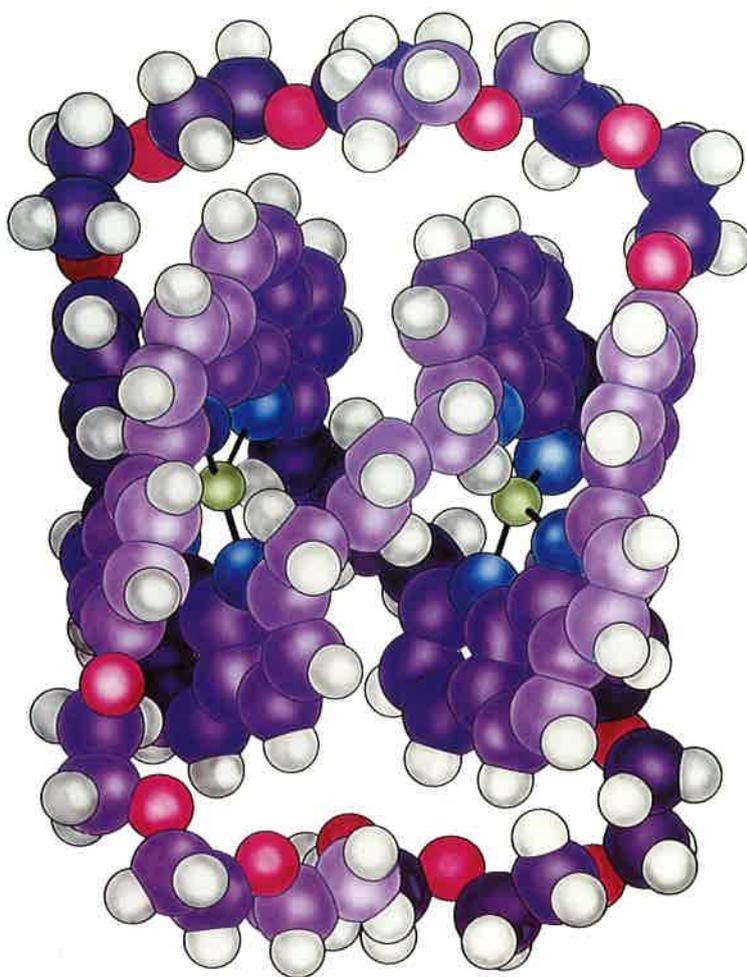


l'actualité chimique

FORMATION DES
INGÉNIEURS CHIMISTES



Structure du complexe dinucléaire de cuivre (I) d'un nœud moléculaire

(C. Dietrich-Buchecker, J.P. Sauvage, URA 422, Strasbourg)



Éditée par la Société Française de Chimie
et la Société de Chimie Industrielle

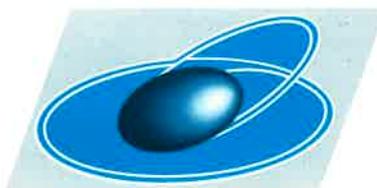


SALON INTERCHIMIE 93.



PROCESS ET ÉQUIPEMENTS : LA CHIMIE EN TÊTE.

Produits, matériels, systèmes, équipements, technologies... Ils seront tous présents au salon Interchimie 93. Mais aujourd'hui, plus que jamais, la chimie ne serait rien sans le process, sans la matière grise, sans les hommes, bref sans les idées. Et ces idées



INTERCHIMIE 93
UN MONDE D'AVANCE

seront, bien entendu, elles aussi à Villepinte du 29 mars au 2 avril.

Cette rencontre au sommet d'une profession, ce catalyseur des techniques et des tendances, ce creuset capital où se découvre la Chimie du futur, c'est Interchimie 93.

GERP

EXPOSITION INTERNATIONALE DU GÉNIE DES PROCÉDÉS
DU 29 MARS AU 2 AVRIL 1993 PARIS-NORD VILLEPINTE

- **Éditorial** 386
Jean-Baptiste Donnet

Enseignement

- L'évolution de la formation des ingénieurs dans les écoles de chimie et de génie chimique 387
Union des Industries Chimiques, Fédération Gay-Lussac
- Un témoignage : l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille 392
A. Lablache-Combier
- Universités allemandes : statistiques des cursus universitaires en chimie en 1991 395
- La filière de DEUG S4 Chimie SNV. Évaluation d'une formation universitaire 400
C. Moreau, M. Capestan, G. Bonhomme

Articles généraux

- Industrial Applications of Zeolites 405
Jean Cornier, Jean-Michel Popa, Michel Gubelmann
- Les piles thermiques au lithium 415
Gilles Crépy
- Bilan de la conférence de chimie organométallique de Riga (1991) 420
A.Z. Roubiejov, L.L. Troitskaya, M. Gruselle
- Améliorer l'image de la chimie dans le public 434
W. Fritsche

Informations

437

Livres

444

Petites annonces

448

Table des annonceurs

448

(Notre couverture : présentation du *Bulletin de la Société Chimique de France* (n° 2, 1992))

Ce numéro comporte 1 encart broché entre les pages 440 et 441 et 3 encarts jetés après 1^{re} de couverture

DIRECTEUR DE LA PUBLICATION
Jean-Baptiste Donnet

RÉDACTEUR, CHEF DES INFORMATIONS
Thérèse Chaudron

**RELATIONS EXTÉRIEURES, PROMOTION
ET PUBLICITÉ**
Gérard Perreau



Publication analysée par
Chemical Abstracts Service

MEMBRES DU COMITÉ DE RÉDACTION

Jean-Baptiste Donnet
président de la SFC

Claude Jeanmart
vice-président de la SFC

Raymond Hamelin
secrétaire général de la SFC

Gérard Perreau
secrétaire exécutif de la SFC

Jean-Claude Depezey
Paris V (enseignement)

Jean-Paul Guetté
CNAM

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)
(sécurité)

ABONNEMENTS 1993

(6 numéros)

Membres de la SFC et de la SCI
Les membres des deux sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 420 F (TTC) à cette revue.

Non-membres

France 850 F (TTC)

Europe et autres pays 1 000 F

(envoi par avion + 280 F)

Chèques au nom de la SFC, CCP 7078-60 U
Paris

En vente uniquement au siège de la SFC

Prix du numéro : 200 FF

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : (1) 43.25.20.78.

Télécopie : (1) 43.25.87.63.

ÉDITORIAL

La Société Française de Chimie, comme ses consœurs des grands pays industriels, porte une attention vigilante à la formation au sens large et nous avons eu l'occasion d'intervenir à plusieurs reprises en ce qui concerne les projets de réforme des différents niveaux d'enseignement, projets dont notre pays est coutumier sans pour autant que cessent certains errements ou que de notables réformes et progrès suivent, en général, les intentions.

La formation des ingénieurs chimistes a déjà été discutée au cours de deux colloques, l'un tenu à l'occasion du cent cinquantième anniversaire de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse, en 1972, l'autre en 1988, au même endroit, et à l'initiative de la SFC et de la SCI.

L'évolution rapide et profonde de l'industrie chimique, qui n'est certes par terminée, rend à nouveau urgente une réflexion et sans doute des décisions et changements dans le domaine de la formation des chimistes ; et pour accompagner les réflexions en cours, ouvrir un large débat et préparer des rencontres qui devront avoir lieu en 1993, nous publions dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* le document préparé conjointement par l'Union des Industries Chimiques (IUC) et la Fédération Gay Lussac (FGL) qui rassemble les directeurs des écoles de chimie et de génie chimique dépendant du ministère de l'Éducation nationale et de la Culture, et de trois écoles privées, soit au total 18 établissements.

On trouvera également dans le même numéro le rapport publié dans la livraison de novembre de *Nachrichten aus Chemie* et qui comporte de très intéressantes informations sur l'enseignement de la chimie en Allemagne*.

Enfin, le témoignage d'un directeur de l'une de nos écoles de chimie complète ces textes.

Ces documents doivent entraîner de nombreuses remarques et propositions et nous souhaitons que s'ouvre au sein de notre communauté des chimistes, un large débat auquel les colonnes de *L'Actualité Chimique* sont ouvertes. Écrivez-nous et préparons ensemble l'enseignement de la chimie des années 2000 dans notre pays où cette discipline tient depuis Lavoisier une place si importante.

J.B. Donnet
Président SFC

* Nous sommes autorisés à publier ce texte par la GDCh (Société allemande de chimie), il a été très aimablement traduit en français par notre collègue le professeur Jacques Streith que nous tenons à remercier.

L'évolution de la formation des ingénieurs dans les écoles de chimie et de génie chimique *

Dans un rapport rédigé en mai 1992 et intitulé "Pour une nouvelle politique de l'enseignement dans les écoles de chimie et de génie chimique", l'Union des Industries Chimiques (UIC) a voulu exprimer l'avis de l'industrie sur les formations supérieures d'ingénieurs chimistes et de génie chimique. Dans les perspectives de développement et parfois de survie de l'industrie chimique, la formation représente en effet un enjeu crucial non seulement pour l'avenir de la profession, mais pour celui de l'économie française dans son ensemble.

