

CHIMIE NOUVELLE

LA REVUE DE CONTACT DE LA **SOCIÉTÉ ROYALE DE CHIMIE**

37^{ème} année - juin 2019



CN 130

Astrochimie

The ExoMars Mission: looking at our future and our past!

C. MALHERBE, I. HUTCHINSON, G. EPPE

1

Histoire de la chimie

11 janvier 1934 : Irène Joliot-Curie découvre la « radioactivité artificielle »

L.-P. JACQUEMOND

8

Ingénierie des cristaux

Crystal engineering of *N*-salicylideneanilines as a tool to study solid-state photochromism and to develop photochromic solid-state materials

A. CARLETTA and J. WOUTERS

16

Directeurs de rédaction

Bernard Mahieu
UCL, Ecole de Chimie
Place Pasteur, 1
Boîte L4.01.07
1348 Louvain-la-Neuve
bernard.mahieu@uclouvain.be

Benoit Champagne
UNamur,
Département de Chimie
Rue de Bruxelles, 61
5000 Namur
benoit.champagne@unamur.be

Infographisme
emmanuel@norproduction.eu

Secrétariat

Violaine SIZARE
ULB

avenue Franklin Roosevelt 50, CP 160/07 1050 Bruxelles
Tel : +32 2 650 52 08 Fax : +32 2 650 51 84 - email : src@ulb.ac.be
Forts : BE60 2100 4208 0470

Comité directeur

Conseil de gestion

Président
Vice-président
Président sortant
Secrétaire général
Trésorier
Délégué relations extérieures
Délégué communication

B. Champagne, UNamur
L. Provin, UCB
T. Randoux, Certechnique
C. Buess-Herman, ULB
P. Laurent, ULB
P. Baekelmans, Solvay
A. Colas, Dow Corning

benoit.champagne@unamur.be
laurent.provins@ucb.com
Thierry.Randoux@certechnique.be
cbuess@ulb.ac.be
plaurent@ulb.ac.be
paul.baekelmans@solvay.com
colas.andre@outlook.com

Divisions

Chimie Médicinale
Jeunes Chimistes
Histoire et Enseignement
de la Chimie
Délégué Essencia Wallonie

L. Provin, UCB
S. van den Wildenberg, ULB
B. Van Tiggelen
C. Moucheron, ULB
T. Randoux, Certechnique

laurent.provins@ucb.com
svdwillenberg@ulg.ac.be
vantigelen@memosciences.be
cmrouche@ulb.ac.be
Thierry.Randoux@certechnique.be

Sections locales

Bruxelles
Louvain-la-Neuve
Mons
Liège
Namur

A. De Wit, ULB
R. Robiette, UCL
P. Gerbaux, UMONS
A. S. Duwez, ULg
S. Vincent, UNamur

adewit@ulb.ac.be
raphael.robierte@uclouvain.be
Pascal.GERBAUX@umons.ac.be
asduwez@ulg.ac.be
stephane.vincent@unamur.be

Membres protecteurs de la SRC

ALLNEX
CERTECH
DOW CORNING
EXXONMOBIL CHEMICAL
ESSENCE
LHOIST
SOLVAY
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
UCB

Parution : trimestrielle

Avec le soutien du Fonds National de la Recherche Scientifique.
Les articles paraissant dans Chimie nouvelle sont repris
dans CHEMICAL ABSTRACTS

Editeur responsable : Claudine Buess-Herman,
ULB, CP 160/07,
avenue Roosevelt 50, 1050 Bruxelles

Les articles sont soumis à un processus de reviewing.
Les annonces publicitaires sont établies sous la responsabilité des firmes.

« CHIMIE NOUVELLE » est un titre déposé

ISBN 0771-730X

Cédric MALHERBE (1, 2), Ian HUTCHINSON (2),
Gauthier EPPE (1)

(1) Mass Spectrometry Laboratory, MolSys Unit Research,
University of Liege, Belgium - c.malherbe@uliege.be

(2) Department of Physics and Astronomy,
University of Leicester, UK

The ExoMars Mission: looking at our future and our past!

How did life evolved on Earth? Are we alone in the Universe? To which form of life are we progressing? These are three fundamental questions that humanity has asked itself for millennia. For decades, our closest neighbour, the rocky planet Mars has drawn all attention. It is therefore not surprising that the European Space Agency (ESA), in collaboration with the Russian Space Agency (Roscosmos) has put together an entire exploration program of the red planet: the ExoMars mission. The mission aims at documenting the possibility that life thrived on Mars some 3.5 billion years ago, and why not collect scientific evidence of certain extant form of life are still present in the subsurface of Mars. Here we ambition to sum up the ExoMars program and its scientific objectives. We discuss that, for the first time in the history of remote planetary exploration, the ExoMars rover was designed to include a miniaturised Raman spectrometer to examine materials that will be recovered from the surface down to two meter in the subsurface of Mars. Finally, a few words will be dedicated to our scientific activities in preparation for the ExoMars mission.

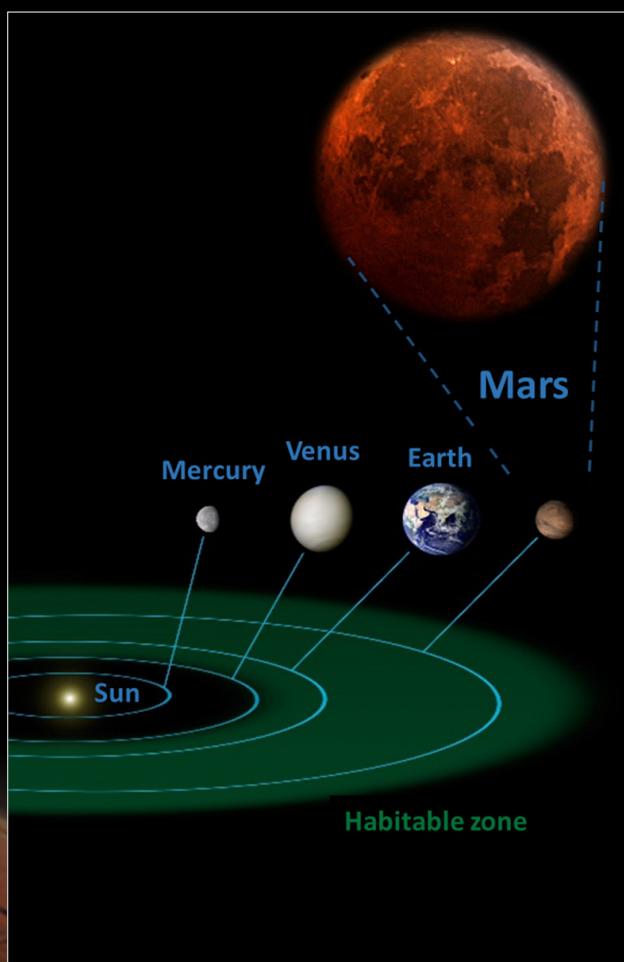


Figure 1. The habitable zone in the solar system (represented in green). The elliptic orbits of the four rocky planets of the solar system, Mercury, Venus, Earth and Mars are represented (adapted from images credited to NASA)

1. Mars, a potential host for life?

To answer to the question of whether Mars (Figure 1) could have hosted life anytime in the past, several mission were sent on Mars to explore the planet. Many were fruitful such as *Mars 3* (1971), *Viking* (1975), *Mars Pathfinder* (1996), *Phoenix* (2007), *Oportunity* and *Spirit* (2007) and finally *Mars Science Laboratory* (in 2011 with the rover *Curiosity* still active on the Martian surface). The missions enable to understand the composition of the atmosphere and the surface of the red planet, confirming that Mars is very similar to Earth in terms of geology [1].

One of the primary target of all missions was to follow the presence of water on Mars (would it be solid, liquid or gaseous), which is essential to the development of life as we understand it. Indeed liquid water is the universal solvent in which the fundamental chemical reactions of life take place, neither too fast nor too slow [2]. In a general point of view, the habitable zone around a star depends on the star itself, particularly on the energy that the star can irradiate to the planet. The habitable zone can be defined as a space where the distance to the star is long enough so that the planet is not too hot, and short enough so that the planet is not too cold (Figure 1) [3]. Actually Mars is located just at the border of the habitable zone of our solar system. In other words, the temperature on Mars would allow the presence of liquid water. For long, the topography suggested that liquid water was once flowing on Mars. In addition, evaporitic sediments (formed through the selective precipitation of minerals partially soluble in water) such as gypsum were identified on Mars [1]. At present, large amount of solid water are stored in the ice caps at both poles of Mars [4]. Recently, stains were observed down cliffs and crater walls, especially when the temperatures are increasing during summer time on Mars, strengthening the hypothesis that liquid water can still run at the surface of Mars, even if it is more likely as brines, which are concentrated salty aqueous solutions [5].

However, the presence of water is not sufficient to describe the habitability of a planet. Other crucial

criteria such as the presence of an atmosphere, even a thin one, which is only feasible if the gravity is sufficient and yet not too strong. Although, Mars only owns a weak CO₂ rich atmosphere nowadays, a wetter atmosphere was present in the past, some 3.5 Ga ago. Since life was already developed on Earth at that period of time, it is plausible that life could have also developed on Mars. If any form of life survives on Mars, it would have adapted to the extreme conditions prevailing on Mars today: freezing temperature, high insolation and severe dryness. Indeed the thin Martian atmosphere cannot maintain a constant humidity nor can it shield the surface of Mars from the high UV and cosmic radiations. On Earth, microorganisms, known as extremophiles, had adapted to survive under extreme environmental conditions for life, comparable to those encountered on Mars [6]. They represent the terrestrial living systems that would be the closest to a possible existing Martian form of life. Amongst other protection strategies, they are able to dig into rocks or secrete pigments to shield themselves from deadly irradiations, they also excreted extracellular polymeric substances (EPS) mainly composed of polysaccharides and proteins forming a protective microenvironment against desiccation [7].

In addition, in order to develop and grow, microorganisms need energy and nutriments. Currently on Earth, many forms of life that we experience used the light and oxygen as a source of energy. However, some microorganisms are able to thrive under anaerobic condition (deprived from oxygen) and used redox reactions to power themselves, they are called chemotrophs. Relevant substances such as methane, sulphates and iron and manganese oxides were identified on Mars. Indeed, on Earth, extremophiles are able to retrieve water from hydrated mineral such as gypsum (CaSO₄.2H₂O) to survive extended period of dryness. Others promote redox reactions to power their metabolism, in particular redox reaction for the redox couples Fe²⁺/Fe³⁺, Mn²⁺/Mn⁴⁺ and S²⁻/SO₄²⁻. Methane definitely indicates that organic carbon is available, a requirement for the chemistry of life as we understand it [8]. Yet methane is not necessarily formed by biotic processes and should never be considered a biomarker.

Nonetheless, despite Mars meets several criteria of habitability, the only way to be certain that life ever appeared on Mars is to search and bring scientific evidence on what happened and what is happening on Mars. Based on the recent technological advances and on the data already collected on Mars by previous missions (including the *Mars Science Laboratory* mission with the *Curiosity* rover) two new missions will be launched in 2020: the *ExoMars* mission (ESA in collaboration with Roscosmos) [9] and the *Mars 2020* mission (NASA) [10]. Both mission have similar scientific objectives and our discussion will focus on the *ExoMars* mission in the following lines.

2. Two phases of the ExoMars Mission

The *ExoMars* mission is part of the ESA's Aurora program, which objective is to propose and to implement robotic and inhabited exploration mission of solar system bodies holding putative traces of life. Specifically, the *ExoMars* mission is focused on Mars and was developed in two phases (Figure 2): the launch of the *ExoMars Orbiter* (TGO for Trace Gas Orbiter), which reached its orbital position in April 2018 at 400 km of altitude on Mars, and the *ExoMars Rover*, scheduled for launch in July 2020 [9].

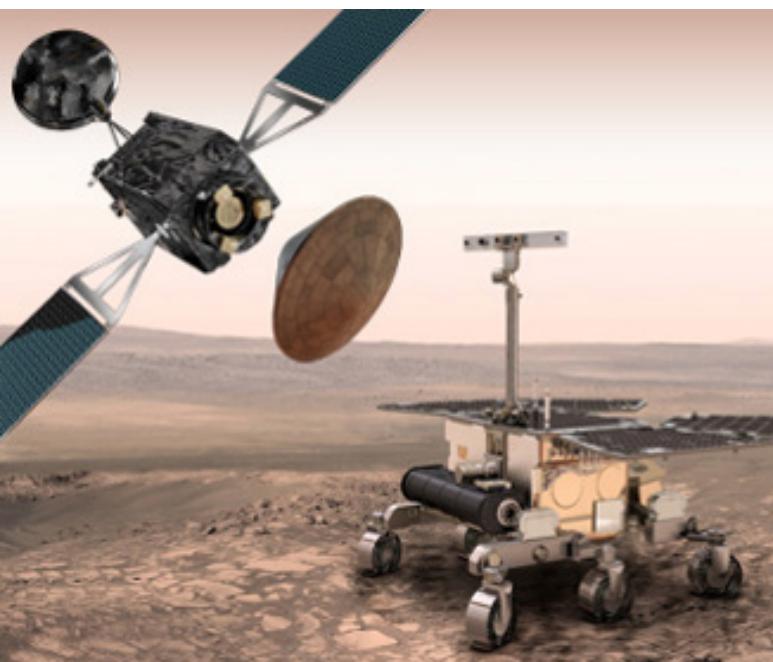


Figure 2. The ExoMars mission (ESA/Roscosmos) with the Trace Gas Orbiter (TGO), the *Schiaparelli* lander and the ExoMars rover (credit ESA)

The TGO orbiter was launched on the 14th of March 2016 and had started operating since March 2018. The orbiter is collecting data on trace gas in the Martian atmosphere, such as methane, water, nitrogen dioxide and acetylene, in order identify their origin with spectroscopic techniques operating in the infrared and in the ultraviolet region of wavelengths. The orbiter is also currently relaying data to support NASA landers on Mars. The TGO orbiter included the *Schiaparelli* lander, which goals were: studying the environment of the landing site (*Oxia Planum*, as one possible landing site recognised since 2015) with a suite of sensors (mainly meteorological instruments) and demonstrating that ESA was capable to successfully land instruments on Mars (capacity only demonstrated by the NASA and the Roscosmos). The *Schiaparelli* lander was successfully ejected from the TGO orbiter, and enter the Martian atmosphere, but unfortunately crashed on the Martian surface on the 19th of October 2017 due to an anomaly in the measurement and navigation system [11].

