chimie du solide (UCCS), Université de Lille), et de Said Laassiri (Université

Mohamed VI Polytechnic University, Maroc). Cette distinction vient récompenser ses travaux de thèse intitulés « Vers le développement de nouveaux catalyseurs à base de molybdène pour la synthèse de l'ammoniac ».

Lors de son doctorat, Amanda Sfeir a étudié la préparation de nitrures métalliques divisés pour la synthèse et la décomposition de l'ammoniac en température. Elle a également effectué un séjour de recherche de sept mois à l'Université Drexel aux États-Unis afin d'initier l'étude de nouveaux catalyseurs de type MXene pour cette réaction.

Depuis juillet 2023, elle effectue des recherches sur la thématique « catalyse pour l'énergie » en collaboration avec TotalEnergies au sein du Laboratoire UCCS.

## Manifestations

**7 décembre 2023**

### 3<sup>e</sup> Rencontres Académie-Industrie

Paris

Autour du thème « L'hydrogène, vecteur énergétique et réactif chimique », industriels et chercheurs académiques présenteront les grandes avancées sur la recherche, la production, l'utilisation, la chimie et le stockage de l'hydrogène.

Trois questions feront l'objet d'une table ronde animée par Patrick Maestro (directeur scientifique de Solvay) : Quelles échéances pour le vecteur hydrogène ? Quels verrous scientifiques et sociétaux ? Hydrogène du futur : climat, environnement et souveraineté.

Sont prévues des interventions de grands groupes et organismes de recherche (Air Liquide, Arkema, BASF, CEA, CNRS, Faurecia, IFPEN, Michelin, Saint-Gobain).

**Inscription obligatoire et gratuite.**

• [www.cncchimie.org/rencontres-cnc-3](http://www.cncchimie.org/rencontres-cnc-3)

**1-2 février 2024**

### GSO 2024

#### Journées Grand Sud-Ouest

Bordeaux

Ces journées visent à réunir la communauté des chimistes des régions Occitanie et Nouvelle-Aquitaine, afin d'encourager le décloisonnement géographique et thématique. L'objectif est de réunir le plus grand nombre de doctorants et de jeunes chercheurs afin de favoriser les échanges au sein d'une zone géographique représentant le quart du territoire français. Le programme scientifique sera l'occasion pour chaque participant de s'ouvrir aux divers domaines de la chimie. Les nombreuses communications orales permettront aux doctorants de présenter leurs travaux, et les sessions posters seront l'occasion d'échanger en toute convivialité.

Conférenciers invités : Sébastien Bontemps (Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse) ; Sylvain Caillol (Institut Charles Gerhardt, Montpellier) ; Frédéric Friscourt (Institut des sciences moléculaires, Bordeaux) ; Claire Kammerer (Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales, Toulouse) ; Sami Lakhdar (Laboratoire Hétérochimie fondamentale et appliquée, Toulouse) ; Danielle Laurencin (Institut Charles Gerhardt, Montpellier) ; Karinne Miqueu (Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux, Pau) ; Laure Monconduit (Institut Charles Gerhardt, Montpellier) ; Alexandre Pons (Institut des sciences de la vigne et du vin, Bordeaux).

• <https://scf-gso2024.sciencesconf.org>



## Les co-cristaux moléculaires conducteurs métalliques

### À l'occasion des noces d'or de TTF et de TCNQ

En 1973 était décrit pour la première fois un composé purement organique avec une conductivité métallique, à savoir TTF•TCNQ (TTF : tétrathiafulvalène ; TCNQ : tétracyanoquinodiméthane), associant les deux molécules en stœchiométrie 1:1 dans un co-cristal (figure 1a-b) [1-2], caractérisé par des colonnes de TTF et de TCNQ ségréguées, à la différence de nombreux systèmes dits donneur-accepteur qui forment des empilements alternés isolants. TTF•TCNQ présente une conductivité à température ambiante de  $400 \text{ S cm}^{-1}$  qui augmente d'un facteur 20 entre la température ambiante et 60 K, preuve du caractère métallique, même si la conductivité est plus faible que celle par exemple de l'aluminium ( $37,7 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$ ). Isolable sous forme de cristaux, de films minces ou de nanoparticules, TTF•TCNQ a par exemple été utilisé comme absorbeur dans le proche infrarouge (NIR) pour la photothermie [3] ou dans l'élaboration d'électrodes conductrices dans des transistors [4].