Ce rapport s'articulait autour de trois grands chapitres :

- l'offre d'ingénieurs en volumes et en profils,
- une réforme nécessaire de l'enseignement,
- des recommandations suivant quatre axes.

Diffusé dans la profession et dans les milieux de l'éducation, ce rapport a suscité chez les directeurs d'écoles, et quelquefois dans l'industrie, outre un large accord sur de nombreux points, des réactions parfois vives, dont l'origine était à la fois une différence d'analyse et d'appréciation des dispositifs d'enseignement et une interprétation divergente du sens de certaines formulations du rapport.

La Fédération Gay-Lussac (FGL) qui, rappelons-le, rassemble les écoles de chimie et de génie chimique du ministère de l'Éducation nationale et de la Culture et trois écoles privées, ainsi que l'UIC, la SFC, la SCI et le CESGICHIM, avait demandé, lors du séminaire de Cassis en février 1992, que la profession réponde à deux questions essentielles pour l'avenir de nos établissements :

- les profils d'ingénieurs,
- les flux.

Le rapport de l'UIC répond en partie à ces questions avec des conclusions qui sont proches des analyses des directeurs sur les classes préparatoires, les flux et typologies d'enseignement. Toutefois, sur certains points, il peut subsister des malentendus. Il a semblé indispensable de les dissiper et de présenter de façon claire à la fois les accords profonds et les différences d'appréciation des industriels et des directeurs d'écoles, tout cela dans une optique constructive visant à faire avancer la réflexion et mieux préparer les éventuelles décisions à prendre. Cette réflexion est facilitée par l'existence d'un organisme de concertation entre la profession et les écoles de chimie et de génie chimique, organisme qui n'existe pas dans les filières d'université ou dans les domaines de l'électronique, de la physique, etc., et a pour but essentiel l'amélioration de la qualité des formations et des établissements.

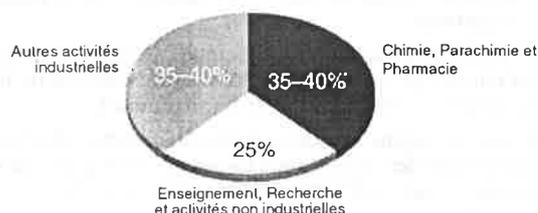
Les principales questions évoquées dans le rapport de l'UIC

1. Les flux

L'UIC constate que les besoins de l'industrie sont actuellement satisfaits en volume. Les industries chimique, parachimique et pharmaceutique recrutent aujourd'hui entre 300 et 500 ingénieurs par an. Ils sont trouvés sans problème dans les promotions actuelles des grandes écoles de chimie, de génie chimique et des formations universitaires d'ingénieurs, qui forment au total environ 1 300 ingénieurs par an.

Seulement un tiers environ des ingénieurs chimistes sont recrutés par des entreprises de la Branche

Répartition des recrutements à la sortie de l'École d'ingénieurs chimistes et de Génie Chimique



Source : Estimation UIC à partir de plusieurs enquêtes

FIGURE 1.

Il n'est pas nécessaire d'augmenter substantiellement ce nombre. Une croissance de 3 à 4 % par an du nombre d'ingénieurs formés par l'enseignement supérieur paraît raisonnable et permettra largement de faire face à l'augmentation des besoins, compte tenu de la forte augmentation en qualité et en quantité des techniciens recrutés ces dernières années (au niveau BTS, DUT, etc.). En effet, un certain nombre d'entre eux méritent une formation complémentaire et une évolution de carrière les conduisant au niveau d'ingénieur.

* Texte publié conjointement par l'UIC et par la Fédération Gay-Lussac.

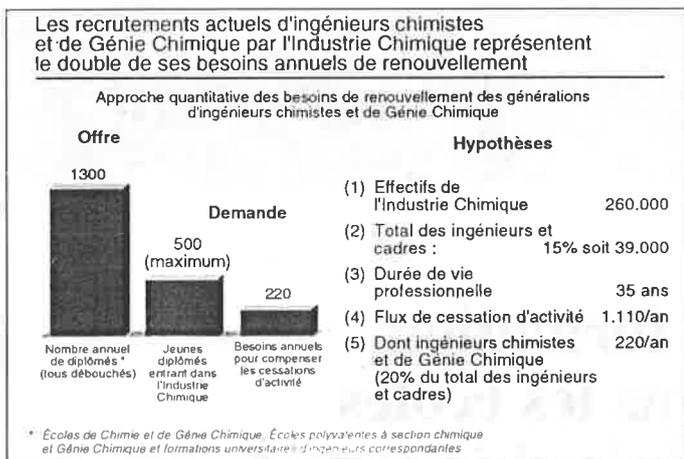


FIGURE 2.

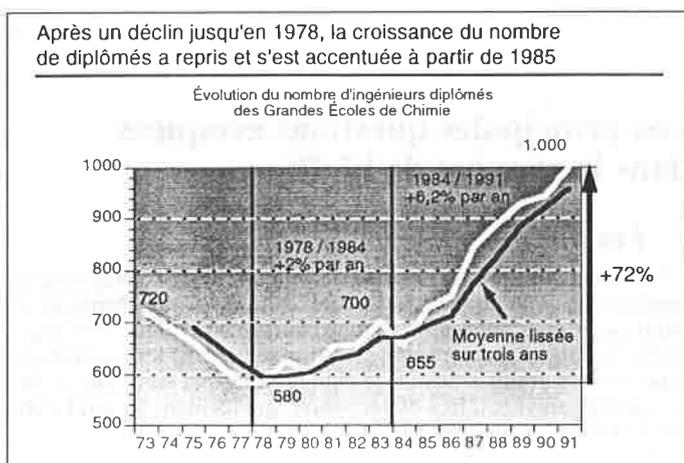


FIGURE 3.

L'UIC estime que l'écart entre ce niveau de recrutement des années récentes (avant 92, année où l'on constate une forte baisse en raison de la conjoncture économique catastrophique) et celui qui résulterait du simple renouvellement démographique des effectifs actuels supposés répartis selon une pyramide des âges régulière, niveau de 220/an qui apparaît sur la figure 2 compense largement :

- les besoins liés à l'augmentation générale des cadres techniques telle qu'elle est prévue dans les études prospectives de la période récente (études BIPE ou CNGE par exemple),
- ceux liés à l'augmentation qui devrait résulter du déséquilibre de la pyramide des âges dans l'industrie chimique, conduisant à des pics de cessation d'activité entre 1995 et 2005.

L'UIC a plutôt tendance à penser que le niveau de 500 ingénieurs débutants recrutés par an dans l'industrie chimique que nous avons connu dans les années 89 et 90 est élevé et qu'il ne sera pas facile à retrouver.

La Fédération Gay-Lussac estime que ces prévisions sont peut-être un peu pessimistes et soulignant :

1. qu'à peine 40 % des diplômés des écoles - c'est d'ailleurs bien ce que dit la figure 1 (cf. annexe 2 du rapport) - vont dans les industries rattachées à l'UIC,
2. que des créneaux à fort développement à venir (protection de l'environnement, traitement des effluents et des déchets, mise au point de technologies propres, etc.) nécessiteront l'embauche de nouveaux cadres chimistes ou spécialistes du génie des procédés,
3. que l'enseignement et la recherche vont connaître une pénurie de cadres très forte entre 1994 et 2004,

considère que des flux nationaux de l'ordre de 1 200 pour l'ensemble des débouchés sont aujourd'hui convenables.

Il y a donc globalement accord à quelques nuances près sur les flux et surtout sur une maîtrise concertée en rappelant que le temps de réponse des écoles est inévitablement de 3 ans, période durant laquelle la conjoncture peut se retourner comme on l'a vu récemment. Confrontés aux demandes pressantes 87/89 du gouvernement, les écoles ont augmenté leurs effectifs, cette croissance de diplômés se retrouvant trois ans après face à une forte baisse de la demande que nous espérons tous conjoncturelle.

2. Une offre non adaptée en profils

Le rapport de l'UIC définit les profils d'ingénieurs dont l'industrie chimique estime avoir besoin pour ses différents métiers (tout au moins ceux qui font appel à la chimie et au génie chimique) :

- Les **ingénieurs scientifiques généralistes**, destinés à des tâches mettant en jeu plusieurs domaines de compétence ou tournées vers l'évolution à moyen terme ou débouchant sur des fonctions stratégiques.
- Les **ingénieurs industriels ou d'assistance technique**, exerçant des fonctions de management local, prenant des décisions techniques à court terme, ce qui nécessite la parfaite maîtrise d'une technologie, aussi bien dans ses fondements scientifiques que dans sa mise en œuvre concrète.
- Les **ingénieurs de recherches**, destinés, au moins pour une partie de leur carrière, à des fonctions dans la recherche et le développement.
- Les **ingénieurs issus de la formation permanente**.