The ExoMars rover, scheduled for launch in 2020, will bring a suite of analytical instruments on Mars in order to document the habitability of Mars, but also to identify possible traces of life, whether extended or extinct, at the surface and within the subsurface. Indeed, and for the first time, the ExoMars rover will be provided with a drill able to recover samples from 2 meters down the surface of Mars. The specific sampling locations will be selected from data collected, on site but remotely, with panoramic and microscopic instruments:

- *PanCam*: a panoramic camera for digital mapping of Mars;
- *ISEM*: an infrared spectrometer to assess the mineralogy of the surface;
- *WISDOM*: a radar that penetrates the ground to characterise the stratigraphy below the rover, in particular to detect the presence of liquid water; and
- *Adron*: a neutron detector to interrogate the soil of Mars searching for hydrogen indicating the presence of hydrated and hydroxide minerals.

The collected samples, including those retrieved from the ground by the drill as powdered samples, will then be further interrogated by a suite of instruments on board of the rover:

- *CLUPI*: a high resolution camera to obtain coloured and close-up images from the samples;
- *Ma_Miss*: a multi-spectral camera within the drill to characterise the mineralogy and the hydration degree of the strata;
- *MicrOmega*: a visible and infrared spectrometer present also within the drill to determine the mineralogy of the layers on the Martian soil;
- *MOMA*: a mass spectrometer aiming at detecting possible biomarkers, recent or preserved in the soil, after volatilisation by pyrolysis; and
- *RLS*: a Raman spectrometer to characterise the geology and the possible presence of targeted biomarkers in samples collected at the surface or the sub-surface of Mars.

3. The RLS instrument, the first Raman spectrometer designed to study samples from the Martian sub-surface

The ExoMars mission stands out from previous mission by the deployment of the drill able to retrieve sample from 2 meters down the surface of Mars, but also by the implementation of a Raman spectrometer in the rover payload, the *Raman Laser Spectrometer* (RLS). The RLS instrument will interrogate the molecular composition of the samples [6] and has multiple scientific objectives:

- search of evidence of life, past or present;
- analyse the composition of rock and soil samples from the surface and sub-surface of Mars;
- determine the mineralogy, the chemistry and the origin of the surface of Mars; and
- document the distribution of water and the geochemistry as a function of the depth in the outer layers in the sub-surface of Mars.

The Raman spectroscopy present several advantages for the remote exploration of a rocky planet. Raman spectroscopy is a non-destructive technique based on the inelastic scattering of light (Figure 3). Hence, the sample integrity is guaranteed and other analyses can be performed on the very same sample. In practice, a monochromatic laser beam is sent on the sample, the photons interact with the sample molecules (which undergo vibrational transitions), and eventually the molecules scatter the Raman light. The energy of the scattered photons are either increased or diminished by the energy required for the vibrational transitions taking place at the molecular level. The Raman spectrum obtained by resolving the scattered light intensity as a function of the wavenumber (shift from the laser line) is the fingerprint of the molecular substances analysed. Therefore, Raman spectroscopy enables to determine the molecular composition of inorganic compounds (such as minerals constituting rocks and soils), but also organic compounds (amongst them, some known as biomarkers can be specific of biological activities) without any particular preparation of the sample. It applies to study solids, liquids and gases likewise. While Raman spectroscopy was established for decades in research laboratories and military applications (e.g. for detection of potential explosive substances at customs) a number of technical challenges were to be resolved to send miniaturised instruments into space.

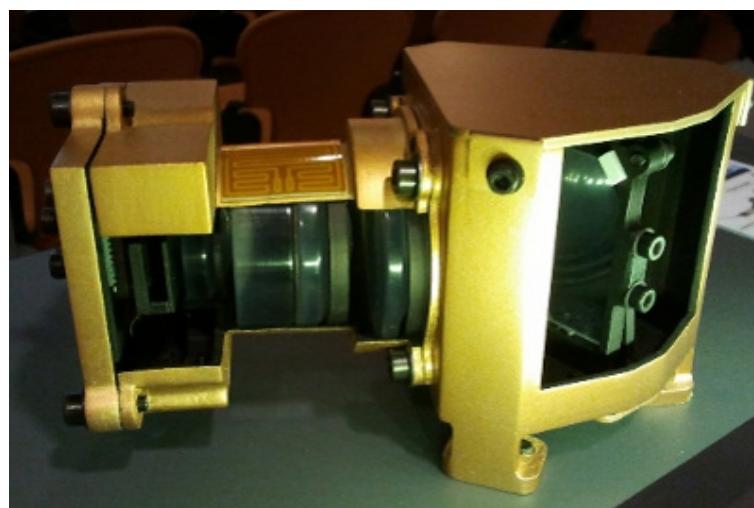


Figure 3. Raman analyses of a solid sample. The monochromatic laser beam (green) is sent on the sample, which scatters Rayleigh light (without any energy exchange, green lines) and Raman light (with energy exchange, blue and red lines)

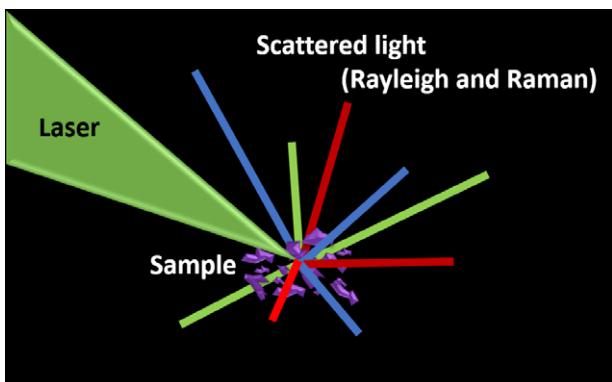


Figure 4. One of the optical prototypes of the ExoMars Raman Laser Spectrometer (RLS). Approximate dimensions 20x15x15 cm (length, width and height) (credit ESA)

Remote planetary exploration program requires robust instrumentation, resisting mechanical constrains. In addition, the CCD camera detector (2D capacitors arrays) should be operating properly, even after a long term exposition to ionising radiation (cosmic rays) during the journey from Earth to Mars, but also at the surface of Mars. The ExoMars Team at the University of Leicester was in charge of developing, characterising and providing the CCD camera for the RLS instrument (the optical parts shown in Figure 4 were developed in Spain). The detector has now been delivered and will be assembled in the rover for the launch. Beside the development of the CCD camera of the RLS instrument, the ExoMars Team at the University of Leicester is also interested in characterising the performances expected for the RLS instrument. In particular, the RLS and its prototypes should be capable of:

- detecting disordered carbon (including fossilised carbon) at low concentration levels;
- determining the origin of carbon (its degree of geological evolution);
- detecting organic molecules specifically produced through biological mechanisms (molecular biomarkers), again at low concentration levels;
- characterising the geological and bio-geological environment associated to the detection of carbon or biomarkers in natural samples.

4. Terrestrial analogue samples, cases study in preparation for ExoMars

A significant phase for the development of scientific instrument dedicated to space exploration missions is the characterisation of the apparatus performances (both technical and scientific). To do so, the scientists often use natural samples representative of the target samples. In the case of Mars, besides meteorites that were exposed to extreme temperatures and pressures, there is no natural samples available on Earth. However, several locations on Earth present some degree of similarity with the Martian environment in terms of geology, high UV-irradiation, desiccation or, extreme temperatures. In these extreme condition habitats, microorganisms are even identified as thriving on or within substrates such as rocks, soils and bio-geological formation. These bio-geological samples, also known as analogue samples, are often identified by geologists and (astro)biologists to support the design of planetary exploration instrumentation.

The ExoMars Team at the University of Leicester and the Laboratory of Inorganic Analytical Chemistry at the University of Liege are studying numerous of these analogues samples. Using miniaturised instruments (operating with experimental parameters similar to those for the RLS instrument) and highly performant benchtop confocal instruments, analogues samples are interrogated to (a) characterise the performances of the instruments, and (b) better understand the preservation of bio-organic matter when buried in particular mineralogical substrates. Among other analogue samples, basalts containing carbonaceous matter that underwent different geological processes, evaporite that are formations resulting of the precipitation of minerals such as sulphates and carbonates and very often colonised by microorganisms [12,13], silicified rock outcrops with endolithic colonies (inhabiting the rocks) [14], and desert varnishes [15, 16]. A selection of analogues samples is presented in Figure 5.

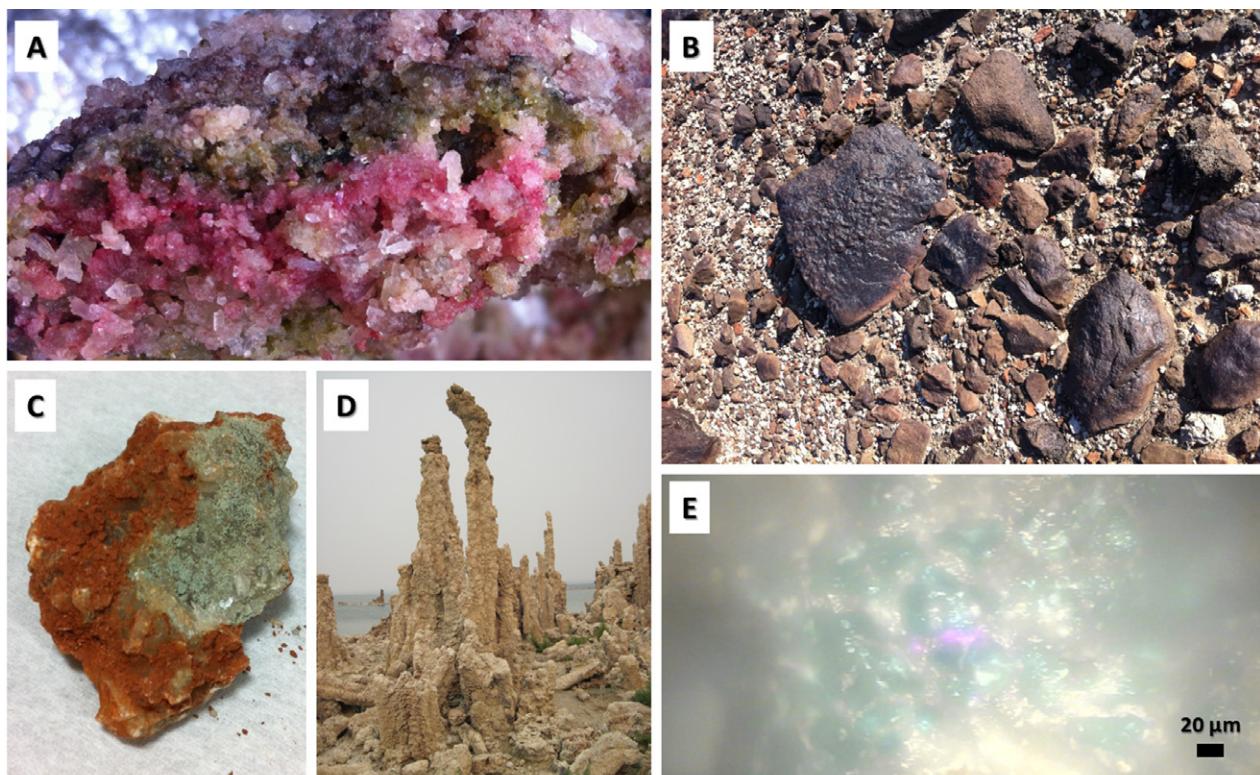


Figure 5. A selection of terrestrial bio-geological analogue samples for Mars exploration: (A) colonised benthic crust of gypsum, Israel; (B) rocks covered with desert varnish, California; (C) colonised ferric sulfate; (D) preserved colonised submarine vents, California; and (E) microorganism colony in feldspar, Antarctica

As an example, desert varnishes are dark mineral coating (Figure 6), typically below one hundred of microns in thickness, covering rocks in desert places, either hot or cold [17]. There are only found in geologically stable environments (where minimal erosion occurs) and can cover small rocks to entire cliff sides. Rich in iron and manganese oxides as well as in clays, desert varnishes are recognised as analogue samples. Indeed, comparable mineral formations were recently identified on Mars by the *Curiosity* rover [18]. On Earth, desert varnishes are often associated with extremophiles such as manganese-oxidative bacteria, cyanobacteria and microfungi. Hence, desert varnishes represent a habitable substrate enabling the surviving of these microorganisms in extreme environmental stresses, such as low nutrient abundance, high desiccation and high UV-insolation. However, whether the microorganisms take an active part or not in the formation of desert varnish is still unclear. Therefore, the recognition of desert varnish cannot be regarded as evidence of life. Yet, we demonstrated that Raman spectroscopy is a

suitable technique to describe the mineralogy of several samples of desert varnish from Death Valley, in California. The presence of carotenoid pigments (such as b-carotene, Figure 6) was also achieved on desert varnish using Raman spectroscopy. Actually carotenoid are very active in Raman spectroscopy when a green laser is used (as the ExoMars 532 nm laser) and have been early identified as a target biomarker to search for during planetary exploration. Indeed, it is found in association with various extremophile colonies [13,19]. Since the half-life time of carotenoids under irradiation is quite short, their detection at the surface of Mars would mean that an active source of carotenoid is present.