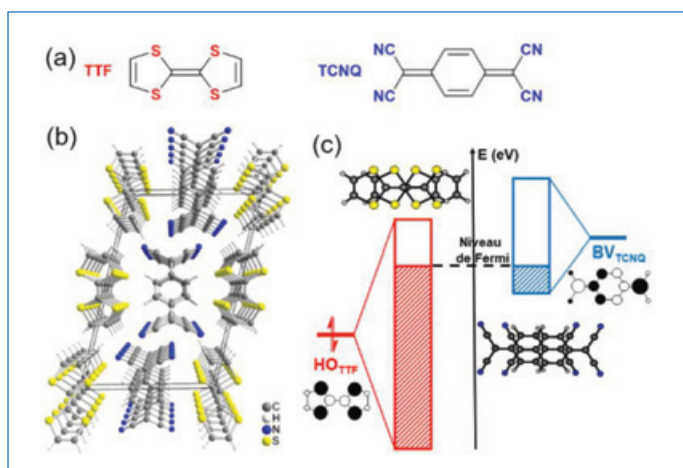


Figure 1 - (a) Structures moléculaires de TTF et TCNQ. (b) Vue selon l'axe d'empilement du TTF-TCNQ. (c) Modes de recouvrement des TTF et des TCNQ dans les empilements, représentations de la  $HO_{TTF}$  et de la  $BV_{TCNO}$  et bandes d'énergie liées au recouvrement des  $HO_{TTF}$  (en rouge) et des  $BV_{TCNO}$  (en bleu), dont l'intersection définit le niveau de Fermi dans TTF-TCNQ. Les zones hachurées représentent les niveaux d'énergie occupés.

### Le comportement métallique de TTF-TCNQ

Il trouve son origine dans plusieurs caractéristiques fondamentales du système (figure 1c) :

- doté d'une orbitale HO de type  $\pi$  haute en énergie, le TTF est une molécule riche en électrons (dite donneur **D**), capable de s'oxyder réversiblement en radical cation ( $E_{ox}^{TTF} = +0,33 \text{ V vs. ECS}$ , dans le  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ;

- doté d'une orbitale BV de type  $\pi$  basse en énergie, le TCNQ est une molécule pauvre en électrons de type quinone (dite accepteur **A**), capable de se réduire réversiblement en radical anion ( $E_{red}^{TCNQ} = +0,17 \text{ V vs. ECS}$ , dans le  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ;

- le TCNQ n'est, *a priori*, pas assez oxydant (en solution) pour oxyder le TTF ( $E_{red}^{TCNQ} = +0,17 \text{ V} < E_{ox}^{TTF} = +0,33 \text{ V}$ ). Cependant, la différence est faible ( $\Delta E_{DA} = -0,16 \text{ V}$ ) et un transfert de charge est favorisé à l'état solide grâce à l'énergie de Madelung d'espèces chargées ;

- l'empilement compact des molécules permet un recouvrement important des orbitales HO des TTF, des orbitales BV des TCNQ, conduisant à la formation de deux bandes d'énergie de dispersion suffisante et qui se recouvrent partiellement (figure 1c), permettant un transfert d'électrons de la bande  $HO_{TTF}$  formellement pleine ( $2 e^-$ ) vers la bande  $BV_{TCNO}$  formellement vide, définissant ainsi le niveau de Fermi commun et le degré de transfert de charge dit partiel, ici de

$\pm 0,59$ , i.e.  $(\text{TTF}^{+0,59})(\text{TCNQ}^{-0,59})$ . Le niveau de Fermi coupe les deux bandes, le composé est un conducteur métallique.

### Vers de nouveaux co-cristaux moléculaires conducteurs métalliques

C'est à la fois cette adaptation fine des potentiels redox respectifs et cette organisation en empilements ségrégués avec des interactions de recouvrement fortes entre orbitales HO et BV de type  $\pi$  qui permettent de stabiliser cet état métallique. De telles structures sont très rares et ont été étendues dans le passé à des dérivés proches du TTF comme le tétrasélénafulvalène, toujours en association avec TCNQ. Nous avons récemment cherché à remplacer le système TTF très symétrique ( $D_{2h}$ ) par des molécules substituées moins symétriques ( $C_{2h}$ ,  $C_{2v}$ ) (figure 2) et incluant aussi des substituants iodés ou séléniés permettant de tirer parti d'interactions non covalentes comme la liaison halogène [5-6] ou la liaison chalcogène [7-8].