Il s'agit là de profils de carrière, même si bien entendu ils ne sont pas sans conséquences sur la formation dont devraient avoir bénéficié ceux qui répondront à ces profils. Ils sont très proches de ceux définis dans le récent rapport du CADAS (Académie des Sciences).

Dans son rapport, l'UIC a donné quelques indications sur les proportions de ces profils telles qu'elles sont souhaitées par des entreprises de tailles diverses :

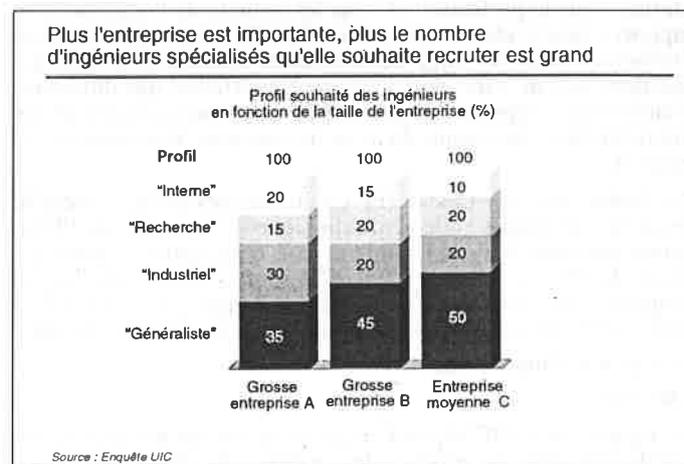


FIGURE 4.

L'UIC tient à préciser que, dans l'esprit des rédacteurs du rapport, outre qu'aucune carrière n'est jamais figée, il n'y a pas de hiérarchie entre ces profils, tous indispensables au bon fonctionnement des entreprises, et qui peuvent tous conduire à d'importantes responsabilités y compris d'ordre hiérarchique. C'est aux entreprises qu'il appartient de les valoriser, en particulier en ce qui concerne le profil industriel dont elles estiment manquer.

En effet, le rapport indique qu'en ce qui concerne les profils d'ingénieurs de recherche et d'ingénieurs généralistes, et sous réserve de diverses améliorations, les écoles de chimie et de génie chimique sont bien adaptées, même si encore trop souvent c'est le hasard des concours et non la motivation pour la chimie

qui conduit les élèves à rentrer dans ces écoles. La situation est toutefois en nette voie d'amélioration, grâce aux efforts de tous et en particulier des directeurs d'écoles.

Par contre, il existe peu d'écoles conduisant directement au profil d'ingénieur industriel, le rapport regrettant qu'un certain nombre d'entre elles ne se soient pas plus intéressées à ce profil. Les professionnels estiment pourtant que les écoles de chimie sont les mieux placées pour satisfaire ce besoin, beaucoup mieux que les IUP dont les études sont trop courtes et les moyens insuffisants.

La précision, donnée par l'UIC, que les profils proposés étaient principalement des profils de carrière est importante, car, pour les directeurs d'écoles, le rapport restait ambigu sur ce point. Une difficulté supplémentaire apparaît dans le cas particulier des ingénieurs chimistes, dont les spécificités de la formation ne sont pas couvertes théoriquement par les écoles généralistes (X, centrale...), écoles qui fournissent à l'industrie chimique, elles aussi, de forts contingents. Faire coïncider ces profils de carrière à des profils de formation n'est pas en pédagogie une mince affaire car on ne peut pas, dès 23 ans, par une formation adaptée, figer une carrière de chercheur, de producteur, de manager... Tous les ingénieurs qui ont fait carrière savent que l'on change de "métier" au moins 3 à 4 fois dans la vie et que l'essentiel est souvent de disposer de bases solides de connaissances et de méthodes de travail qui permettent de s'adapter et de progresser.

La discussion sur les deux grands profils de carrière proposés dans le rapport de l'UIC :

- les ingénieurs généralistes scientifiques et les ingénieurs de recherches s'appuyant sur une formation de base conceptuelle et théorique,

- les ingénieurs industriels et de formation continue s'appuyant sur un savoir-faire technologique,

avait déjà été évoquée lors du colloque sur la formation organisé à Mulhouse par la SFC en novembre 1988 et lors de la réunion de novembre 1991 sous l'égide de la Fédération Gay-Lussac avec 50 DRH de l'industrie. Les conclusions sur ces besoins avaient été quasiment les mêmes, à trois ans d'intervalle :

- une formation généraliste en chimie assortie de spécialisations légères, inférieures à 200 h de cursus,

- une proportion d'environ 30 % d'ingénieurs docteurs plus spécialisés en recherche et développement.

Les directeurs d'écoles pensent qu'il reste vrai que des spécialités plus technologiques ou techniques tournant très grossièrement autour du concept "ingénieur de process" ou "ingénieur système" devraient être mieux couvertes à l'intérieur de notre dispositif éducatif. Il est juste aussi de dire, comme le souligne le rapport de l'UIC, qu'il faut que les industries offrent effectivement des carrières motivantes correspondant à ce concept. Les directeurs d'écoles l'ont dit lors de colloques où on faisait le reproche à nos jeunes diplômés de se détourner des carrières de production, en soulignant la responsabilité des managers des grands groupes, qui ont depuis heureusement reconnu cette nécessité. La non valorisation des carrières de production était un problème de management intérieur des groupes et non de formation.

Les recommandations de l'UIC sur l'insuffisance de formation en chimie dans les écoles de génie chimique et à l'inverse sur le manque de connaissances en génie chimique dans les écoles de chimie semblent montrer que, malgré une évolution forte dans ce sens au cours des dernières années, celle-ci n'est pas encore perçue favorablement. Il n'en reste pas moins vrai que, sur ces points, les écoles sont nettement différenciées et qu'en formant des spécialistes on fait des choix incontournables dans les programmes.

L'UIC préconise également les initiations à la gestion de production, la sécurité chimique, l'analyse, la chimie physique appliquée aux technologies. Les formations complémentaires : qualité, relations humaines, communication... sont aussi citées. Les directeurs d'écoles sont globalement d'accord avec ces propositions, nombre de ces domaines figurent déjà dans les formations et sont traités parfois largement dans les programmes et horaires.

Une critique apparaissant dans le rapport de l'UIC, et sur laquelle les directeurs d'écoles ne sont pas d'accord, est celle qui porte sur l'insuffisance de l'ouverture internationale de leurs établissements : on semble ignorer les efforts et les réalisations de toutes les écoles, notamment celles de Lille, Lyon, Montpellier, Mulhouse dans les programmes d'échanges ; on semble oublier que la seule école d'ingénieurs internationale et trilingue est une école de chimie (Strasbourg) et que le président de la Commission des relations internationales de la CDEFI (organisme qui rassemble les directeurs de toutes les écoles d'ingénieurs) est un directeur d'école de chimie (Clermont-Ferrand).

Reste l'idée de pouvoir proposer, dans certaines écoles, lors de la 3^e année (ou après le 3^e semestre), des enseignements plus ciblés dans des créneaux reconnus nationalement ou internationalement, soutenus par une recherche conséquente. Ce sont des atouts que les écoles sont décidées à partager et à mieux utiliser en réseau, en *faisant savoir ce qu'elles savent faire*, en proposant les échanges d'étudiants dans des accords bilatéraux nationaux et internationaux bien identifiés. Le renforcement du réseau "Gay-Lussac" et les possibilités d'échanges sont à l'ordre du jour du prochain séminaire de février de la Fédération.

3. Une réforme en profondeur de l'enseignement

Sur ce chapitre, l'UIC précise tout d'abord que les diplômes récemment mis en place par l'Éducation nationale (IUP), et qui visent essentiellement à former plus rapidement davantage d'ingénieurs, ne répondent pas aux besoins de la profession. C'est à l'intérieur du dispositif actuel qu'elle préconise de chercher la solution aux deux types de problèmes qui la préoccupent :

- l'absence de valorisation de la "filrière chimie" vis-à-vis des éléments de valeur désirant devenir ingénieurs,

- les insuffisances du système de formation actuel des ingénieurs chimistes et de génie chimique.

A ses yeux il est nécessaire que la filière chimie puisse s'appuyer sur un certain nombre (la mention "de l'ordre de cinq" indiquée en renvoi dans le rapport est purement indicative) de "pôles" d'enseignement et de recherche pluridisciplinaires plus importants et plus visibles tant sur le plan national qu'au plan international, qui attireraient plus d'éléments à haut potentiel dont les meilleurs auraient davantage vocation qu'actuellement à accéder aux postes de tout premier plan de l'industrie, et se substitueraient pour partie à des ingénieurs issus d'écoles non chimiques.

Les autres écoles, dont la profession n'envisage pas un instant qu'elles disparaissent (mais souhaite, par contre, qu'elles développent des liens étroits avec les pôles), auraient un rôle important tant au plan régional que national, et pourraient en particulier développer en dernière année, comme c'est déjà le cas pour certaines d'entre elles, des spécialités fortes susceptibles de leur donner un grand renom dans des domaines précis. Il faut, à cet égard, absolument éviter que, dans les écoles, et notamment en raison d'effets de mode, tout le monde fasse à peu près la même chose partout (ce qui n'est déjà plus le cas actuellement).