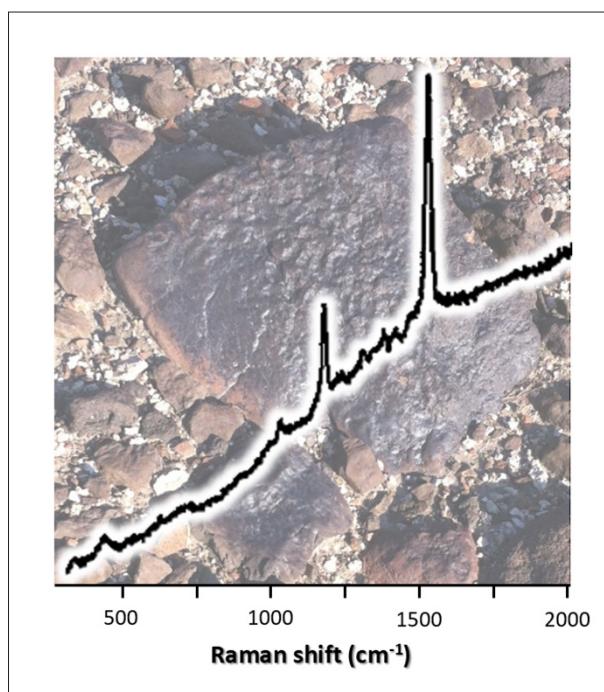


Figure 6. Desert varnish from Death Valley, California and a Raman spectrum of carotenoid detected at (1005, 1150 and 1510 cm^{-1}) is association with quartz (detected at 465 cm^{-1}) within the mineral coating

5. Conclusion

During the ExoMars mission, the RLS instrument would be the first Raman spectrometer in space for analysing the sub-surface of Mars. According to the scientific objectives of the ExoMars mission, the RSL instrument was designed to interrogate the molecular composition (inorganic and organic) of a rocky sample delivered by the ExoMars drill. In preparation for the ExoMars mission (launch in 2020), analogue samples sharing similarities with expected Martian samples (in terms of molecular composition and/or environment conditions) are thoroughly interrogated, using miniaturised prototype instruments (with operating parameters similar to the RLS). The prototypes demonstrate their scientific value in characterising the habitability of a geological substrate (linked to its mineralogy) and detecting molecular evidence of life either extinct (a molecular sight in the past) or extant (a molecular vision in the future).

References

- [1] Grotzinger, J. P.; Sumner, D. Y.; Kah, L. C.; Stack, K.; Gupta, S.; Edgar, L.; Rubin, D.; Lewis, K.; Schieber, J.; Mangold, N.; et al. *Science* 2014, 343, 1242777.
- [2] Smith, I. W. M.; Cockell, C. S. and Leach, S., in ‘Astrochemistry and Astrobiology’, Ed Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.
- [3] Seager, S., *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2014, 111, 1.
- [4] Bibring, J.-P.; Langevin, Y.; Poulet, F.; Gendrin, A.; Gondet, B.; Berthé, M.; Soufflot, A.; Drossart, P.; Combes, M.; Bellucci, G.; et al., *Nature* 2004, 428, 627.
- [5] NASA Water on Mars. (2015) NASA Confirms Evidence That Liquid Water Flows on Today’s Mars, NASA’s Mars Exploration Program (MEP), Washington, DC. Available online at <https://www.nasa.gov/press-release/nasa-confirms-evidence-that-liquid-water-flows-on-today-s-mars>.
- [6] Hutchinson, I. B.; Ingle, R.; Edwards, H. G. M.; Harris, L.; McHugh, M.; Malherbe, C.; Parnell, J., *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2014, 372, 20140204.
- [7] Gupta, P.; Diwan, B., *Biotechnol. Reports* 2017, 13, 58.
- [8] Fisk, M. R.; Giovannoni, S. J., *J. Geophys. Res. Planets* 1999, 104, 11805.
- [9] ExoMars mission. (2016) ExoMars mission 2020. Available online at <http://exploration.esa.int/mars/48088-mission-overview/>.
- [10] NASA Mars 2020. (2014) NASA Announces Mars 2020 Rover Payload to Explore the Red Planet as Never Before, NASA’s Mars Exploration Program (MEP), Washington, DC. Available online at <http://nasa.gov/press/2014/july/nasa-announces-mars-2020-rover-payload-to-explore-the-red-planet-as-never-before>.
- [11] ExoMars Orbiter. (2017) ExoMars Trace Gas Orbiter and Schiaparelli Mission (2016). Available online at <http://exploration.esa.int/mars/46124-mission-overview/>.
- [12] Hutchinson, I. B.; Parnell, J.; Edwards, H. G. M.; Jehlicka, J.; Marshall, C. P.; Harris, L. V.; Ingle, R., *Planet. Space Sci.* 2014, 103, 184.
- [13] Malherbe, C.; Hutchinson, I. B.; McHugh, M.; Ingle, R.; Jehlicka, J.; Edwards, H. G. M., *Astrobiology* 2017, 17, 351.
- [14] Harris, L. V.; McHugh, M.; Hutchinson, I. B.; Ingle, R.; Malherbe, C.; Parnell, J.; Olcott Marshall, A.; Edwards, H. G. M., *J. Raman Spectrosc.* 2015, 46, 863.
- [15] Malherbe, C.; Ingle, R.; Hutchinson, I.; Edwards, H.; Carr, A. S.; Harris, L., & Boom, A., *Astrobiology* 2015, 15, 442.
- [16] Malherbe, C.; Hutchinson, I. B.; Ingle, R.; Boom, A.; Carr, A. S.; Edwards, H.; Vertruyen, B.; Gilbert, B.; Eppe, G., *Astrobiology* 2017, 17, 1123.
- [17] I. Dorn, R. in ‘Rock Varnish In Geochemical Sediments and Landscapes’, Ed Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2008; p. 246.
- [18] Lanza, N. L.; Clegg, S. M.; Wiens, R. C.; McInroy, R. E.; Newsom, H. E.; Deans, M. D., *Appl. Opt.* 2012, 51, B74.
- [19] Vítek, P.; Osterrothová, K.; Jehlicka, J., *Planet. Space Sci.* 2009, 57, 454.

Louis-Pascal JACQUEMOND (1)

(1) IEP-Sciences Politiques Paris, 27 rue Saint-Guillaume,
75007 Paris, France - jacquemond.perrier@orange.fr

11 janvier 1934 : Irène Joliot-Curie découvre la « radioactivité artificielle »

14 novembre 1935 : un porteur se présente au 1 rue Pierre Curie, siège du Laboratoire du Radium, et tend un télégramme à Irène Joliot-Curie. Elle le parcourt à voix haute devant Frédéric qui en est le destinataire :

*« J'AI L'HONNEUR
DE VOUS INFORMER
QUE L'ACADEMIE DES SCIENCES
DE SUEDE DECERNE LE PRIX NOBEL
DE CHIMIE DE 1934
À VOUS ET À MADAME
CURIE-JOLIOT. LETTRE SUIT.
SIGNÉ : PLEIJEL SECRETAIRE PER »*

Le Nobel ! Voilà la récompense et la consécration pour ces deux chercheurs qui ont découvert la « radioactivité artificielle » le jeudi 11 janvier 1934. Ils ont tenu la communauté scientifique informée par une note que Jean Perrin a lue à l'Académie des Sciences. Cette note intitulée « Un nouveau type de radioactivité » paraît ensuite aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* le 15 janvier 1934, puis dans *Nature* le 19 janvier. Devant Marie Curie qui disparaît le 5 juillet de cette même année, les deux scientifiques ont répété l'expérience et entendu son pronostic : « cela vaut un prix Nobel ». Paul Langevin également témoin, physicien réputé nobélisé en 1921 et membre influent des

conseils Solvay organisés par les Instituts internationaux de physique et de chimie [1], n'a pas manqué d'en appeler au comité Nobel chargé de la Chimie. Les six membres de cette instance qui n'avaient pas pu se mettre d'accord pour décerner un prix en 1933 ont décidé de soutenir la candidature de l'américain Harold Clayton Urey [2] pour sa découverte de l'hydrogène lourd. Les Joliot-Curie font partie de la short-list, mais devront attendre 1935 pour l'emporter.

La découverte de la radioactivité dite artificielle a été une des étapes clé pour la connaissance du système périodique et la compréhension de l'atome et des fonctions nucléaires. Par quel processus ces deux scientifiques ont-ils obtenu cette découverte ? Quel a été le rôle de chacun ? Pourquoi cette découverte physico-chimique bouleverse-t-elle aussi la biologie et la médecine ? Quelles en ont été les conséquences pour la carrière et la vie personnelle d'Irène ? C'est à toutes ces questions qu'il nous faut répondre pour comprendre la part d'Irène Joliot-Curie à cette découverte fondamentale.

La découverte de la radioactivité artificielle a ses origines dans les travaux des Curie au début du XXème siècle et surtout ceux d'Irène depuis le milieu des années Vingt. Le radium a été découvert par Pierre et Marie Curie en décembre 1898 et leur laboratoire est un des rares à disposer

au début du siècle d'une quantité appréciable de cet élément. Sa décroissance radioactive a généré en deux décennies divers radioisotopes dont un stock de Radium D grâce auquel Irène a pu expérimenter pour sa thèse « les rayons α du polonium ». Le polonium, émetteur alpha est en effet un produit de désintégration du radium D.

A cette époque, l'utilisation de lettres accolées aux noms, comme Radium D, est restée répandue quoique l'on sache depuis 1913, grâce aux travaux de Georg von Hevesy, chimiste suédois d'origine hongroise, nobélisé en 1943, que le radium D est en réalité un isotope radioactif du plomb (plomb 210, émetteur bêta, de période 22 ans), situé dans la famille radioactive du radium.

Après sa thèse, Irène va travailler en collaboration avec le jeune physicien Frédéric Joliot (1900-1958) qu'elle épouse en 1926. Dans le laboratoire de Marie Curie [3], le jeune couple Irène et Frédéric s'attelle, à partir de cette date, à mieux connaître la structure de l'atome en fonction des seules particules connues à ce moment, les protons et les électrons. Ils ne sont pas les seuls puisque, à Rome, à Copenhague, en Cambridge, à Berlin, ou encore aux Etats-Unis, d'autres scientifiques poursuivent le même objectif.

Le couple scientifique Irène et Fred est très complémentaire, mais paradoxalement Irène Curie préfère se concentrer sur la chimie (alors qu'elle a eu son doctorat en physique) tandis que Frédéric Joliot affiche son goût pour la physique bien que son doctorat soit en chimie (« Etude électrochimique des radioéléments » en 1930). C'est dans ce contexte d'émulation positive qu'Irène, plutôt chimiste et spéculative, et Frédéric, plutôt physicien et expérimentateur, utilisent les particules α émises par le polonium comme projectiles pour explorer les noyaux du beryllium ou du bore. En 1932, le duo constate qu'un rayonnement très pénétrant résultant de l'action des particules α sur le beryllium ou le bore éjecte des protons de différentes substances hydrogénées (comme la paraffine ou la cellophane). Ils pensent qu'il s'agit d'un rayonnement gamma, mais c'est une regrettable erreur

car il s'agit de « neutrons », dont l'existence était soupçonnée par différents chercheurs et que le Britannique James Chadwick, leur découvreur, définira, au Congrès Solvay de 1933, « comme constituants indépendants du noyau à côté des protons et des particules α ».

Frédéric et Irène, déçus de n'avoir pas découvert les « neutrons », se concentrent dès lors sur les propriétés des radioéléments. Ils multiplient les expérimentations et mettent à jour des traces d'électrons positifs et de quelques protons lorsqu'ils utilisent une feuille d'aluminium ou de bore pour couvrir leur source de polonium. À partir de novembre 1933, sur les conseils de Niels Bohr et de Wolfgang Pauli, ils mesurent le seuil d'apparition des neutrons en faisant varier la pression pour ralentir plus ou moins les particules α . Les deux Français ont adjoint au dispositif un compteur Geiger-Müller et un amplificateur pour compter une à une les particules ionisantes, technique maîtrisée par un chercheur allemand venu travailler au laboratoire Curie depuis deux ans, Wolfgang Gentner [4].

Et le jeudi 11 janvier 1934, les deux savants constatent que l'émission d'électrons positifs [5] (appelés positons ou positrons) continue alors que les rayons α sont complètement arrêtés ! Ils observent que l'intensité initiale des positons augmente avec la durée d'exposition et qu'elle décroît exponentiellement quand l'exposition cesse, comme si un radioélément avait été formé. La conclusion s'impose : neutron et positon ne sont pas émis en même temps, mais en deux étapes successives. Après que Wolfgang Gentner ait vérifié le bon fonctionnement du compteur Geiger, les deux chercheurs refont l'expérience qui aboutit aux mêmes constatations.