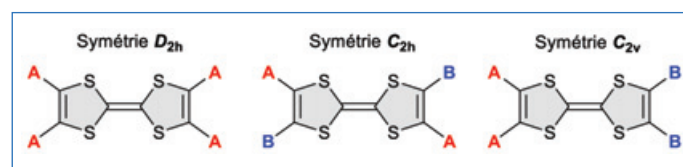


Figure 2 - Symétrie de TTF fonctionnalisés.

### Synthèse de TTF substitués

Selon leur symétrie, des approches différentes sont mises en œuvre pour préparer ces TTF modifiés (typiquement au laboratoire entre 0,1 et 1 g). Les TTF de symétrie  $C_{2h}$  sont obtenus par couplage croisé de motifs 1,3-dithiole identiques, puis post-fonctionnalisation éventuelle (figure 3). Ces couplages impliquent le couplage sur eux-mêmes, soit de carbènes générés en milieu basique par abstraction de proton d'un cation dithiolium, soit de 1,3-dithiol-2-ones en présence de phosphite. Les atomes de soufre exocycliques dans **1** et **2** ont été protégés dans des premières étapes par un groupe  $R = (\text{CH}_2)_2\text{CN}$ , qui est libéré par action d'une base comme CsOH, avant l'alkylation du thiolate, par exemple ici avec l'iodure de méthyle. La métallation ultérieure du cœur TTF par le diisopropylamide de lithium (LDA), suivie d'une réaction avec le perfluoro-1-iodohexane comme agent d'iodation électrophile conduit au dérivé diiodé **2**.

Les TTF de symétrie  $C_{2v}$  sont obtenus par couplage croisé de motifs 1,3-dithiol-2-(thi)one différents en présence de phosphite (figure 4), conduisant à un mélange duquel le TTF dissymétrique (**3, 4**) désiré est isolé par chromatographie. Le substituant éthylènedithio,  $\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ , présent dans **3** et **4** est souvent utilisé pour favoriser les interactions soufre...soufre entre colonnes conductrices.

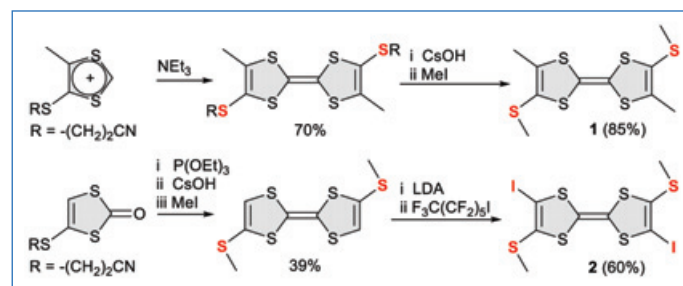


Figure 3 - Voies de synthèse des TTF de symétrie  $C_{2h}$ .

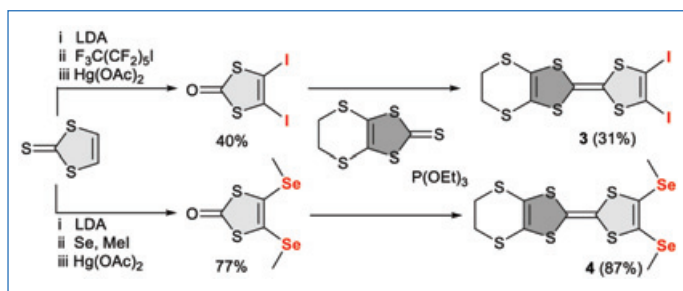


Figure 4 - Voies de synthèse des TTF de symétrie  $C_{2v}$ .

## Adaptation des potentiels redox et co-cristallisations

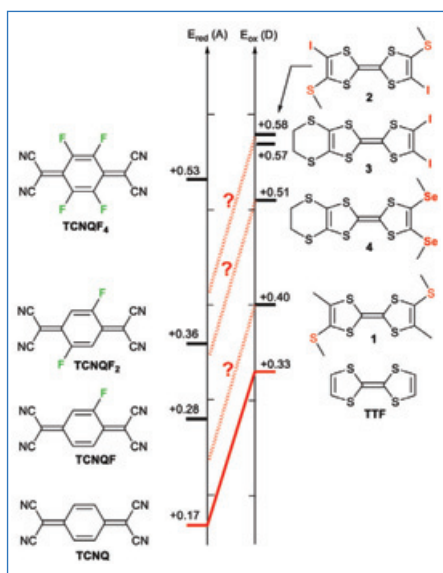


Figure 5 - Comparaison des potentiels redox des donneurs et accepteurs.

sont reportés *figure 5* ainsi que ceux de différents TCNQ (commerciaux), dans lesquels ont été introduits des atomes de fluor. Ces  $TCNQF_n$  voient leur caractère oxydant (et leur potentiel de réduction) augmenter avec le nombre d'atomes de fluor. Sur la base du couple gagnant TTF•TCNQ, la recherche du meilleur accepteur pour un TTF donné montre que le TTF **1** pourrait conduire à un sel à valence mixte avec TCNQ ou TCNQF, tandis que le TTF **4** paraît parfaitement adapté au  $TCNQF_2$ .