Ces propositions sur l'enseignement des écoles s'accompagnent, dans ce rapport de l'UIC, de préconisations claires sur l'évolution des cycles préparatoires à l'entrée dans les écoles, et notamment sur la mise en place d'une filière à véritable contenu expérimental dans les classes préparatoires aux grandes écoles et de classes préparatoires intégrées.

Certains des aspects qui viennent d'être évoqués ont suscité des réactions de la part des directeurs d'écoles. Ceci paraît tout à fait normal, et devrait contribuer à faire avancer la réflexion pour mieux préparer les décisions à prendre, à l'exclusion de toute polémique, qui apparaîtrait d'ailleurs paradoxale.

En effet, l'UIC prend un certain nombre de positions claires et courageuses que n'ont pas pris d'autres secteurs (sur les classes préparatoires, sur les IUP) et de larges accords sont obtenus sur de nombreux points. Sensibilisés par les attaques dont les écoles d'ingénieurs avaient récemment fait l'objet, les directeurs constataient avec plaisir que l'UIC les soutenait sur certains points mais

paraissait revenir sur une idée de 1975-1977, que d'aucuns avaient déjà connue, et que l'expérience 80/88 avait démenti : celle que seuls devaient subsister 5 écoles, ce qui scellait la disparition à terme de toutes les autres. Sur ce point, les assurances de l'UIC font disparaître une partie des craintes des écoles, issues, sans doute, d'une lecture trop rapide du rapport, mais justifient la présentation des positions des deux organisations - UIC et FGL - dans cette note rédigée en commun.

Les points sur lesquels l'UIC et la FGL sont d'accord et qui sont les plus importants :

- la valorisation de la filière chimie auprès de jeunes candidats. L'UIC, la SCI, la SFC et les écoles marchent la main dans la main pour l'organisation de conférences dans les lycées, des forums et des olympiades de la chimie,
- la réforme des CPGE avec la mise en place d'une filière physiologie-chimie expérimentale ainsi que celle d'une voie parallèle intégrée (nous y travaillons ensemble),
- la réaffirmation de la nécessité, quels que soient les profils recherchés, d'une formation longue et la non-adoption d'une filière dévalorisée à Bac + 4 de type IUP,
- la coordination nécessaire et impérative entre écoles, l'organisation en réseau et l'objectif de renforcement de la Fédération Gay-Lussac,
- la pénurie d'enseignants (... et de bons), problème majeur de notre prochaine décennie.

En ce qui concerne les arguments de taille et masse critiques pour 3 à 5 grands pôles nationaux, qui ont déjà fait l'objet d'études et de communications de la part de la Fédération Gay-Lussac, celle-ci redit que :

- les économies d'échelles restent marginales,
- l'important pour la qualité reste le taux d'encadrement,
- les établissements restent à dimension humaine,
- les formations en chimie ont l'avantage d'être bien réparties sur le territoire,
- enfin, les rattachements à d'importantes universités scientifiques permettent d'atteindre les tailles critiques et la rentabilisation du matériel mi-lourd.

Les écoles sont favorables à des rapprochements locaux quand les synergies sont réellement positives, et à la constitution de pôles régionaux multidisciplinaires. Certaines écoles (et pas seulement à Lyon), l'ont déjà fait.

Mais les directeurs attirent l'attention de l'industrie sur les dangers d'un dispositif à deux ensembles, prévoyant quelques écoles privilégiées à dominante "conceptuelle", les autres étant plus technologiques, dans le cadre d'un système universitaire français qui s'accommode mal de deux évidences :

- l'enseignement technique et l'enseignement humaniste ou conceptuel ont des noblesses équivalentes (alors que la culture française considère l'enseignement technique comme un enseignement de seconde zone),
- il est néfaste de distinguer une formation élitiste et conceptuelle à la recherche et une autre formation, hiérarchiquement plus faible, technologique, à la production.

Comme c'est le cas dans la conception humboldtienne de l'université allemande (qui a fait ses preuves), il est important que l'ingénieur de fabrication ait eu un contact avec la recherche et puisse en comprendre les structures de pensée, et il est tout aussi important qu'un ingénieur de conception ou de recherche et développement ait en tête les contraintes et les règles économiques de la production et du management. L'UIC souscrit volontiers à cette affirmation.

Faire de la réputation internationale une question de taille, n'est évidemment pas ni pour la FGL, ni pour l'UIC un critère absolu, les contre-exemples étant multiples.

Les écoles de chimie et de génie chimique sont comparables à de grosses UFR d'université. Elles entretiennent des collaborations fortes avec les centres de recherches du CNRS ou universitaires

et disposent d'infrastructures comparables à celles d'un institut universitaire étranger. Elles participent efficacement aux activités de transferts technologiques des divers organismes implantés dans les régions, avec lesquels elles ont parfois des liens structurels. Il ne semble pas que la situation en Allemagne soit fondamentalement différente.

Comme le recommande l'UIC, les écoles de la FGL sont d'accord pour mieux coordonner leurs spécialités et options de 3^e année, sans pour autant aboutir à des écoles trop spécialisées dans un secteur industriel étroit et par conséquent trop sensibles à des crises dans ce secteur. L'UIC souligne, toutefois, que les spécialités évoquées dans le rapport sont essentiellement transversales.

Les directeurs soulignent, aussi, que c'est la présence d'enseignants chercheurs et d'équipes dynamiques et reconnues qui induit un centre de recherche fort (génie chimique, matériaux, membranes, pharmacochimie...) qui peut créer à son tour une spécificité optionnelle en 3^e année en s'appuyant sur un fort potentiel de recherche. C'est ainsi que les grands pôles de génie chimique de Nancy et de Toulouse ne se sont confortés que sur plusieurs décennies.

4. Conclusions et recommandations sur quatre axes

Le rapport de l'UIC s'achève sur des recommandations selon quatre axes :

- **La maîtrise des flux.** Pas d'augmentation rapide du nombre d'étudiants dans les écoles, pas de nouvelles créations de formations d'ingénieurs en chimie ou génie chimique sans concertation nationale avec la profession, pas d'UIP dans ces spécialités.
- **L'adaptation du recrutement,** avec une rénovation de classes préparatoires généralistes (création d'une filière à contenu expérimental et programme de mathématiques adapté aux besoins) et des concours (simplification, introduction de correctifs dont entretiens, etc.), ainsi que mise en place, après une phase de rodage, de classes préparatoires intégrées.
- **La différenciation de la politique d'enseignement,** avec le développement de quelques pôles de formation et de recherche pluridisciplinaires forts et une orientation prioritaire des autres écoles vers la formation d'ingénieurs à profil industriel et vers une spécialisation en 3^e année dans certains domaines, avec un renforcement de l'enseignement de la technologie et du génie chimique et une bonne intégration tant au plan régional que dans un réseau "Chimie" national.
- **La résolution du problème de la pénurie d'enseignants,** en utilisant mieux toutes les compétences et en particulier les ressources du monde industriel.

L'UIC et la FGL sont bien en accord sur trois de ces axes et travaillent et continueront à travailler ensemble mieux encore dans ces domaines :

- la maîtrise des flux,
- l'amélioration du recrutement,
- attirer et mieux former des enseignants en chimie et génie chimique.

La FGL attire l'attention sur les dangers inévitables qu'il y aurait à décréter une différenciation hiérarchique entre 5 pôles et les autres écoles. En fait, les directeurs d'écoles unis dans la FGL acceptent et vivent la concurrence entre écoles depuis des années. Les hiérarchies s'instaurent, évoluent, vivent, ... Les entreprises continueront à faire leur choix, mais pensent qu'il faut mieux y réfléchir, leurs ressources, comme celles de l'État, n'étant pas illimitées.

Par contre, les directeurs d'écoles œuvrent dans le sens proposé par l'UIC lorsqu'ils insistent sur la nécessité de mieux travailler en réseau, de muscler leurs collaborations et de rechercher des regroupements locaux. La demande, parfois formulée aux écoles par de hauts responsables d'entreprises, d'améliorer leur productivité et de se restructurer comme l'a fait l'industrie chimique depuis plus de 10 ans est un argument que les directeurs enten-

dent bien en rappelant cependant que, en huit ans d'évolution, les écoles forment près du double d'ingénieurs avec des effectifs enseignants qui ont quasi stagné.

Ce qui frappe souvent les anciens élèves, revenant dans certaines écoles, c'est l'évolution sur le fond et sur la forme des établissements. Et, d'ailleurs, si dans au moins cinq régions, l'État et les collectivités vont agrandir, rebâtir, rénover les écoles de chimie (et sans demander de financement direct à l'industrie), c'est parce que localement elles constituent des noyaux dynamiques, rassembleurs, imaginatifs, élargissant leur compétence.