Le lendemain, fort du « tout est en ordre » du physicien allemand, Frédéric refait encore l'expérience, mais Irène diversifie les éléments chimiques à irradier. Si Frédéric vient bien de matérialiser physiquement l'existence d'une radioactivité artificielle, c'est Irène qui lui donne sa signification radiochimique en mettant en évidence l'obtention de l'isotope 30 du phosphore.

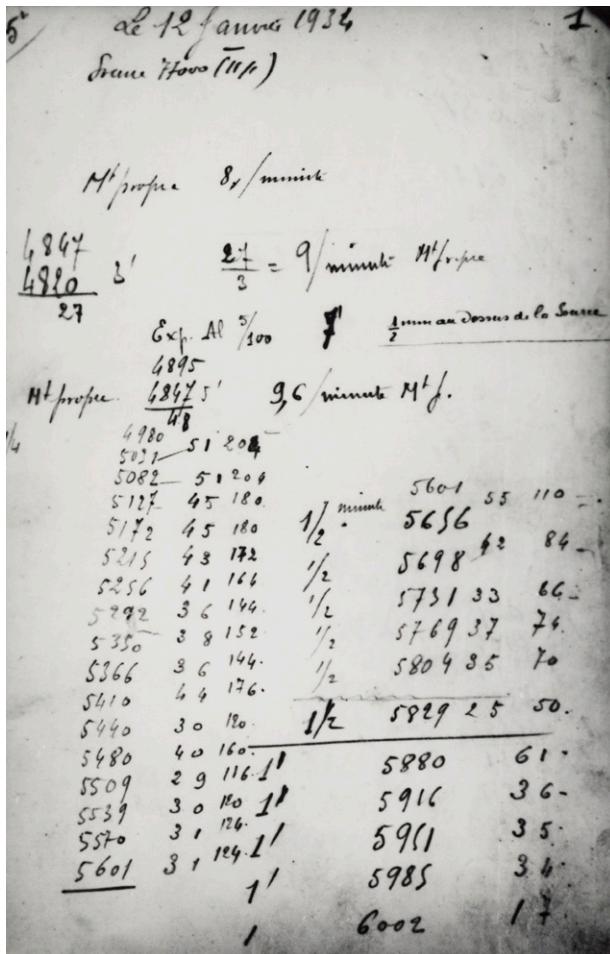


Figure 1. Page du cahier de laboratoire de Irène et Frédéric Joliot-Curie du 12 janvier 1934, relative à la découverte de la radioactivité artificielle. Avec l'aimable autorisation du Musée Curie (coll. ACJC). N° de photo MCP1889

En effet, en versant de l'acide chlorhydrique dans l'éprouvette contenant de l'aluminium irradié que lui présente Frédéric, il se produit du gaz hydrogène (H_2) ainsi que de l'hydrogène phosphoré (PH_3) qui se séparent aisément des sels d'aluminium. Elle soutire très vite les gaz dans une autre éprouvette qu'elle bouche et transporte sur le compteur Geiger. Les « top-top » de l'appareil se font entendre et décroissent. Toute l'activité de la feuille irradiée s'est retrouvée transférée dans la fraction gazeuse recueillie dans le tube à essai. Les deux savants ont en main un nouveau radioélément et ils le nomment « radiophosphore ».

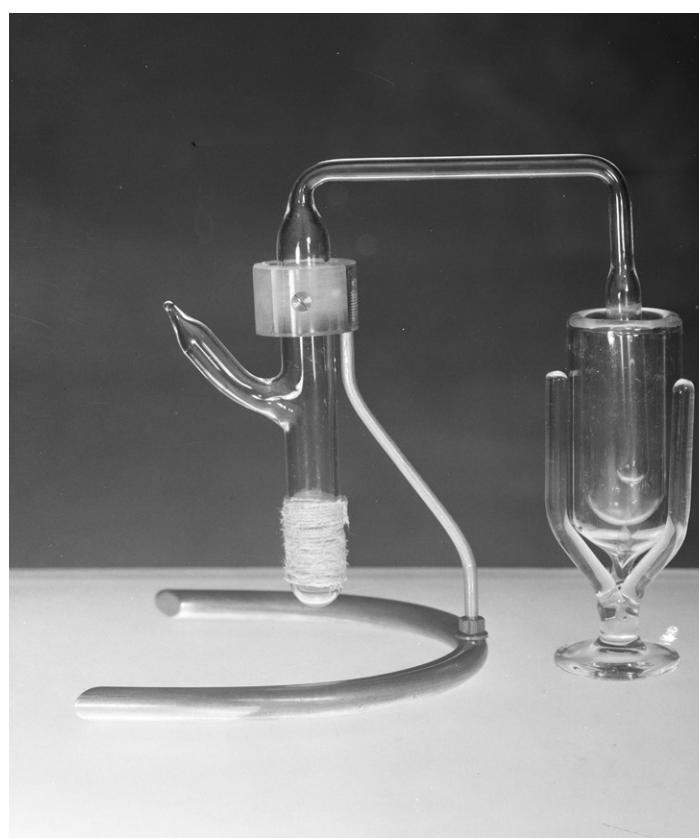
Figure 2. Reproduction du dispositif utilisé par Irène et Frédéric Joliot-Curie pour isoler le radio azote, l'un des premiers radio-isotopes artificiels créés par eux en 1934. Avec l'aimable autorisation du Musée Curie (coll. ACJC). N° de photo MCP1255 (vers 1964)

L'exploit a duré trois minutes, durée de vie de cet élément, avant que sa radioactivité ne disparaîsse, et qu'il ne reste que du silicium ordinaire et stable [6].

En cette fin d'après-midi du vendredi 12 janvier 1934, Frédéric, Irène, Wolfgang et leurs collaborateurs sont euphoriques.

Dans leur enthousiasme, ils appellent alors l'ami et complice de Frédéric, l'ingénieur Pierre Biquard, qui explique : « Je n'oublierai jamais cet après-midi de janvier 1934 où un coup de téléphone me faisait quitter mon laboratoire de la rue Vauquelin pour me rendre d'urgence rue Pierre Curie, à l'Institut du Radium, [...] il s'agissait d'une expérience montée en hâte et qui reprendait sous une forme démonstrative, la découverte effectuée quelques heures auparavant avec Irène. [...] A ce moment, derrière l'expérimentateur, la porte du laboratoire s'ouvrit pour laisser entrer Marie Curie et Paul Langevin. La démonstration reprit avec autant de précision et de simplicité. La scène qui vient d'être rapportée ne dura guère plus de trente minutes. »

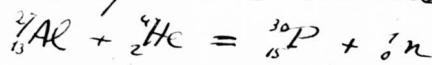
En effet, moins de six mois avant sa disparition le 4 juillet 1934, Marie Curie a eu le temps d'assister à cette découverte de sa fille et son gendre.



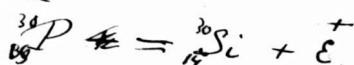
(2)

Des rayons α est réduit de 10⁶ eV on n'observe pratiquement presque plus de ces électrons.

Ces expériences montrent ~~pas~~ l'existence d'un nouveau type de radioactivité avec émission d'électrons positifs. ~~Mais nous~~ pensons que le processus d'émission serait le suivant pour l'aluminium

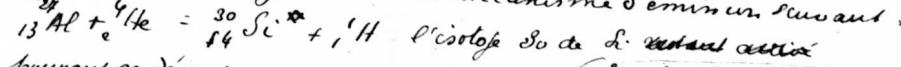


L'isotope ${}^{30}\text{P}$ du phosphore sera un radioactif avec une période de désintégration de 17,5 et émettrait des électrons positifs suivant la réaction



Une réaction analogue pourrait être envisagée pour le boron et le magnésium, les noyaux instables étant ${}^7\text{N}$ et ${}_{14}^{30}\text{Si}$. Or pour ces isotopes ${}^7\text{N}$, ${}^{24}\text{S}$, ${}_{15}^{30}\text{P}$ ne peuvent pas donner la nature de peuvent exister des temps courts. c'est pourquoi on ne observe pas dans la nature.

On pourrait envisager ~~envisager~~ un autre mécanisme d'émission suivant.



L'isotope 30 de Si resterait actif pouvant se désactiver au cours du temps (${}_{15}^{30}\text{Si}^* \rightarrow {}_{15}^{30}\text{Si} + e^+ + \gamma$) en l'absence de désactivation, se matérialisant et donnant des faisceaux d'électrons. Cette hypothèse n'est pas réalisable, car il faut envisager la présence de deux types d'émission négatif et positif et c'est théoriquement impossible que l'électron négatif fuisse que la différence d'énergie entre le positif et le négatif pour atteindre 5×10^6 eV de faire à peu près l'énergie E_{γ} dans le temps t .

Ensuite pour la première fois il a été possible de voir à l'aide d'une cause extérieure ~~une~~ radioactivité de certains noyaux atomiques pourvoir subir des temps relativement élevés en l'absence d'autre cause.

Qui nous avons réussi à produire n° 3 pour être qu'un cas particulier,

~~Il~~ fut envisagé que dans la transformation par exemple que l'atome de proton sur le carbone 12 fournit donne l'isotope ${}^{14}\text{C}$ de

l'isotope qui doit être radioactif avec une période d'émission faible.

Il résulte de la théorie de la coûte et l'on peut donc admettre que les corps

qui sont radioactifs doivent émettre tous les deux un certain nombre de

Figure 3. Brouillon manuscrit de la note du 15 janvier 1934 à l'Académie des Sciences, relative à la découverte de la radioactivité artificielle du 15 janvier 1934 par Irène Curie et Frédéric Joliot. Avec l'aimable autorisation du Musée Curie (coll. ACJC). N° de photo MCP1888

Pour pouvoir présenter leurs résultats à l'Académie des Sciences, le lundi suivant 15 janvier 1934, Irène et Frédéric passent le reste du week-end à bombarder de particules α des atomes de bore, d'aluminium, de magnésium. C'est ainsi qu'ils identifient d'autres radioéléments [7] comme l'isotope 27 du silicium, l'isotope 28 de l'aluminium et l'isotope 13 de l'azote. Lors de la conférence de réception du Prix Nobel qu'ils font le 1^{er} décembre 1935 à Stockholm, Frédéric raconte ainsi cet épisode : « Ces expériences, dans le cas de l'aluminium sont délicates, car elles doivent être effectuées en six minutes environ, la vie moyenne des atomes radioactifs formés étant inférieure à cinq minutes. [...] Nous avons proposé d'appeler ces radioéléments nouveaux, ces isotopes d'éléments connus n'existant pas dans la nature, radioazote, radiophosphore, ... » [8].

Irène et Frédéric Joliot-Curie ont ainsi mis à jour, à mi-janvier 1934, la « radioactivité artificielle ». La découverte est double : la radioactivité provoquée de manière artificielle, celle de l'isotope du phosphore, et la réaction de désintégration par émission d'un positon [9]. Marie Curie avait inventé le terme de radioactivité puis celui de radioactivité naturelle, lorsqu'elle avait découvert, le 24 février 1898, que le thorium émettait des rayonnements ionisants similaires à ceux de l'uranium, rendant obsolète le terme de « rayons uraniques » jusque-là usité. En 1934, pour Frédéric et Irène Joliot-Curie, le fait de rendre momentanément radioactif un élément justifie le recours à une nouvelle expression, celle de « radioactivité artificielle ». L'artifice qualifie en fait la transmutation temporaire obtenue, donc le mode de production, mais la radioactivité est tout autant naturelle que celle de l'uranium, du radium ou du thorium. En généralisant le recours à la radioactivité, ils peuvent envisager de multiples applications en chimie, en biologie, en médecine... [10]. Et dès le 9 novembre 1935, la première application biologique est publiée dans la revue *Nature* : le chimiste Georg von Hevesy et son collaborateur médecin Otto Chiewitz [11] étudient le métabolisme du phosphore chez les rats avec un indicateur radioactif, le phosphore 32.

Lorsqu'elle reçoit son Prix Nobel de Chimie, le 1^{er} décembre 1935 à Stockholm, Irène décrit toute

la phase physique du phénomène puis Frédéric Joliot se fait l'écho de toutes les conséquences à en tirer. Le savant affirme : « La diversité des natures chimiques, la diversité des vies moyennes de ces radioéléments synthétiques permettront sans doute des recherches nouvelles en biologie et en physicochimie. Pour mener à bien ces travaux, il sera nécessaire de disposer de quantités relativement importantes de ces radioéléments », ce qui justifie le recours à des accélérateurs de particules, les cyclotrons, pour produire ces corps radioactifs en quantités appréciables. Et, en second lieu, Frédéric Joliot termine son discours de remerciement par un propos prémonitoire [12] : « nous sommes en droit de penser que les chercheurs construisant ou brisant les éléments à volonté sauront réaliser des transmutations à caractère explosif, véritables réactions chimiques à chaînes ». Une telle réaction en chaîne, c'est la fission nucléaire, qui n'est mise en évidence qu'en 1939, mais les Joliot-Curie en ont eu la préscience.