Ces expériences de co-cristallisation sont mises en œuvre de plusieurs façons :

- mélange des solutions  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  M de **D** et **A** et refroidissement lent,
- diffusion lente par superposition dans un tube vertical de solutions  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  M de **D** et **A** dans deux solvants différents ( $CH_3CN$ ,  $CH_2Cl_2$ ),
- co-sublimation du donneur ( $\approx 10$  mg) et de l'accepteur ( $\approx 10$  mg) dans un four avec deux zones de chauffage distinctes à chaque extrémité d'un tube sous vide, le co-cristal se formant au milieu du tube, dans la zone plus froide [9].

## Propriétés des nouveaux co-cristaux conducteurs métalliques

Le composé **1**•TCNQ [10] a été ainsi obtenu par co-sublimation tandis que **4**• $TCNQF_2$  [11] est isolé par diffusion lente. Comme présenté *figure 6*, la structure en empilements ségrégués et réguliers est bien présente dans **1**•TCNQ. De plus, les colonnes du TTF **1** s'organisent de façon à favoriser les contacts courts  $S \cdots S$  entre colonnes, à la

différence de ce qui était observé dans le composé prototype TTF•TCNQ (*figure 1*). Ce composé original présente un transfert de charge partiel ( $\pm 0,52$ ), et une conductivité métallique à température ambiante ( $\sigma_{TA} = 120 \text{ S cm}^{-1}$ ) pour atteindre  $450 \text{ S cm}^{-1}$  à 60 K.

La situation est plus complexe dans **4**• $TCNQF_2$ , dont la structure est représentée *figure 7a*. La symétrie  $C_{2v}$  du TTF **4** conduit à des empilements où les donneurs alternent maintenant tête-bêche, tandis que les interactions entre empilements de TTF **4** et de  $TCNQF_2$  sont ici contrôlées par des contacts très courts  $Se \cdots N \equiv C$  (*figure 7b*) que l'on décrit comme une liaison chalcogène (ChB). En effet, la distance  $Se \cdots N$  (3,248 Å) vaut 94 % seulement de la somme des rayons de van der Waals (3,45 Å) des deux atomes et l'interaction est très directionnelle avec un angle  $C_{TTF}-Se \cdots N$  de  $178^\circ$ . Ce composé présente un transfert de charge partiel plus élevé ( $\pm 0,80$ ) et une conductivité métallique à température ambiante ( $\sigma_{TA} = 50 \text{ S cm}^{-1}$ ).

Ces différents exemples démontrent que l'adaptation relative des potentiels redox du donneur et de l'accepteur, combinée à une ingénierie cristalline permettant d'exacerber des interactions intermoléculaires précises, conduit effectivement à l'élaboration raisonnée de nouveaux conducteurs organiques à transfert de charge partiel avec un caractère métallique. Ces composés sont envisagés aujourd'hui, comme TTF•TCNQ, comme matériaux d'électrode dans des batteries organiques [12], comme alternative aux électrodes inorganiques à base de cobalt et nickel.

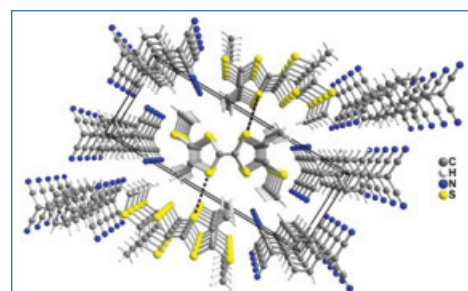


Figure 6 - Vue des empilements uniformes et ségrégués dans **1**•TCNQ.