Les difficultés économiques actuelles ne doivent pas conduire au pessimisme et au repli des formations. La chimie est un atout

pour l'Europe et ses perspectives à moyen et long terme sont bonnes. L'avenir de nos entreprises passe par la formation.

Qu'attendent les directeurs de la profession ? Des informations claires sur leurs besoins, des idées de diversifications, des conseils d'ouverture, de liaison et de synchronisation en réseau. Des encouragements et, si possible, pas seulement moraux pour des initiatives qu'ils jugent positives. De la même façon, les professionnels attendent du système éducatif qu'il soit attentif aux besoins qu'ils expriment, même s'ils le font dans des schémas de pensée qui ne sont pas ceux des professionnels de l'éducation qu'ils ne prétendent pas être. De la discussion et d'initiatives communes naîtront des adaptations progressives, qui iront dans le bon sens.



NEUE SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Postfach 313, CH-4010 Basel

HELVETICA CHIMICA ACTA

Subscription

Vol. 76, 1993

sFr. 600.- + postage

41.- Europe

sFr. 600.- + postage

78.- Oversea

Still available

Reprinted editions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 26 out of print (1943)

Vol. 28 out of print (1945)

Original editions

Vols 29-75 (1946-1992)

Please request our
price list

Un témoignage : l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille *

A. Lablache-
Combier

Position du problème

Quand on pose la question : Comment former le mieux les ingénieurs destinés à l'industrie chimique, on se trouve devant un problème qui a beaucoup de variables et quelques impondérables. Il n'y a pas de réponse simple, ni même unique à cette question, car :

- l'industrie chimique n'est pas une,
- les métiers offerts par les industries chimiques aux ingénieurs chimistes sont très divers,
- un ingénieur donné fait le plus souvent plusieurs métiers au cours de sa carrière.

Avant d'aller plus avant, je voudrais rappeler que sur 100 cadres embauchés par les industries chimiques en France, moins d'une cinquantaine sont chimistes ou génie-chimistes. Dans mon exposé, ce sont les seuls que je prendrai en compte.

Tout directeur d'une école de chimie se demande en permanence quelle formation il doit donner à ses élèves pour qu'ils aient le maximum de chance de trouver un emploi, pour qu'ils s'y épanouissent, pour qu'ils donnent pleine satisfaction à leurs employeurs et pour qu'ils puissent suivre l'évolution des sciences et des techniques, c'est-à-dire pour qu'ils puissent rester opérationnels pendant 40 ans.

Les réponses qu'il obtient, en s'adressant aux employeurs potentiels de ses élèves, sont, comme je l'ai dit, non seulement variées, mais même en opposition les unes par rapport aux autres. Le spectre va des directeurs de recherche qui veulent embaucher des personnes souvent docteurs ayant essentiellement des connaissances approfondies en chimie, je dirai même dans l'une des sous-disciplines de la chimie, à des directeurs de ressources humaines qui cherchent des chimistes certes, mais aussi des personnes connaissant le droit du travail, capables de faire une compatibilité analytique, d'être des animateurs d'agents commerciaux, capables d'appréhender les problèmes de sécurité, d'environnement...

Un autre facteur complique la réflexion et il est loin d'être négligeable. Près d'un jeune ingénieur chimiste sur deux n'est pas embauché par une industrie chimique au sens stricte (UIC) de ce terme.

De ce fait, la formation délivrée par les écoles de chimie est hybride, mais la part de la chimie et du génie chimique reste très largement majoritaire. Elle est, je crois, plus importante que celle de la mécanique dans les écoles de mécanique, de l'électricité dans celles d'électricité et ceci pour une raison très simple, la chimie ne s'invente pas, elle s'apprend. Elle ne se déduit pas (uniquement) d'équations mathématiques, mais, science expérimentale, elle exige de la pratique pour la savoir. Même les employeurs qui destinent les ingénieurs chimistes à des métiers du type marketing attendent d'eux qu'ils connaissent (de) la chimie.

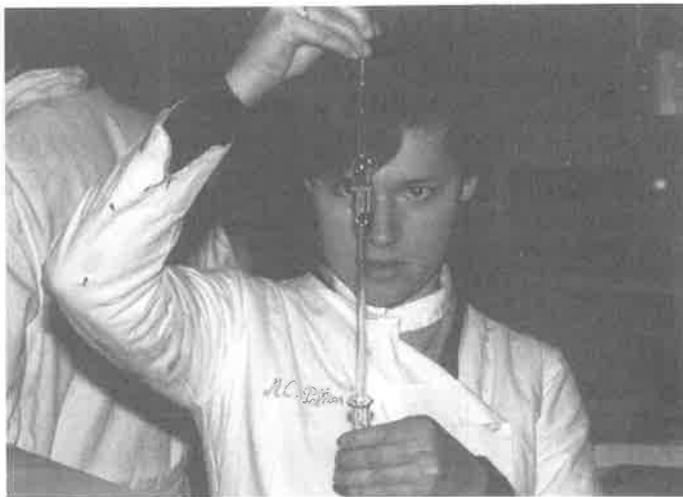
Comparaison avec les pays européens

Avant de parler de façon plus concrète du cas de l'école que je connais le mieux, je voudrais faire une comparaison entre la France et les grands pays industriels, surtout européens et en particulier l'Allemagne et la Suisse.

Ce que l'on entend en RFA, USA par ingénieur chimiste est très différent de ce que l'on entend en France par ce terme. Le mot ingénieur n'a pas le même sens en France et dans ces pays. En France, ingénieur est synonyme de cadre à vocation technique et ce quel que soit le domaine. En RFA, GB..., dans le domaine de la chimie, seuls les gens du génie chimique sont des "engineers". Nous, chimistes, sommes des "scientists". Dans ces pays, on ne demandera que rarement à un "scientist" de faire le métier d'un "engineer", voire d'un commercial, et vice versa.

En Allemagne, la formation d'un cadre pour l'industrie chimique se fait en université en 8 - 10 ans, la quasi-totalité des étudiants préparent un doctorat. Le Diplomchemiker n'est qu'un diplôme intermédiaire. Le doctorat est le diplôme final. En Allemagne, en Suisse, les docteurs en chimie connaissent bien la chimie, mais n'ont pas reçu ou très peu reçu de formation en sciences "non dures" (économie, gestion, communication, langues). Les Allemands savent coopérer avec des personnes ayant des spécialités connexes des leurs.

En France, on demande aux écoles d'ingénieurs de donner à leurs jeunes ingénieurs une culture polyvalente où la part des sciences non dures est importante. Ceci est d'autant plus vrai que l'école est plus prestigieuse. Le spectre des connaissances d'un individu donné est, en France, beaucoup plus large qu'en Allemagne. Quand on juxtapose des Allemands ayant chacun des connaissances approfondies dans un domaine donné, on couvre



École Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), BP 108, 59652 Villeneuve-d'Ascq Cedex.

* Communication présentée au colloque "Chimie, des métiers, une culture, une passion", qui s'est déroulé le 27 novembre 1991 à l'ENS Chimie de Paris (organisé par le Centre de Recherche sur la Culture Technique, l'ENS Chimie de Paris, le Club d'Histoire de la Chimie et la Société Française de Chimie).

une aire de connaissances beaucoup plus élevée que celle que l'on obtient quand on met ensemble des Français de culture plus généraliste dont aucun ne domine réellement un sujet.

Ce sont deux conceptions culturelles très différentes. Je vous laisse juge de savoir quelle est la plus efficace.

Les réponses données par l'ENS de chimie de Lille

Je voudrais vous exposer maintenant, brièvement comment nous essayons à Lille, de former le mieux possible nos élèves, *compte tenu* :

- 1) du niveau qu'ont, en chimie, nos élèves quand ils intègrent notre école : il est faible,
- 2) des souhaits des industriels français qui embauchent nos élèves,
- 3) du contexte européen qui s'imposera de plus en plus aux jeunes cadres de notre pays.

Sous l'impulsion de son président de conseil d'administration de l'époque, M. Loison, alors directeur général de CdF Chimie, le programme de l'enseignement à l'ENS Chimie de Lille a été totalement repensé à la fin des années 1970. A mon arrivée à la direction de cette école, en janvier 1979, j'ai eu à traduire dans les faits le canevas élaboré par le conseil d'administration de l'école.

A la mission qui m'a été confiée initialement : *former des chimistes ayant de solides notions de génie chimique*, j'ai, avec l'accord de mon conseil d'administration et après discussions avec les industriels concernés, ajouté au projet initial deux volets :

- métallurgie (plus que chimie du solide),
- ouverture sur l'Allemagne et les pays de langue anglaise.

Pourquoi ces choix, pourquoi donner à l'ingénieur ENSCL ce profil ? D'abord pour ne pas faire rigoureusement la même chose que les autres écoles de chimie.

Chimie, génie chimique

On constatait fin 1970, et on constate toujours d'ailleurs, qu'il y a en France un manque d'ingénieurs en génie chimique (GC). D'autre part, les ingénieurs GC formés dans certaines écoles généralistes (ECP, EC Lille..., je n'oserai pas parler de l'ENSIC) n'ont que des connaissances superficielles en chimie, or quelquefois il est utile de savoir que quand on chauffe du sucre cela donne du caramel ou que le lait déborde quand il bout.