Figure 4. Remise du prix Nobel à Irène et Frédéric Joliot-Curie à Stockholm en 1935. Gustave V de Suède félicite Irène Joliot-Curie. Avec l'aimable autorisation du Musée Curie (coll. ACJC). N° de photo MCP1160

En juin 1936, Irène Joliot-Curie est, avec la socialiste Suzanne Lacore et la radicale Cécile Brunschvicg, l'une des trois femmes ministres du gouvernement de Front populaire présidé par le socialiste Léon Blum alors que les Françaises n'ont pas encore le droit de vote (droit qui ne leur sera reconnu que le 21 avril 1944 !!!). Mais la scientifique démissionne dès août 1936 arguant de considérations personnelles et scientifiques [13] : « ma candidature à la maîtrise de conférences qui sera vacante à la faculté des sciences quand la nomination de M. Joliot au Collège de France sera officielle [...] pour enseigner la radioactivité et diriger des travaux en cette matière, [car] très peu de personnes en France possèdent les connaissances spéciales nécessaires ». En une formule alambiquée, elle passe sous silence les raisons politiques : que « ma démission ne soit pas interprétée comme une marque de désaccord avec l'action du gouvernement, laquelle conserve toujours mon entière sympathie ». De retour à

son laboratoire après ces trois mois d'expérience ministérielle sous le Front populaire, Irène Joliot-Curie expérimente, avec son assistant yougoslave Pavel Savitch, le bombardement de l'uranium avec des neutrons, pendant deux ans.

En produisant de nouveaux radioéléments, ce nouveau tandem scientifique perçoit un phénomène inédit : l'un de ces radioéléments qu'ils nomment « R - 3,5h » leur paraît similaire au lanthane « dont il semble jusqu'ici qu'on ne puisse le séparer par fractionnement [14]. » Même si les sommités scientifiques comme Otto Hahn et Lise Meitner mettent en doute ce résultat, tant il remet en cause les principes admis de la physique, il s'agit bien du lanthane. En réalité, si l'uranium s'est transformé en un élément plus léger, c'est parce qu'il vient de se diviser en deux. C'est là le principe même de la fission nucléaire « inventé » et défini en 1939 et c'est ce fractionnement qui peut dégager en un



Figure 5. Irène et Frédéric Joliot dans leur laboratoire, 1934. Photo Informations illustrées Albert Harlingue.

Source : Musée Curie (coll. ACJC). N° de photo MCP4347

bref instant une très grande énergie s'il est mis en chaîne.

Cheffe de travaux, puis seule « patronne » du Laboratoire Curie, Irène Joliot-Curie poursuit l'étude des isotopes, en particulier des isotopes naturels et instables, mais de longues périodes, qui lui permettent de faire des mesures de datation minérale. Certains isotopes sont liés à l'uranium comme l'actinium 227 [15], ou le thorium 230, d'autres au carbone, comme le carbone 14. Titulaire d'une chaire en Sorbonne, elle forme des chercheuses de haut niveau comme Pierrette Benoist-Gueutal [16] pour théoriser certains effets de la radioactivité ou Henriette Faraggi [17] pour détecter et doser la teneur en carbone des aciers grâce à la radioactivité artificielle de l'azote 13. Elle forme aussi des chercheurs très compétents comme Pierre Radvanyi futur directeur de recherches au CNRS, et Georges Charpak, Prix Nobel de Physique 1992.

Auteure d'un ouvrage sur les radioéléments naturels concocté pendant la guerre et publié en 1946, Irène est désormais contrainte de méanger sa santé (tuberculose, exposition aux rayons X et au polonium), mais elle s'appuie sur ses collaborateurs et fait du Laboratoire Curie un grand centre recherché d'étalonnage des sources de radioéléments.

Enfin, sous la houlette d'un Frédéric Joliot devenu Haut-Commissaire à l'énergie atomique en 1945, et elle-même membre du CEA, Irène met au point Zoé, la première pile atomique française, en décembre 1948. Ensuite elle supervise, sur le plateau de Saclay, le futur nouvel Institut du Radium d'Orsay, futur Institut Supérieur de Physique Nucléaire. Mais elle meurt le 17 mars 1956 : alors Frédéric Joliot prend le relais et achève le chantier avant de décéder deux ans plus tard.

Irène Joliot-Curie a incontestablement fait avancer la connaissance de l'atome et concouru à donner une nouvelle dimension à la recherche nucléaire française. Tout en proscrivant l'usage militaire de telles découvertes... et en privilé-

giant l'orientation théorique et non-mercantile de la recherche : comme l'avait affirmé Pierre Curie dans son discours de nobélisé 1903, Irène croit « *que ce qui caractérise réellement un travail de recherche scientifique, c'est qu'il est destiné à satisfaire une curiosité désintéressée. [...] La recherche scientifique est un domaine d'activité réconfortant du point de vue moral, par le plaisir de la découverte, même si elle est de faible importance, par le plaisir d'avoir surmonté les difficultés rencontrées, par le sentiment que toute connaissance nouvelle est définitivement acquise pour l'humanité. C'est aussi un domaine où on sent profondément la solidarité obligatoire de tous les pays du monde... »* [18].

Références

- [1] Paul Langevin (1872-1946) préside le Congrès Solvay de 1930 à 1933. Cette conférence créée sous l'impulsion du chimiste et industriel (de la soude) belge Ernest Solvay réunit tous les grands physiciens et chimistes à Bruxelles depuis 1911, en principe tous les deux ans. Sous la présidence Langevin, le congrès s'est intéressé au magnétisme ainsi qu'à la structure et aux propriétés des noyaux atomiques. Il a fait entrer la mécanique quantique dans le champ des discussions (présence d'Einstein et de Max Planck). Voir Bernadette Bensaude-Vincent, *Langevin. Science et vigilance*, Belin, Paris, 1987.
- [2] Harold Clayton Urey (1893-1981) est un chimiste de l'université américaine de Columbia qui a mis à jour le deutérium D ou isotope stable de l'hydrogène ^2H en 1931. Grâce à des expériences prolongées d'électrolyse de l'eau et de distillation répétée d'hydrogène liquide, il démontre l'existence de l'oxyde de deutérium (D_2O ou $^2\text{H}_2\text{O}$) donc de l'eau lourde qui a pour propriété de ralentir ou d'absorber les neutrons. C'est en 1934, que la firme Norsk Hydro construit à Vemork en Norvège, la première installation de production d'eau lourde commerciale, d'une capacité de douze tonnes par an. Cette eau lourde devait servir de combustible dans la réaction nucléaire des piles atomiques. Voir <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1934/summary/>
- [3] Marie Curie a été nommée à la tête de l'Institut du Radium, créé pour elle en 1909 par l'Université de Paris et l'Institut Pasteur. L'Institut s'installe dans de nouveaux locaux achevés en 1914 et composés du laboratoire Curie chargé des recherches théoriques sur le radium et du laboratoire Pasteur dirigé par le professeur Claudius Regaud qui mène des recherches appliquées de radioactivité (curiethérapie par exemple).
- [4] Wolfgang Gentner (1906-1980) est un physicien allemand qui a travaillé à l'Institut du Radium pour ses études postdoctorales avant de rejoindre en 1936 l'Institut de Physique de Berlin. Hostile au nazisme, il est mobilisé comme officier de l'armée allemande d'occupation à Paris, il est chargé du secteur de la Sorbonne et du Collège de France. Soupçonné de collusion avec Frédéric Joliot qu'il renseigne, il est relevé et envoyé à Hambourg en 1941. Après 1945, il renoue contact avec les Joliot-Curie.

- [5] L'électron positif, positon ou positron, a été découvert en 1932 dans le rayonnement cosmique par le physicien américain Carl D. Anderson (1905-1991), prix Nobel de physique 1936. Il est le premier indice de l'existence de particules aux propriétés symétriques ou inversées dans l'atome. Il manifeste l'antimatière.
- [6] ${}^4\text{He}(\alpha) + {}^{27}\text{Al} \rightarrow {}^{30}\text{P} + {}^1\text{n}$
 ${}^{30}\text{P} \rightarrow {}^{30}\text{Si} + e^+$
Voir Abraham Pais, "Introducing Atoms and their Nuclei", dans *Twentieth Century Physics* édité par Laurie Mark Brown, Abraham Pais et Alfred Brian Pippard, Editions Brown, American Institute of Physics, New-York and London, 1995 vol. 1, pages 103-129.
- [7] Voir le texte signé Irène Curie et Frédéric Joliot. « I. Production artificielle d'éléments radioactifs - II. Preuve chimique de la transmutation des éléments. » dans la revue *Journal de Physique et Le Radium*, 1934, Volume 5, Numéro 4 (avril), pages 153-156, d'après un manuscrit remis le 20 mars 1934. [<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00233216> ou <https://doi.org/10.1051/jphysrad:0193400504015300>]
- [8] Conférence du Prix Nobel Frédéric Joliot à Stockholm, 12 décembre 1935, Archives Curie, dossier JC-6, liasse 50. <https://musee.curie.fr/decouvrir/archives-et-collections/archives>.
- [9] Cette réaction de radioactivité sera ultérieurement appelée radioactivité β^+
- [10] En biologie et en médecine, un peu d'isotope radioactif (appelé traceur ou indicateur) peut être inclus dans une molécule organique (molécule marquée). Il est alors possible, grâce à son rayonnement, d'étudier dans un corps vivant le métabolisme (fixation, élimination, concentration) de l'élément considéré. Il permet un repérage diagnostique mais aussi, s'il est en quantité spécifique, il peut avoir une fonction curative grâce au rayonnement sur les cellules voisines.
- [11] Georg von Hevesy (de Heves) (1885-1966), prix Nobel de chimie 1943 « pour ses travaux sur l'emploi des isotopes comme indicateurs dans l'étude des processus chimiques », est un chimiste suédois d'origine hongroise. Il a comblé la case du numéro 72 du tableau périodique, encore vide, par sa découverte de l'hafnium (avec Dirk Coster) et en a étudié les propriétés chimiques (1927).
- [12] Discours du Prix Nobel Frédéric Joliot, 12 décembre 1935, Archives Curie et Joliot-Curie, série JC-6, liasse 50.
- [13] Deux raisons officiellement avancées par Irène pour expliquer cette courte durée : son état pulmonaire nécessitant du repos et une cure en montagne (Haute-Savoie) et sa candidature à un poste vacant de Professeur à La Sorbonne. Deux raisons politiques réelles : son accord préalable avec Léon Blum pour être remplacée par Jean Perrin, Nobel de Physique 1926 et conseiller du Président du Conseil, ainsi que son désaccord sur la non-intervention en Espagne entrée en guerre civile (franquistes contre républicains) en juillet 1936. Archives Curie et Joliot-Curie, dossier I-36, liasse 4 (brouillon de la lettre de démission).
- [14] Irène Curie et Paul Savitch, « Sur les radioéléments formés dans l'uranium irradié par les neutrons », in *Journal de Physique et le Radium*, volume 9, 1938, p. 355.
- [15] L'actinium a été découvert en 1899 par le chimiste André Debierne (1874-1949) : ce disciple et collaborateur de Pierre Curie a été le tuteur d'Irène après 1906 et le successeur de Marie Curie à la tête de l'Institut du Radium de 1934 à 1946.
- [16] Pierrette Benoit-Gueutal (1923-2003) soutient sa thèse de doctorat en 1952 sur « Contribution à l'étude théorique de la radioactivité α et de la capture e^- : intervention du cortège électronique. »
- [17] Epouse de Marcel Mathieu, Henriette Faraggi (1915-1985), d'abord étudiante en optique, réoriente ses études vers les rayonnements nucléaires lorsqu'elle rejoint Irène Joliot-Curie en 1946 et soutient une thèse en 1951 sur la détermination expérimentale des relations parcours-énergie et du pouvoir de ralentissement des émulsions nucléaires pour les particules chargées de faible énergie (« Mesure du parcours moyen des rayons α du thorium par la méthode photographique »). Puis elle développe la technique « autoradiographique » par irradiation d'émulsions photographiques, qui sera à l'origine d'applications importantes en métallurgie et en biologie. Par ailleurs, elle a assuré des responsabilités de gestion scientifique, en premier lieu la direction du Département de Physique Nucléaire du CEA, de 1972 à 1978.
- [18] Archives Curie et Joliot-Curie, Emissions scolaires, 1938. En novembre 1938, Irène Joliot-Curie participe à une émission scolaire radiodiffusée et s'adresse à un public de jeunes intéressés par la science. Elle célèbre le 40ème anniversaire de la découverte du polonium puis du radium par ses parents Pierre et Marie Curie.
- Biquard Pierre, *Frédéric Joliot-Curie et l'énergie atomique*, Paris, Éditions Seghers, 1961.
- Conkling Winifred, *Radioactive! how Irène Curie & Lise Meitner revolutionized science and changed the world*, North Carolina, by Algonquin Young Readers, 2016
- Curie Eve, *Madame Curie*, Paris, Éditions Gallimard, 1938 (Folio, n°1336, 1981).
- Emling Shelley, *Marie Curie and Her Daughters: The Private Lives of Science's First Family*, Hampshire (UK), Palgrave Macmillan, 2012.
- Fernandez Bernard, *De l'atome au noyau. Une approche historique de la physique atomique et de la physique nucléaire*, Paris, Éditions Ellipses, 2006
- Jacquemond Louis-Pascal, *Irène Joliot-Curie. Biographie*, Paris, Éditions Odile Jacob, 2014.
- Joliot-Curie Irène, *Les radioéléments naturels : propriétés chimiques, préparation, dosage*, Paris, Hermann, 1946.
- Joliot-Curie Frédéric et Irène, *Oeuvres scientifiques complètes*, Paris, Presses universitaires de France, 1961.
- Pflaum Rosalynd, *Grand Obsession : Madame Curie and her World*, New-York, Doubleday, 1989 ; traduction française Francine de Martinoir, *Marie Curie et sa fille Irène*, Paris, Editions Belfond, 1992.
- Pigeard-Micault Natalie, *Les femmes du laboratoire de Marie Curie*, Paris, Éditions Glyphe, 2013.
- Pinault Michel, *Frédéric Joliot-Curie*, Paris, Éditions Odile Jacob, 2000.
- Radvanyi Pierre, *Les Curie, pionniers de l'atome*, Paris, Éditions Belin, 2005.
- Radvanyi Pierre et Bordry Monique, *La radioactivité artificielle et son histoire*, Paris, Éditions du Seuil (Points sciences), 1984.
- Weart Spencer R., *La grande aventure des atomistes français*, Paris, Éditions Fayard, 1980.