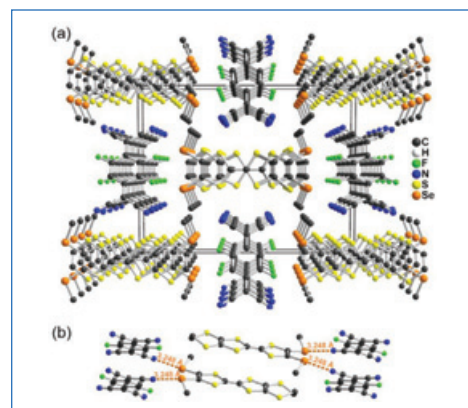


Figure 7 - (a) Vue des empilements tête-bêche et ségrégués dans **4**• $TCNQF_2$ . (b) Détail de l'interaction  $Se \cdots N \equiv C$  par liaison chalcogène.

- [1] J. Ferraris *et al.*, Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, p. 948-949.
- [2] D. Jérôme, Organic conductors: from charge density wave TTF-TCNQ to superconducting  $(TMTSF)_2PF_6$ , *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 5565-91.
- [3] Y.-T. Chen *et al.*, Organic photothermal cocrystals: rational design, controlled synthesis, and advanced application, *Adv. Sci.*, **2023**, *10*, 2206830.
- [4] D. de Caro *et al.*, Nanoparticles of organic conductors: synthesis and application as electrode material in organic field effect transistors, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 1315-19.
- [5] M. Fourmigué, La liaison halogène, *L'Act. Chim.*, **2018**, *426*, p. 11-18.
- [6] M. Fourmigué, P. Batail, Activation of hydrogen- and halogen-bonding interactions in tetrathiafulvalene-based crystalline molecular conductors, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, p. 5379-5418.
- [7] P. Scilabra *et al.*, The chalcogen bond in crystalline solids: a world parallel to halogen bond, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, p. 1313-24.
- [8] M. Beau *et al.*, Oxidation-induced activation of chalcogen bonding in redox-active bis(selenomethyl) tetrathiafulvalene derivatives, *CrystEngComm*, **2022**, *24*, p. 7535-39.
- [9] P.M.J. Szell *et al.*, Cosublimation: a rapid route toward otherwise inaccessible halogen-bonded architectures, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18*, p. 6227-38.
- [10] Y. Kiyota *et al.*, Electronic engineering of a tetrathiafulvalene charge-transfer salt via reduced symmetry induced by combined substituents, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*, p. 22639-646.
- [11] M. Beau *et al.*, Chalcogen bonding and variable charge transfer degree in two polymorphs of 1:1 conducting salts with segregated stacks, *CrystEngComm*, **2023**, *25*, p. 3189-97.
- [12] Y. Fujihara *et al.*, Electrical conductivity-relay between organic charge-transfer and radical salts toward conductive additive-free rechargeable battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, p. 25748-755.

Cette fiche a été préparée par **Marc FOURMIGUÉ**, directeur de recherche au CNRS, Institut des sciences chimiques de Rennes (marc.fourmigue@univ-rennes.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).



# Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site ([www.lactualitechimique.org](http://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 :

- Chimie et bois (mai-juin 2023) : 32 €
- De la vigne aux vins (décembre 2022) : 20 €
- La diffusion de neutrons (octobre 2022) : 20 €
- Le fer en catalyse : un élément d'avenir (mai-juin 2022) : 32 €
- Répondre aux menaces : explosifs, déminage et management de crises (avril 2022) : 20 €
- La chémiobiologie explore le vivant (décembre 2021) : 20 €
- Hydrogène décarboné (octobre 2021) : 20 €
- De la chimie du solide aux batteries de demain (juillet-août 2021) : 20 €
- Substances naturelles et chimie durable (mai 2021) : 20 €
- Radiochimie et chimie sous rayonnement (mars-avril 2021) : 32 €
- Le jubilé du Groupe Français d'Études & d'Applications des Polymères (nov.-déc.-janv. 2020-2021) : 32 €
- 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 €



## Collection « Chimie et... », co-éditée et diffusée par EDP Sciences

### Dernières parutions :

- Chimie et Notre-Dame de Paris (août 2023) : 25 €
- Chimie et agriculture durable (nov. 2022) : 25 €
- Chimie et énergies nouvelles (mars 2022) : 25 €
- Chimie et lumière (janv. 2021) : 25 €
- Chimie et nouvelles thérapies (sept. 2020) : 25 €
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- 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 €



À commander  
chez votre libraire  
ou directement sur  
[laboutique.edpsciences.fr](http://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](mailto:abonnement@lactualitechimique.org) - [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org)

# JIREC 2024

Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie

## Enseigner et innover en Chimie à l'heure du numérique

**23-26**  
janvier  
2024

Dourdan, Essonne

- // Ateliers
- // Conférences
- // Table ronde



Informations  
et inscriptions  
[jirec.org](http://jirec.org)