Métallurgie

Il y a quelques dizaines d'années, certaines écoles de chimie (Paris, Strasbourg, Lille) ont formé de nombreux métallurgistes. Cette industrie recherchant de moins en moins de chimistes, ces écoles ont, au fil des ans, diminué plus ou moins fortement les enseignements délivrés en métallurgie.

Au début des années 80, nous avons fait le pari, pari audacieux pour l'époque - la métallurgie française étant en complète déconfiture - de redonner à tous nos élèves une solide formation en métallurgie. Nous avons également recréé un laboratoire de métallurgie. Je crois pouvoir dire, aujourd'hui, que ce laboratoire est opérationnel et qu'un nombre non négligeable de nos élèves sont embauchés dans l'industrie métallurgique, métaux ferreux ou non ferreux, et y sont appréciés.

Ouverture sur l'Allemagne et l'Angleterre

S'il est clair qu'un jeune cadre (d'ailleurs quel que soit son domaine) n'est pas embauché s'il ne se débrouille pas en anglais, la connaissance de l'allemand paraît moins indispensable. Là aussi nous avons voulu nous démarquer des autres écoles de chimie en espérant que l'industrie chimique et parachimique européenne donnerait un plus à de jeunes chimistes français ayant des notions correctes en allemand. Pour arriver à ce que nos élèves

puissent tenir des conversations en anglais et en allemand, nous avons, dès 1979, pris les grands moyens.

Chaque élève pendant son séjour à l'école fait de l'anglais et de l'allemand - à haute dose. L'enseignement de ces langues correspondant à 10 % du temps (2 semaines bloquées par an plus, par semaine, 2 h d'anglais et 2 h d'allemand) et à 20 % des points. Quand on sait qu'il faut 12/20 pour passer en année supérieure (pas de note inférieure à 7), on peut mesurer l'intérêt qu'il y a pour les élèves de travailler ces 2 langues.

Avec le recul, je constate que, dans 80 %-90 % des cas, nous avons réussi à donner à nos élèves des connaissances suffisantes pour dialoguer en anglais et en allemand. Ceci est en grande partie due à la qualité de nos 4 enseignants (3 certifiés - 1 maître de conférences). Puis progressivement, à partir de 1982, nous avons changé de registre, en donnant à ceux de nos élèves qui le désirent (qui ont des bonnes connaissances en anglais, ou allemand) la possibilité de passer la totalité de leur 3^e année à l'étranger.

Cette année scolaire 1991-1992, 39 sur 79 de nos élèves sont dans une université de Grande-Bretagne (23 dans 4 universités), d'Irlande (2 dans 1 université), des États-Unis (2 dans 1 université), de RFA (12 dans 5 universités). Ils reçoivent notre diplôme au vu des notes obtenues à l'étranger. Réciproquement nous recevons, pour des périodes de 3 mois - 1 an, des étudiants de nos universités partenaires. Ils sont seulement 7 cette année, mais le nombre va croissant car des cursus spécifiques ont été mis sur pied par nos partenaires étrangers. Ils impliquent un séjour des élèves qui le suivent d'un an à Lille. Ils montent rapidement en puissance.

Quel est l'intérêt pour nos élèves de passer un an à l'étranger ?

Linguistique certes.

Culturel au sens de comprendre la mentalité d'un peuple, mais aussi culturel du point de vue de la formation de l'individu. Les méthodes pédagogiques sont différentes. La part laissée à l'initiative personnelle est dans les pays de langue anglaise ou allemande très supérieure à ce qu'elle est en France.

De plus, à l'étranger, nos élèves doivent se prendre réellement en main. Papa et maman ne sont pas sur place ou à 2 heures de train, les enseignants sont moins corvéables que leurs collègues français. Le poussin doit sortir de sa coquille.

Je constate que, à leur retour, nos élèves partis à l'étranger sont nettement plus mûrs que ceux qui sont restés en France. Ils le sont d'ailleurs d'autant plus qu'ils ont eu à faire face à des difficultés tant matérielles que scientifiques et qu'ils sont arrivés à les surmonter.

Ce que font nos élèves à l'étranger diffère beaucoup d'un pays à l'autre et même d'une université à l'autre. Dans les pays de langue anglaise, ils préparent en 12-15 mois un mastère, c'est-à-dire qu'ils approfondissent un sujet donné en génie chimique, matériaux, chimie (organique, inorganique, théorique...) et qu'ils s'initient à la recherche. En Allemagne, ils suivent le cursus des étudiants dont le niveau se situe entre le Vordiplom et le début de la préparation du Diplom Arbeit. Ceci signifie qu'ils suivent à la fois des enseignements théoriques et des enseignements pratiques. La part de travail en laboratoire est en Allemagne nettement supérieure à ce qu'elle est en France.

Quels que soit le ou les sujets choisis par nos élèves, nous leur demandons de bien faire ce qu'ils font et d'aller au fond des choses.

Rassurez-vous, ceux de nos élèves qui restent à Lille (la moitié de la promotion pour l'instant) ne perdent pas leur temps. Le cursus scolaire de l'école étant conçu pour durer 3 ans, leur formation scientifique stricto sensu peut même être considérée comme meilleure que celle de ceux qui partent à l'étranger.

Au cours de leur scolarité, nos élèves comme ceux des autres écoles de chimie, ont également des enseignements théoriques et pratiques en sciences économiques, gestion... Mais la part dévolue aux sciences "non dures" est relativement faible par rapport

à ce qu'elle est dans les écoles "généralistes" puisque nous voulons qu'ils aient avant tout de solides connaissances en génie chimique et en chimie (et à Lille en langues).

C'est un choix qui s'impose lorsque l'on considère comment sont formés les chimistes anglais, allemands..., mais un choix quelquefois contesté par certains employeurs potentiels. A cette constatation, nous répondons que 3 ans de formation, c'est peu, surtout compte tenu du très faible niveau qu'ont en chimie beaucoup de nos élèves quand ils intègrent une école de chimie et que ceux qui sont fanatiques de marketing, gestion peuvent faire un mastère dans une école de gestion ou de commerce une fois leur diplôme obtenu.

Intérêt du doctorat

Faute de temps, je ne parlerai que peu du doctorat, qui me paraît être à la fois un complément de formation très utile, les étudiants devant réaliser par eux-mêmes et non plus reproduire - et une façon très agréable de passer de l'état d'étudiant à celui d'ingénieur -, en mûrissant et en développant sa personnalité.

Ceci est valable à mon sens même pour ceux qui ne se destinent pas à faire une carrière en recherche. Le doctorat est le diplôme de référence international, le diplôme d'ingénieur n'étant qu'une caractéristique du système français d'éducation.

Conclusion

La formation délivrée par les écoles de chimie est, comme je le disais en préambule, hybride. Elle n'est pas parfaite, nous le savons. Nous essayons sans cesse de l'améliorer :

• Au niveau du recrutement

- Les écoles de chimie ont été partie prenante des groupes de travail qui ont présenté des projets de réforme des classes préparatoires. Cette réforme qui a pour but de créer des classes préparatoires d'un nouveau type où la partie pratique sera accrue par rapport aux classes préparatoires classiques devrait intervenir à la rentrée 1995, c'est-à-dire au moment où les élèves qui sont entrés en seconde avec le nouveau cursus scolaire (septembre 1992) arriveront en mathématiques supérieures.

Les ENSI de chimie de Lille et de Rennes vont mettre en place à la rentrée 1993 un cycle préparatoire intégré (50 élèves par an par site) sur le modèle de ce qui se fait dans les INSA et à l'Université Technologique de Compiègne. L'ensemble des écoles de chimie s'engage à accueillir sans concours en 1^{re} année du cycle ingénieur tous les étudiants qui auront satisfait aux conditions de

réussite que nous fixerons. L'ENS chimie de Lille envisage de recruter 20 élèves par an issus de ces cycles préparatoires. Les ENSI de chimie espèrent ainsi attirer des bacheliers d'un bon niveau, motivés par la chimie.

• Au niveau de la formation

- En étant à l'écoute permanente du monde industriel, afin de savoir quelles sont les disciplines en émergence. C'est par ce processus qu'a été mis sur pied un enseignement à Lille de formulation (M. Pierre Fillet a joué à ce sujet un rôle précieux d'interface entre l'industrie et les écoles).

- En essayant de développer la personnalité de nos élèves, leur aptitude à communiquer, leur capacité à décider. A Lille, nous considérons que le séjour à l'étranger permet de façon notable d'atteindre ces objectifs.

Notre volonté est de former des ingénieurs de haut niveau scientifique et humain, capables de s'adapter à l'évolution des sciences et des techniques, curieux et ouverts sur l'extérieur. Nous n'y parvenons certes pas toujours, ou tout au moins les produits que nous mettons sur le marché du travail n'ont pas toutes les qualités que nous souhaiterions qu'ils aient - j'insiste néanmoins sur le fait qu'aucun n'est avarié -, et que tous satisfont au minima des cahiers des charges (les autres sont exclus en cours de scolarité, surtout à la fin de la première année).