Andrea CARLETTA (1) and Johan WOUTERS (1)[†]

(Namur Institute of Structured Matter (NISM),
University of Namur, 61 rue de Bruxelles,
B-5000 Namur, Belgium - johan.wouters@unamur.be,
Tel: +32 (0)81 72 45 50

[†]Scientific paper adapted from AC doctoral thesis

Crystal engineering of *N*-salicylideneanilines as a tool to study solid-state photochromism and to develop photochromic solid-state materials

Abstract

N-salicylideneaniline derivatives are among the most studied man-made photochromic systems. However, due to the volume requirements of the cis-trans photoisomerization at the basis of the photoswitching, not every *N*-salicylideneaniline forms photochromic solids. Herein, we report our findings on cocrystallization employed as an elegant technique (of crystal engineering) to induce photochromism in non-photochromic *N*-salicylideneaniline dyes. The focus is put on the formation and characterization of isomorphous solids and their solid solutions, with the aim to gain insights on the structural factors controlling the expression of photochromism in this family of derivatives.

Keywords

Multicomponent crystalline solids, cocrystallization, photochromism, *N*-salicylideneanilines, isostructural solids, solid solutions.

1. Introduction

Cocrystallization is the combination of two, or more, chemical entities in the same crystal lattice.

Herein, beyond the existing semantic debates around the term “cocrystal”, cocrystallization is intended in its broadest sense of “formation of multicomponent solids” regardless the nature of the two cocrystal partners. Over the past decade, we have witnessed a growing interest in the development of cocrystallization procedures to address poor solubility issues of non-ionizable pharmaceutical molecules, or to improve other physicochemical properties such as melting point or hygroscopicity [1-3]. Cocrystallization has also been employed as a resolution tool to resolve a racemic mixture of drug substances and, more recently, attention has been prompted to drug-drug formulations [4-5]. Recent advances of cocrystallization lie in its use as a design element in the creation of **multipurpose materials** [6]. Luminescent [7-9] or smart materials responding to various external stimuli such as light [10-12] or heat [13, 14], or even mechano-[15], solvato-[16], and vapo-responsive [17] solids are few examples of multicomponent materials designed by cocrystallization.

In this renewed framework, our work deals with the use of **cocrystallization to develop**

photochromic crystalline materials [10, 18-20]. In a photochromic material, the color change occurs due to reversible transformation of chemical entities following the absorption of electromagnetic radiation [21]. For example, in *N*-salicylideneanilines the switching mechanism can be induced by thermal means (thermochromism) or by light irradiation (photochromism). Thermochromism is due to a temperature dependent ground-state keto-enol tautomerization via intramolecular proton transfer between a colorless enol form and a yellow *cis*-keto form [22, 23]. Light irradiation (~ 365 nm for the enol form and ~ 450 nm for the *cis*-keto form), induces an isomerization toward a red *trans*-keto form (~ 560 nm, Figure 1), the photochromic product [24-27]. However, due to steric effects that molecules experience in the constrained solid media, the photochromic

transformation is not always observed. Herein, cocrystallization is used with the aim to induce photochromism in non-photochromic *N*-salicylideneaniline chromophores.

Understanding the relationship between the nature of the two components of the cocrystal (the coformer and the dye molecule), the crystal structure and the optical properties is also a scope of our work. Fulfillment of this goal might lead to a better understanding of the structure-optical relationships of solid materials and help designing new ones with improved photochromism. To this purpose, cocrystallization is suitable for the creation of libraries of crystalline solids with modulated properties. One can potentially build an infinite number of cocrystal forms for the same dye of interest (by varying the cocrystal former, Figure 2) [28].

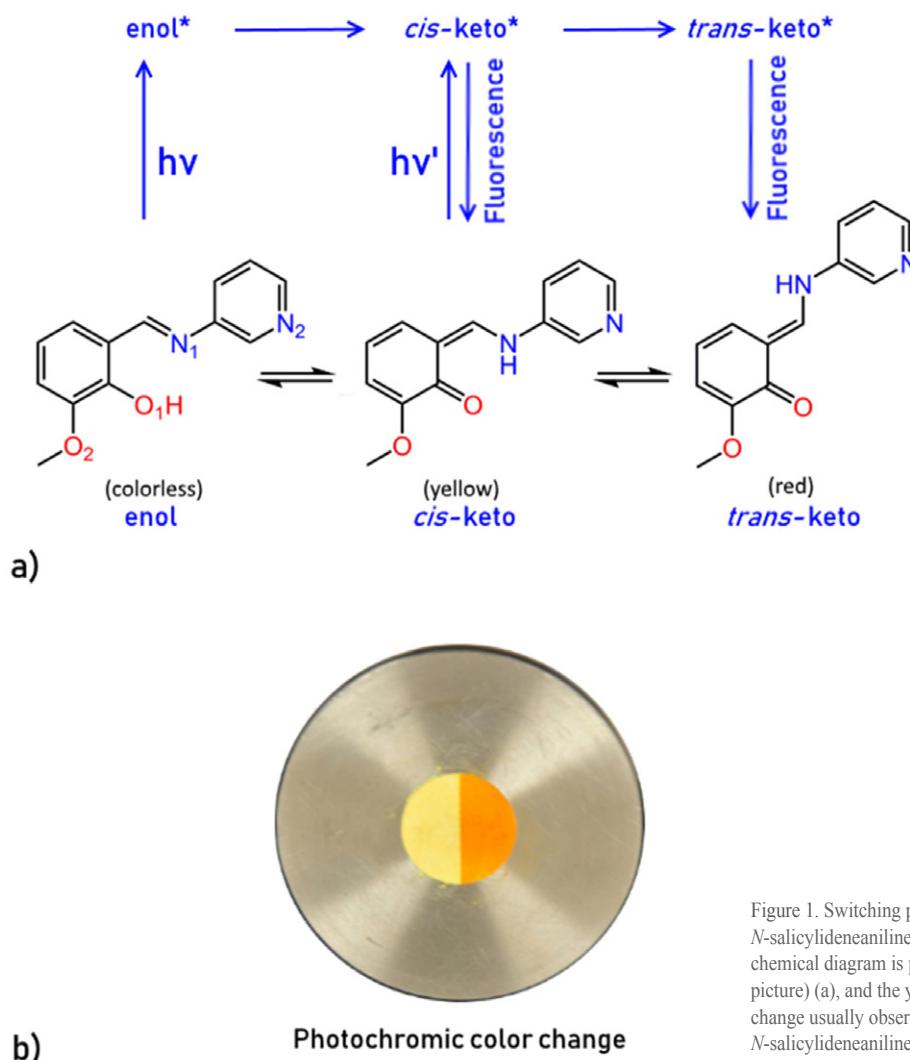


Figure 1. Switching pathway of *N*-salicylideneaniline derivatives (3AP chemical diagram is provided in the picture) (a), and the yellow-to-red color change usually observed in crystalline *N*-salicylideneanilines (b)

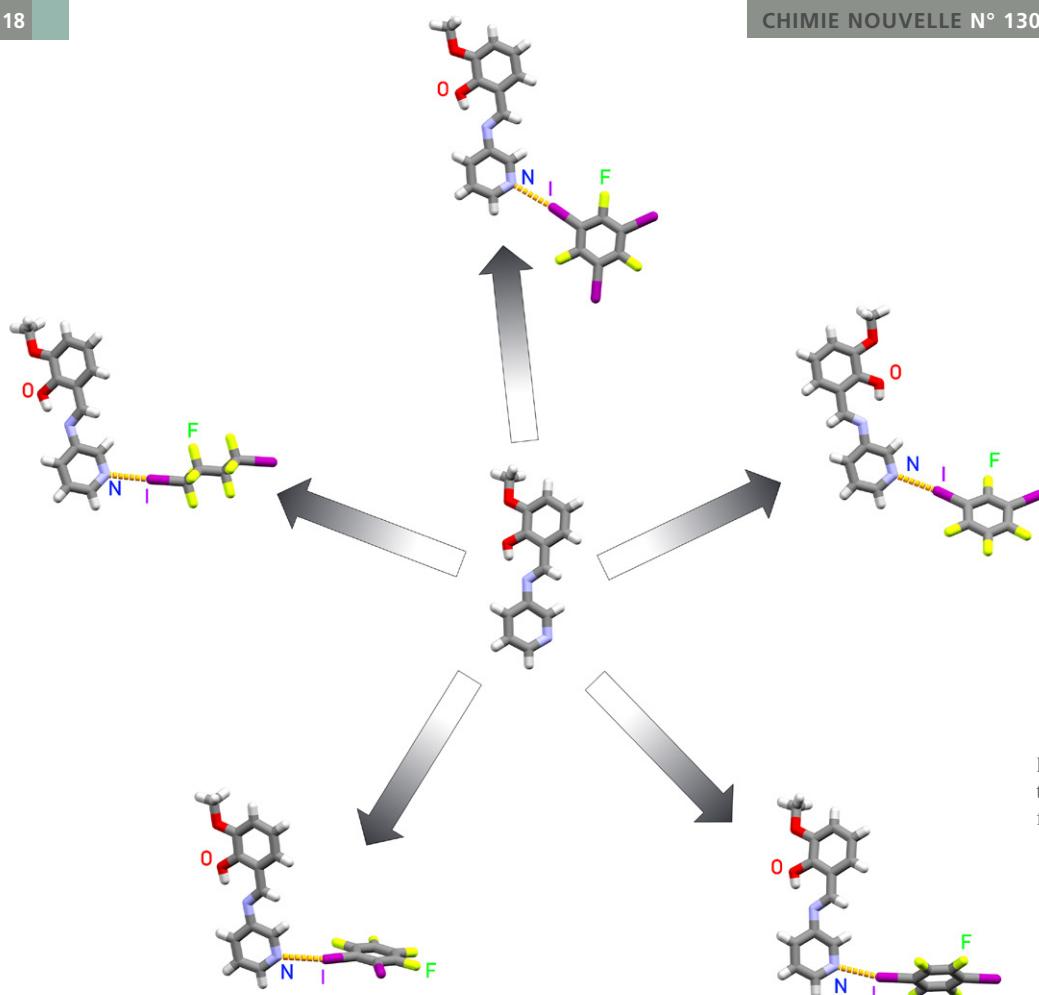


Figure 2. Cocrystallization as a strategy to generate libraries of crystalline solids for a dye of interest

However, despite the large number of cocrystals that can be synthesized, the task of discovering features linking the crystal structure to the bulk properties is not simple. In which cases can cocrystals differing by both composition and crystal structure be compared? How can they be defined as similar or dissimilar? Which one of these dissimilarities will mostly affect their physicochemical properties [29]?

As a matter of fact, comparison of crystal structures is not always straightforward. To simplify the problem, one should restrict the comparison to solids having either same composition or same crystal structure. Solids having same composition but different crystal structure are called **polymorphs** (Figure 3a). The most known polymorphic system is diamond vs graphite. They are made of the same atoms, but behave (and look) very different.

Solids having same crystal structure but different composition are called **isostructural solids** (Figure 3a). The **cocrystallization**

induced isostructurality (Figure 3b) describes the use of cocrystallization as a tool to force two chemically different molecules, which possess distinct packing preferences, to form isostructural cocrystals. In other words, cocrystallization overcomes the molecular dissimilarities that determine the selection of the crystal packing [30-33]. Within the frame of designing isostructural photochromic materials, **two strategies** can be defined depending on which one of the two cocrystal partners (dye or coformer) is changed (Figure 3c) [10, 14, 34].