La réaction très vive de l'ensemble du monde des ingénieurs a contraint le ministère de l'Éducation nationale à retirer le projet qu'il avait, en 1991, de réduire à 1 an la durée du cycle préparatoire aux écoles d'ingénieurs. Ceci aurait considérablement dévalué les diplômes des ingénieurs français par rapport à ceux de leurs homologues européens et aurait rendu très difficile leur insertion en Europe dans le monde économique. *Notre modèle est l'université allemande et en aucun cas le système Fachhochschulen allemand.*

Le besoin en chimie, en France, de cadres intermédiaires entre les IUT actuels et les ingénieurs actuels n'est pas du tout évident. Il ressort clairement du colloque organisé le 15 novembre 1991 par le Club Gay Lussac et l'UIC, du fait de l'évolution des technologies dans le domaine de la chimie, que l'ingénieur de production doit être dans cette discipline aussi bien formé que l'ingénieur de conception.

Pour rester compétitive par rapport à ses grands concurrents étrangers, l'industrie chimique française aura toujours besoin d'ingénieurs chimistes de niveau élevé. Pour trouver un emploi dans l'Europe de demain, l'ingénieur chimiste français doit avoir un niveau comparable à celui des diplômés des universités allemandes, suisses, hollandaises, belges et non des Fachhochschulen allemands, des écoles polytechniques belges, des polytechnics anglais.

Le ministère de la Recherche et de l'Espace a subventionné deux numéros à thème de *L'Actualité Chimique* :

- les semi-conducteurs, n° 5, septembre-octobre 1991,
- l'électrochimie, n° 1, janvier-février 1992.

Universités allemandes : Statistiques des cursus universitaires en chimie en 1991 *

Introduction

Le rapport ci-après concerne l'enquête relative à 1991 que la GDCh établit tous les ans sur les cursus universitaires de la République Fédérale d'Allemagne dans le domaine de la chimie, et ce à partir des données qui lui sont fournies par les universités allemandes. Le rapport reproduit de façon concise, au moyen de tableaux et de figures, les principales données et tendances des cursus universitaires relatifs à la chimie, à la biologie, à la chimie alimentaire et à la formation des enseignants de chimie de l'enseignement secondaire et primaire. L'enquête comporte pour la première fois les données établies par les universités "nouveaux Länder". Les données complètes de l'enquête sont reproduites dans une brochure qu'on peut se procurer auprès de la GDCh **.

Cursus d'études en chimie

Ce cursus est proposé par 55 universités (comportant des facultés des sciences) dont 10 sont établies dans les "nouveaux Länder". A la date du 31 décembre 1991 - date du relevé -, on comptait 38 596 étudiants en chimie, soit un léger repli sur l'année précédente (39 221). La diminution du nombre des inscrits est plus importante pour les étudiants nouvellement inscrits (5 971 en 1991, soit 1 224 ou 17 % en moins sur 1990).

L'évolution défavorable du marché de l'emploi depuis 1990 se répercute manifestement sur la décision du choix d'une filière au moment de la première inscription en faculté (voir figure 1 pour l'évolution des premières inscriptions en chimie entre 1975 et 1991).

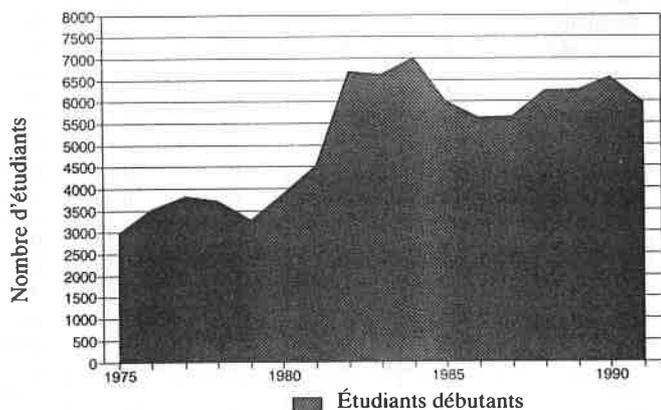


FIGURE 1. - Variations du nombre des premières inscriptions depuis 1975.

N.B. Pour 1991 on a également tenu compte des inscriptions dans les "nouveaux Länder".

La part des étudiants étrangers représente 6,2 %, celle des étudiantes 26 % (pas de variations par rapport aux enquêtes précédentes). On constate néanmoins une diminution du nombre des débutantes (1990 : 32 % ; 1991 : 29 % ; voir figure 2).

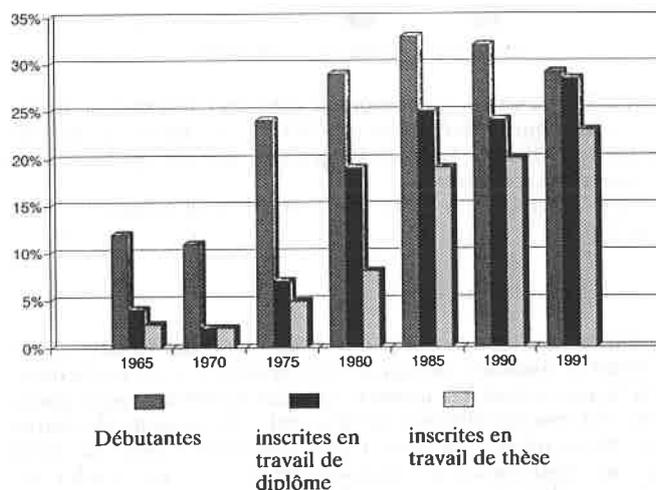


FIGURE 2. - Évolution depuis 1965 du pourcentage d'étudiantes en 1^{er}, 2^e et 3^e cycles d'études.

N.B. Pour 1991 ces statistiques comportent également les étudiants des "nouveaux Länder".

En 1991, 3 514 étudiants ont obtenu le Vordiplom (DEUG), 2 968 le Diplom de chimiste et 1 888 le doctorat en chimie. Le pourcentage des étudiantes était de 28 % au Vordiplom, de 27 % au Diplom, et de 21 % à la Promotion (doctorat). Ces pourcentages sont supérieurs à ceux de l'année précédente en raison des proportions plus importantes des étudiantes des "nouveaux Länder" par rapport à leurs collègues des Länder anciens.

Le nombre des diplômes décernés (Vordiplom, Diplom et Promotion confondus) ne cesse d'augmenter depuis quelques années (voir figure 3) en raison des très nombreuses premières inscriptions enregistrées au début des années 80. Cette tendance s'est poursuivie en 1991.

Durée des études

Le fait d'avoir incorporé les données des "nouveaux Länder" conduit à une réduction importante de la durée moyenne des études par rapport aux données de 1990 : la durée moyenne jusqu'au Vordiplom est de 5,4 semestres, et de 12,6 semestres jusqu'au Diplom, le travail de diplôme proprement dit étant inclus. Il faut savoir, en effet, que dans l'ancienne RDA les

* Nachrichten aus Chemie. Technik und Laboratorium, 1992, 40, 11, 1262-1267.

** Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 90 04 40, Varrentrappstrasse 40-42, D-6000 Frankfurt am Main.

durées préétablies des études étaient respectées par les étudiants : le Vordiplom devait être présenté au terme de 5 semestres, le Diplom au terme du 10^e semestre. A l'inverse, la durée moyenne des études présente des variations notables suivant les universités des "anciens Länder" : en n'incluant pas les nouveaux Länder la durée moyenne des études était de 13,1 semestres jusqu'au Diplom, avec des variations allant de 10,0 à 17,4 semestres.

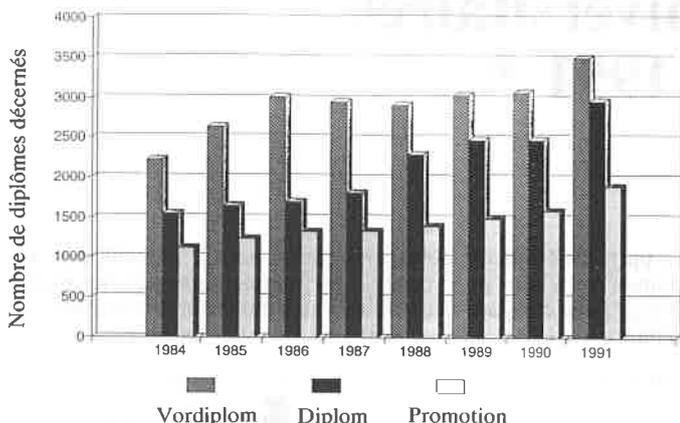


FIGURE 3. - Variation du nombre de diplômes décernés (le Vordiplom correspond sensiblement au DEUG ; le Diplom à une maîtrise ou à un diplôme français d'ingénieur chimiste ; la Promotion est synonyme de doctorat).