On the one hand, the strategy “**same dye / different coformer**”, permits to evaluate the supramolecular effects of the surroundings on a given chromophore embedded in several highly similar architectures (isostructural) which differ by subtle, systematic and predictable modifications (“single-point” modifications). On the other hand, the complementary production and evaluation of isostructural cocrystals obtained through the strategy “**same coformer / different dye**” would allow for corroboration

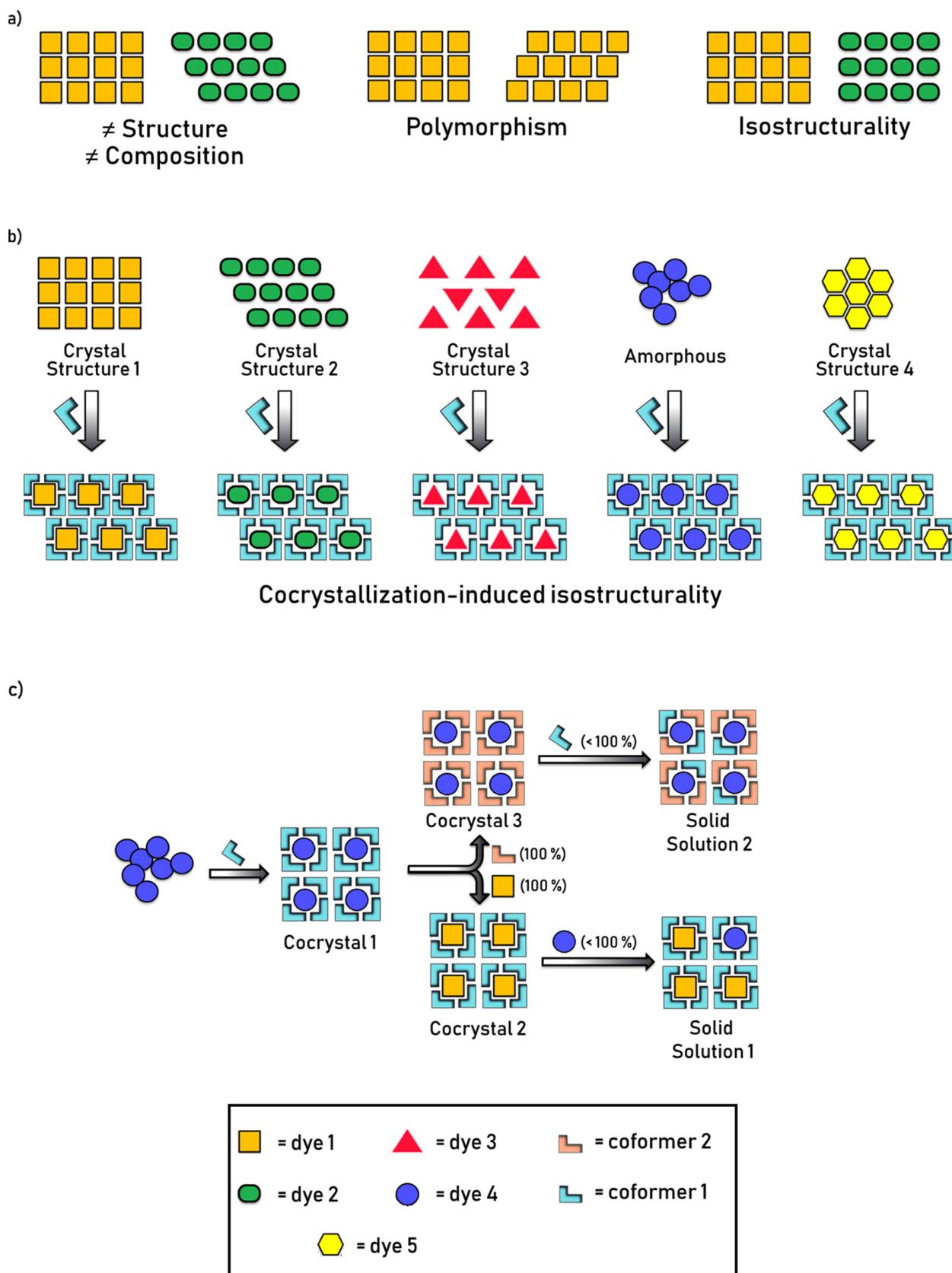


Figure 3. Polymorphism and isostructurality (a), cocrystallization-induced isostructurality (b) and the two main strategies (“same coformer / different dye” (cocrystal 2, bottom) and “same dye / different coformer” (cocrystal 3, top)) to form isostructural cocrystals and their solid solutions (c)

of the hypotheses formulated in the first place. The achieved isostructurality allows for another interesting property of solids: the solid solubility (Figure 3c) [35-38]. Solid solutions are multicomponent solids which do not obey Dalton's law of multiple proportion. Their stoichiometry is not limited to integral values but can be varied in continuum (in a limited range of concentrations) [35-38]. Crystallographically speaking, the components of a solid solution are not characterized by specific crystallographic positions, therefore, their structure is disordered. The two (or more) constituents of a solid solution may be soluble over a broad range of relative concentrations producing a crystalline solid with physical properties varying continuously over this concentration range or which shows characteristics of the combined substances [35-38]. Solid solutions have been applied to various fields of crystal engineering to study optical, electrical, and photochemical properties of molecular and ionic crystals [39-42]. It is in our interest to understand (thanks to solid solutions) as composition affects photochromism by keeping crystal structure constant (Figure 3c).

The results are divided into two main sections in accordance to the strategy put in place to obtain/study the materials. In the first section, we will report a case of strategy “**same dye / different coformer**” while, in the second section, we will report a case of strategy “**same coformer / different dye**”.

2. Results

2.1. Strategy I – “same dye / different coformer” [10, 28]

We describe the effects of cocrystallization on the expression of solid-state photochromism in four cocrystals of an *N*-salicylideneaminopyridine derivative (labelled as **3AP**). The derivative **3AP** was synthesized by mechanochemical synthesis performed in a ball mill at 30 Hz in 10 min from condensation reaction of 3-aminopyridine and *o*-vanillin. The recovered product **3AP** is a light orange crystalline powder. Single crystal

structure was determined by X-ray diffraction. **3AP** crystallizes in the orthorhombic $P2_12_12_1$ space group. In this crystalline form, the derivative is non-photochromic *i.e.* it does not change its coloration after light irradiation.

The N-atom of the pyridine moiety can act as a strong hydrogen or halogen bond acceptor making the formation of cocrystals easier through these interactions [14, 43, 44]. Alternatively, the N-atom can be easily alkylated to form various pyridinium salts (see next section) [34].

In this first section, the **3AP** derivative is cocrystallized with four compounds: fumaric acid (**FA**), succinic acid (**SA**), 1,4-diiodotetrafluorobenzene (**I2F4**) and octafluoro-1,4-diiodobutane (**I2F8**). Synthesis of these cocrystals can be performed in two steps (*i.e.* coformer is added to preformed **3AP** in the grinding jar) or in a one-step process (a one-pot mechanochemical synthesis) which allows the concomitant formation of the “imino” covalent bond as well as the non-covalent bonds needed for cocrystallization.

Strategically, to obtain isostructural cocrystals, we chose coformers having similar size (of about 7 Å for **FA** and **SA** and of about 7.5 Å for **I2F4** and **I2F8**) and similar number and disposition of the interacting groups (all are 180° ditopic coformers). Interestingly, all four cocrystals have a 2:1 stoichiometry and exhibit structures belonging to the $P2_1/c$ space group. Unit cell parameters show similar values. Piles of stacked molecules of **3AP**, propagating along the *b*-axis, form the common structural motif of their crystal structures (2D-isostructurality). Those piles of molecules are interconnected to other adjacent piles via bridges of coformers (Figure 4). An in-depth look at the crystal packing reveals that structures are isostructural in pairs: a 3D-isostructurality is found for the group $(\text{3AP})_2 \cdot \text{FA}$ / $(\text{3AP})_2 \cdot \text{SA}$ and for $(\text{3AP})_2 \cdot \text{I2F4}$ / $(\text{3AP})_2 \cdot \text{I2F8}$. One group differs from the other by the orientation of the coformer bridges. Studies of photochromism were conducted on microcrystalline powders of the cocrystals. Solids of the first group

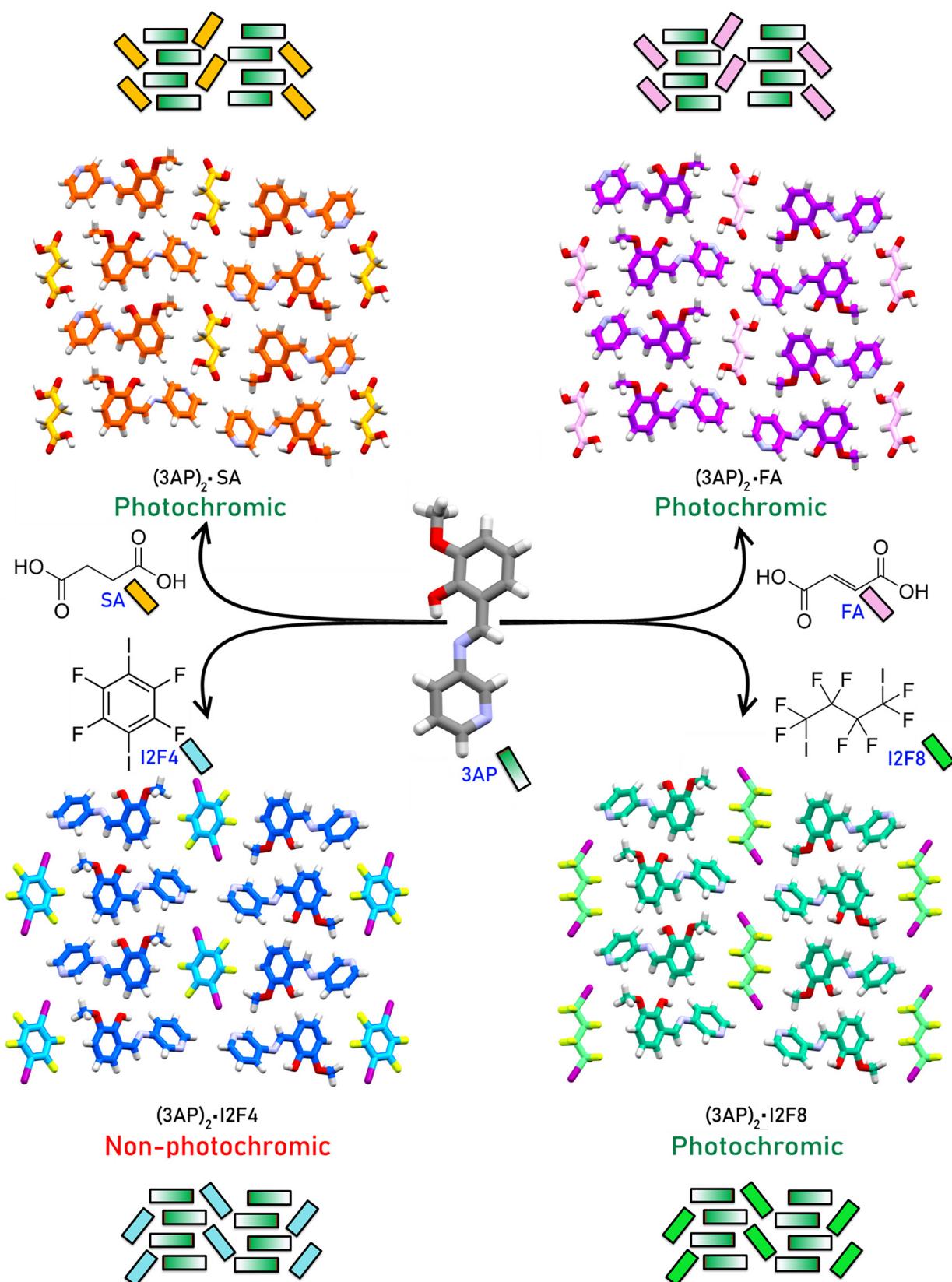


Figure 4. 3D-isostructurality in 3AP-based cocrystals. The found 3D-isostructural cocrystal are $(3AP)_2\cdot FA$ vs $(3AP)_2\cdot SA$ and $(3AP)_2\cdot I2F4$ vs $(3AP)_2\cdot I2F8$. The two cocrystal pairs $(3AP)_2\cdot FA / (3AP)_2\cdot SA$ and $(3AP)_2\cdot I2F4 / (3AP)_2\cdot I2F8$ share a 2D-isostructurality due to the common structural motif constituted by piles of stacked dye molecules propagating along the *b*-axis (green rectangles)

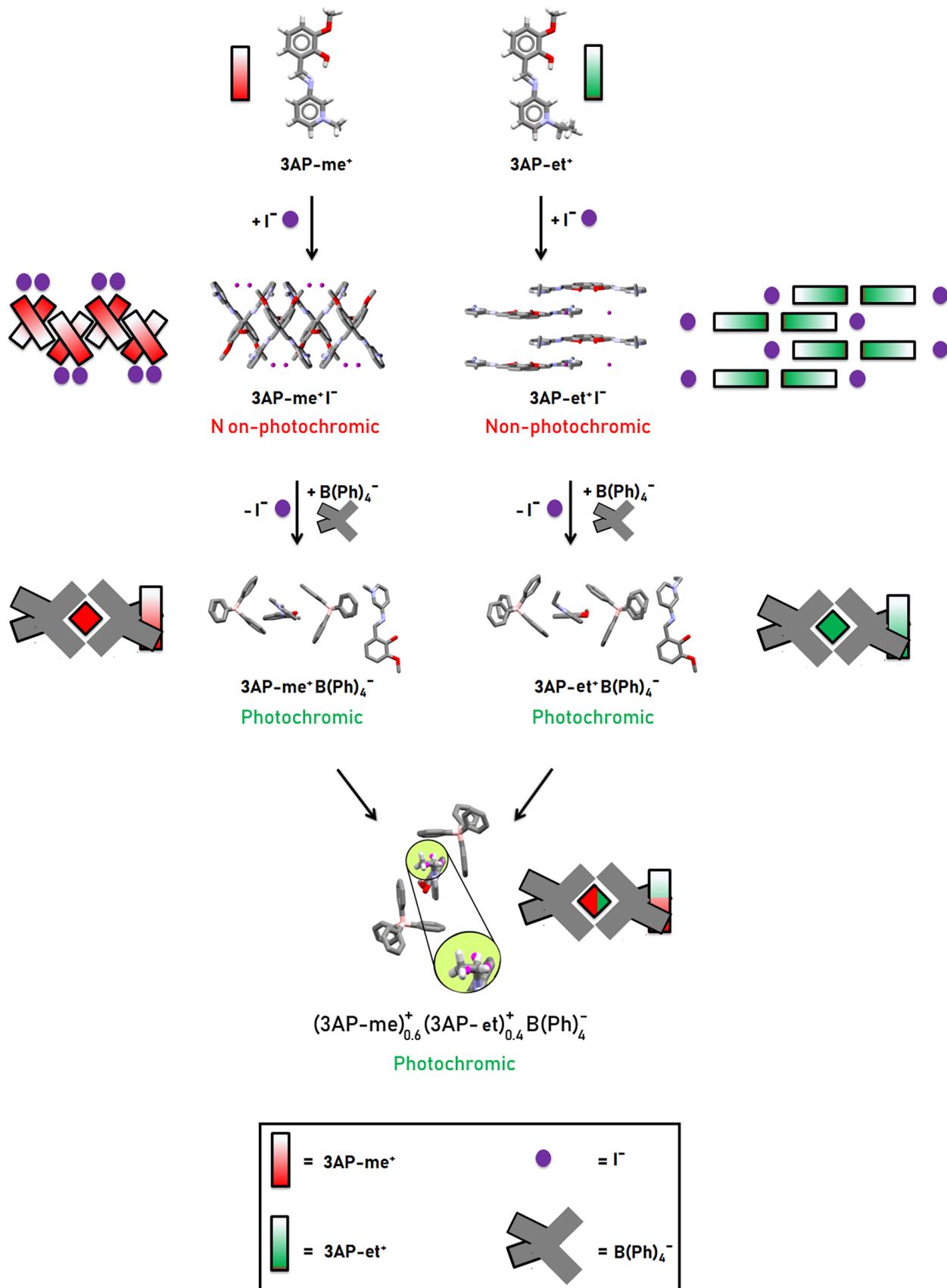


Figure 5. Cocrystallization-induced isostructuralities and solid solubility in *N*-salicylideneamino-1-alkylpyridinium cations as tetraphenylborate salts. Disorder in the alkyl chain (due to the simultaneous presence of ethyl and methyl groups) is highlighted (in magenta) in the structure of the solid solution

((3AP)₂·FA / (3AP)₂·SA) were found to be both photochromic. Their color transition is from pale yellow to red and lasts for about four days. This result highlights a non-photochromic-to-photochromic transformation induced to **3AP** by cocrystallization with dicarboxylic acids. It indicates how the photochromic behavior is not due to the molecule itself but to the crystal structure. However, counterintuitively, solids of the second group ((3AP)₂·I₂F₄ / (3AP)₂·I₂F₈) show a divergent behavior: compound (3AP)₂·I₂F₈ is photochromic while (3AP)₂·I₂F₄ is not. This result reveals for the first time how in a given molecular arrangement, photochromism of *N*-salicylideneanilines is highly sensitive to volume variations.

2.2. Strategy II "same coformer / different dye"

Two *N*-salicylidenealkylpyridinium derivatives obtained from N-alkylation of **3AP**. The two derivatives differ in the alkylation of the pyridine with iodoalkanes: in one case, the alkyl group is a methyl (this derivative is labeled here as **3AP-me⁺I⁻**) while in the second case an ethyl (**3AP-et⁺I⁻**).

3AP-me⁺I⁻ and **3AP-et⁺I⁻** are non-photochromic solids. Their crystal packing is different with **3AP-me⁺I⁻** dominated by a *herringbone* structure while **3AP-et⁺I⁻** showing a *layered* structure. However, both solids are characterized by a dense packing and by the presence of head-to-tail dimers with short interplanar distances. Those features might account for non-photochromism. The replacement of iodide, in **3AP-me⁺I⁻** and **3AP-et⁺I⁻**, by a bulky tetraphenylborate anion (solids **3AP-me⁺B(Ph)₄⁻** and **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻**) leads to a multiplicity of effects (Figure 5).

First, photochromism: solids **3AP-me⁺B(Ph)₄⁻** and **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻** are both photochromic due to disruption of head-to-tail stacking structural motifs.

Secondly, isostructurality: we found how an ethyl in place of a methyl substitution dramatically changes the structure from a *herringbone* arrangement to a *layered* one in solids **3AP-**

me⁺I⁻ and **3AP-et⁺I⁻**. This lack of isostructurality suggests that the protruding ethyl group of **3AP-et⁺I⁻** cannot be fitted in the compact structure of **3AP-me⁺I⁻**. Instead, tetraphenylborate salts, **3AP-me⁺B(Ph)₄⁻** and **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻**, are isostructural. Their isostructurality is due to formation of tetra-aryl boxes which constitute a loose region of the packing permitting the accommodation of the protruding alkyl groups (methyl for **3AP-me⁺B(Ph)₄⁻** and ethyl for **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻**) overcoming molecular differences.

Thirdly, solid solubility: **3AP-me⁺B(Ph)₄⁻** and **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻** could be mixed in a **(3AP-me)_{0.6}⁺(3AP-et)_{0.4}⁺B(Ph)₄⁻** solid solution isostructural to the starting tetraphenylborate salts. Attempts to obtain a solid solution of **(3AP-me)_x⁺(3AP-et)_(1-x)⁺I⁻** type have, instead, been unsuccessful. All three isostructural solids (**3AP-me⁺B(Ph)₄⁻**, **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻** and **(3AP-me)_{0.6}⁺(3AP-Et)_{0.4}⁺B(Ph)₄⁻**) are photochromic. The study of kinetics (bi-exponential decay) of thermal fading reveals that **3AP-me⁺B(Ph)₄⁻** undergoes the slowest process ($t_1 = 78.5 \pm 1.9$ min, $t_2 = 470.4 \pm 6.9$ min) while **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻** is of about 1.6 times faster ($t_1 = 45.3 \pm 0.6$ min, $t_2 = 476.4 \pm 3.2$ min). Remarkably, the **(3AP-me)_{0.6}⁺(3AP-et)_{0.4}⁺B(Ph)₄⁻** solid solution is also photochromic and shows a conversion time ($t_1 = 55.0 \pm 1.7$ min, $t_2 = 471.2 \pm 7.8$ min) which is intermediate between the one of **3AP-me⁺B(Ph)₄⁻** and **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻**. This trend is consistent with structure data and shows that the ethyl group acts by slightly opening the tetra-aryl boxes of the structure and by slightly increasing distances between dye ions, two favorable factors for photoisomerization. It is noteworthy that the thermal decay of **(3AP-me)_{0.6}⁺(3AP-et)_{0.4}⁺B(Ph)₄⁻** is closer to the one of **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻** although this latter is the minor component of the solid solution. Overlay of the three tetraphenylborate crystal structures reveals that the solid solution is structurally closer to **3AP-et⁺B(Ph)₄⁻** than **3AP-me⁺B(Ph)₄⁻** even though the former is the minor constituent (40 %). This result suggests that it is not the major component that determines the photochromic behavior but the combined effect that both components (in a given composition) have on the crystal structure.

3. Conclusions

We have shown herein a crystal engineering approach applied to photochromic materials. Isostructural solids and their solid solutions have been obtained by using bulky templating anions (*i.e.* tetraphenylborates) or by replacement of the ditopic 180° tectons (dicarboxylic acid or diiodoperfluoroalkanes). Cocrystallization has been discovered to be a suitable approach to modify or unlock photochromic properties in crystalline *N*-salicylideneaniline materials which can be used complementary/alternatively to the chemical modification of the dyes. In our hands, we observed how embedding a dye in different crystalline networks affects both its photoresponsivness (photochromic solids and non-photochromic solids) as well as the retention of the photochromic coloration [28].

The single-step mechanochemical synthesis of cocrystals allowing for short reaction times, along with the low cost of the reactants and limited use of solvents represent an added value to this approach.

Indeed, the way along the discovery of structure-property relationships is still complex and will require extensive yet focused experiments on isostructural cocrystals and solid solutions to be refined and extended (hopefully) to the whole family of *N*-salicylideneaniline solids. This aspect represents the main future perspective of this work.

Acknowledgments

Tom Leyssens (Université Catholique de Louvain) and Benoît Champagne (UNamur) are acknowledged. AC thanks all coauthors involved in his PhD thesis project. The F.R.S. – FNRS and the ARC “ConTrast” project are acknowledged for financial support.

References

- [1] A. Tilborg, B. Norberg, J. Wouters, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *74*, 411–426.
- [2] G. Bolla, A. Nangia, A. Nangia, J. Franco-Perez, H. Jung-Cook, S. Tanida, K. Terada, L. Quéré, V. Ragueneau, B. Maneglier, et al., *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8342–8360.
- [3] N. K. Duggirala, M. L. Perry, Ö. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 640–655.
- [4] G. Springuel, T. Leyssens, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3374–3378.
- [5] B. Harmsen, T. Leyssens, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3654–3660.
- [6] J.-C. Christopherson, F. Topić, C. J. Barrett, T. Friščić, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *acs.cgd.7b01445*.
- [7] F. Grepioni, S. d'Agostino, D. Braga, A. Bertocco, L. Catalano, B. Ventura, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9425–9434.
- [8] S. d'Agostino, F. Grepioni, D. Braga, B. Ventura, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2039–2045.
- [9] D. Yan, A. Delori, G. O. Lloyd, T. Friščić, G. M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 12483–12486.
- [10] A. Carletta, X. Buol, T. Leyssens, B. Champagne, J. Wouters, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 10001–10008.
- [11] G. M. Mercier, K. Robeyns, T. Leyssens, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3198–3205.
- [12] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647–678.
- [13] H. Rawat, R. Samanta, B. Bhattacharya, S. Deolka, A. Dutta, S. Dey, K. B. Raju, C. M. Reddy, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 2918–2923.
- [14] A. Carletta, F. Spinelli, S. d'Agostino, B. Ventura, M. R. Chierotti, R. Gobetto, J. Wouters, F. Grepioni, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 5317–5329.
- [15] G. Liu, J. Liu, X. Ye, L. Nie, P. Gu, X. Tao, Q. Zhang, *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 204–208.
- [16] Y. Sun, Y. Lei, H. Dong, Y. Zhen, W. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6186–6189.
- [17] A. Adak, T. Panda, A. Raveendran, K. S. Bejoymohandas, K. S. Asha, A. P. Prakasham, B. Mukhopadhyay, M. K. Panda, *ACS Omega* **2018**, *3*, 5291–5300.
- [18] I. O. Staehle, B. Rodríguez-Molina, S. I. Khan, M. A. García-Garibay, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3667–3673.
- [19] M. Sliwa, S. Létard, I. Malfant, M. Nierlich, P. G. Lacroix, T. Asahi, H. Masuhara, P. Yu, K. Nakatani, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4727–4735.
- [20] M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, R. Métivier, K. Nakatani, H. Masuhara, T. Asahi, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11959–11968.
- [21] J. Zhang, Q. Zou, H. Tian, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 378–399.
- [22] J. Quertinmont, T. Leyssens, J. Wouters, B. Champagne, *Crystals* **2018**, *8*, 125.
- [23] J. Quertinmont, A. Carletta, N. A. Tumanov, T. Leyssens, J. Wouters, B. Champagne, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 6898–6908.
- [24] E. Hadjoudis, I. M. Mavridis, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 579–588.
- [25] J. Harada, T. Fujiwara, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16216–16221.
- [26] J. Harada, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5809–5810.

- [27] K. Ogawa, Y. Kasahara, Y. Ohtani, J. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7107–7108.
- [28] A. Carletta, M. Zbačník, M. Van Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6833–6842.
- [29] C. Aakeröy, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2015**, *4*, 387–391.
- [30] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1776–1781.
- [31] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6623–6626.
- [32] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 747–753.
- [33] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6623–6626.
- [34] A. Carletta, M. Colaço, S. R. Mouchet, A. Plas, N. Tumanov, L. Fusaro, B. Champagne, S. Lanners, J. Wouters, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 10999–11007.
- [35] A. J. Cruz-Cabeza, M. Lestari, M. Lusi, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 855–863.
- [36] E. Schur, E. Nauha, M. Lusi, J. Bernstein, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 1735–1742.
- [37] M. Lusi, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3704–3712.
- [38] M. Lusi, I. J. Vitorica-Yrezabal, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 4098–4103.
- [39] R. K. Weerasekara, H. Uekusa, C. V. Hettiarachchi, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 3040–3047.
- [40] S. d'Agostino, L. Fornasari, F. Grepioni, D. Braga, F. Rossi, M. R. Chierotti, R. Gobetto, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 15059–15066.
- [41] A. Belitzky, I. Weissbuch, Y. Posner-Diskin, M. Lahav, I. Lubomirsky, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2445–2451.
- [42] C. R. Theocharis, G. R. Desiraju, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3606–3609.
- [43] M. Zbačník, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 6381–6389.
- [44] H. Sugiyama, H. Uekusa, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 2144–2151.

Pour vous faire membre de la SRC et accéder gratuitement à la revue Chimie Nouvelle :

il vous suffit de verser au compte Fortis : BE60 2100 4208 0470

la somme indiquée dans le tableau ci-dessous :

Membres résidant en Belgique et au Luxembourg

Membres effectifs : **50 euros**

- participation gratuite ou à prix réduit à toutes les activités de la SRC
- abonnement gratuit à la revue "Chimie Nouvelle"
- accès gratuit à la bibliothèque de la SRC.

Membres associés : **25 euros**

- réservé, avec les mêmes avantages que les membres effectifs, aux jeunes diplômés du deuxième cycle pendant deux ans, aux professeurs de l'enseignement secondaire et aux retraités.

Membres Juniors : Gratuit

- réservé aux étudiants de dernière année du 2^e cycle universitaire (2^e master), des Ecoles d'Ingénieurs industriels et des gradués en Chimie et Biochimie avec les mêmes avantages que les membres effectifs.

Demandeurs d'emploi : **15 euros**

- mêmes avantages que les membres effectifs + insertion gratuite dans Chimie Nouvelle d'une annonce de demande d'emploi.

Membres résidant à l'étranger

Membres effectifs : **60 euros**

Membres associés : **35 euros**