N.B. Les statistiques de 1991 comprennent les données des "nouveaux Länder".

Le tableau I indique la durée des études en fonction des valeurs médianes croissantes suivant les universités. La valeur médiane de 50 % est relative à la durée des études nécessaires pour que la moitié des inscrits obtienne le doctorat. On constate des variations importantes - de 16,8 à 22,8 semestres - pour la durée moyenne d'obtention du doctorat (N.B. : on ne tiendra pas compte des données relatives à Osnabrück).

La durée moyenne des études nécessaires pour l'obtention des divers diplômes n'a pratiquement pas variée durant les dernières années : 5,5 semestres jusqu'au Vordiplom, 13,0 semestres jusqu'au Diplom, 19,5 semestres jusqu'à la Promotion (doctorat).

Devenir des chimistes diplômés et des docteurs en chimie

Sur les 2 845 étudiants qui ont obtenu leur diplôme de chimiste en 1991, 2 757 ont pu être répertoriés en fonction de leur choix professionnel (figure 4) : 2 335 se sont inscrits en thèse de doctorat dont 281 dans une autre université ; 183 ont de suite trouvé un emploi. Cette dernière donnée est remarquable car elle dénote une augmentation notable des diplômés ayant trouvé un emploi sans avoir préparé une thèse de doctorat. Notons que, à la date de la clôture de cette enquête, 151 diplômés cherchaient encore un emploi ; l'expérience des années passées tend à faire penser que la plupart de ces derniers se décideront à une inscription en thèse. Par ailleurs, 59 diplômés ont décidé de préparer une thèse dans une autre discipline, 29 se sont inscrits dans un cursus d'études de second cycle extérieur à la chimie. En 1991, 1 772 chimistes diplômés de nationalité allemande ont soutenu une thèse de doctorat. La figure 5 précise les premiers choix professionnels de 1 731 de ces docteurs en chimie qu'il convient de comparer avec la figure 6 (enquête 1990).

TABLEAU I. - Nombre de thèses soutenues et durée des études jusqu'au doctorat (pour les seuls étudiants de nationalité allemande). La valeur - 50 % indique la durée moyenne des études nécessaires pour que la moitié des inscrits obtienne le doctorat.

Universités	Nombre total	Durée maximale	Durée minimale	Durée moyenne	Valeur - 50 %
Osnabrück	1	14	14	14,0	14,0
Leipzig	18	18	16	16,8	16,0
Regensburg	52	22	15	17,1	16,3
Göttingen	43	28	12	17,9	16,4
Berlin HU	15	20	14	17,0	16,5
Kaiserslautern	26	23	15	17,2	16,5
Münster	73	28	13	17,6	16,7
Würzburg	32	22	14	17,6	16,8
Freiburg BA	5	18	17	17,6	17,2
Paderborn	18	22	16	18,2	17,2
Bochum	61	28	12	18,7	17,2
Rostock	6	18	16	17,3	17,3
Hannover	51	27	14	18,2	17,4
Köln	41	25	14	18,6	17,4
Merseburg TH	33	22	15	17,8	17,5
Siegen	14	22	14	17,9	17,5
Marburg	57	24	13	18,0	17,5
Halle	23	22	16	18,1	17,5
Saarbrücken	26	22	16	18,3	17,6
Bayreuth	25	26	14	19,0	17,6
Aachen	64	26	14	18,5	17,8
München TU	57	26	15	18,3	17,9
Dresden TU	31	28	16	20,0	17,9
Hamburg	60	28	12	19,5	18,1
Dortmund	38	24	15	18,6	18,2
Essen	32	26	15	19,6	18,3
Konstanz	22	24	16	19,3	18,4
Berlin FU	14	24	15	19,2	18,5
Berlin TU	42	29	12	19,7	18,5
Erlangen	41	25	12	19,3	18,7
Gießen	32	28	14	19,4	18,7
Bremen	17	24	13	18,6	18,8
Kiel	34	30	12	19,4	18,8
Kassel	2	19	18	18,5	19,0
München U	46	29	16	20,1	19,0
Karlsruhe	45	31	13	20,8	19,0
Bonn	35	26	16	20,4	19,1
Duisburg	28	27	15	20,1	19,3
Oldenburg	9	24	18	20,4	19,3
Greifswald	5	21	19	20,0	19,5
Braunschweig	31	27	15	20,3	19,5
Bielefeld	28	25	16	20,5	19,5
Mainz	60	30	13	20,6	19,7
Frankfurt/M.	30	29	15	20,9	19,7
Darmstadt	49	27	16	20,9	19,8
Clausthal	17	28	16	21,2	19,8
Heidelberg	59	28	14	20,8	20,1
Stuttgart	44	28	15	21,0	20,5
Tübingen	48	27	15	21,4	20,5
Freiburg	49	28	17	22,2	20,9
Ulm	30	33	17	22,8	21,0
Jena	11	26	16	20,7	21,1
Wuppertal	8	26	19	22,1	21,7
Düsseldorf	34	27	16	22,1	22,0
Chemnitz	pas de doctorat				

Total 1 772

Durée moyenne des études (en semestres) 19,2

Valeur - 50 % en moyenne (en semestres) 18,4

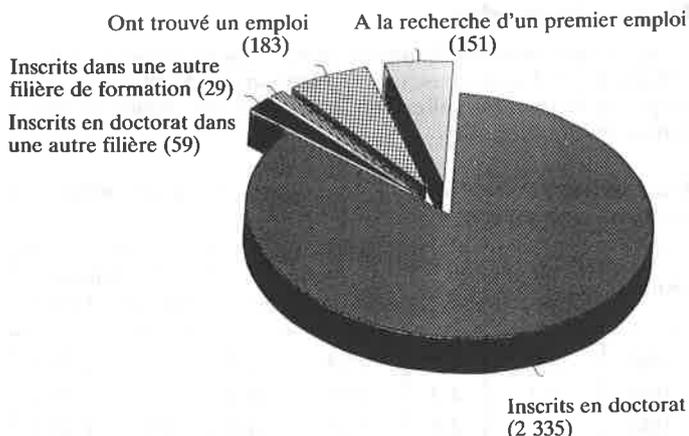


FIGURE 4. - Devenir des étudiants titulaires du Diplôme de chimiste.

Ces statistiques font apparaître la détérioration du marché du travail pour ces titulaires d'un doctorat en chimie : un tiers (33,4 %) d'entre eux seulement ont trouvé leur premier emploi dans l'industrie chimique (55 % en 1989 ; 47 % en 1990 !); 17,2 % étaient encore à la recherche d'un emploi. Il faut d'ailleurs s'attendre pour 1992 à la poursuite de la détérioration du marché de l'emploi, d'une part, en raison de l'augmentation du nombre des étudiants qui sont sur le point de soutenir leur thèse, d'autre part, en raison du maintien d'une conjoncture maussade dans l'industrie chimique. Un pourcentage nettement plus élevé d'étudiants prolongeait en 1991 son séjour en université : environ 17 % des étudiants ont un contrat de courte durée et tenteront, à court terme, de trouver un emploi ailleurs qu'à l'université. Les enquêtes précédentes ont montré que ces étudiants "prolongés" avaient un cursus professionnel voisin de ceux qui trouvaient un emploi ferme au lendemain de leur doctorat.

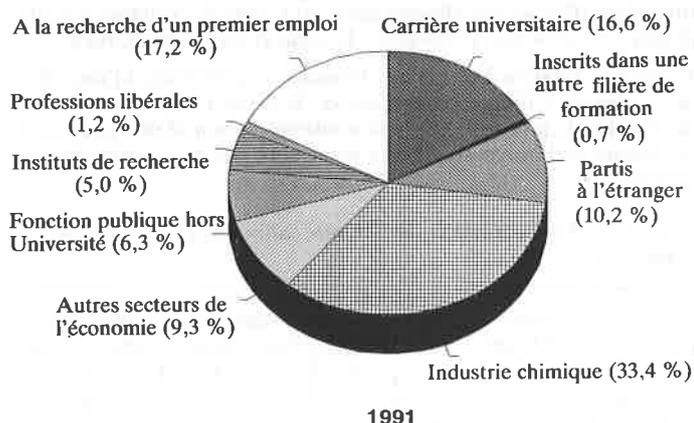


FIGURE 5. - Devenir des titulaires en 1991 d'un doctorat en chimie.

Pronostics

Le nombre des étudiants débutants étant connu, les enquêteurs sont en mesure de prédire, avec une assez grande exactitude, le nombre de diplômés et de docteurs en chimie qui arriveront sur le marché du travail durant les dix prochaines années. Ces enquêteurs estiment que le nombre de près de 3 000 Diplom-Chemiker, qui a été atteint en 1991, constituera un maximum ; par contre, le nombre des titulaires d'un doctorat continuera à croître pour atteindre un maximum de 2 400 en 1994 (cf. figure 7). Ce pronostic repose sur deux postulats :

- i) 35 % des étudiants débutants obtiendront le doctorat ;
- ii) la durée totale des études sera de 10 ans.

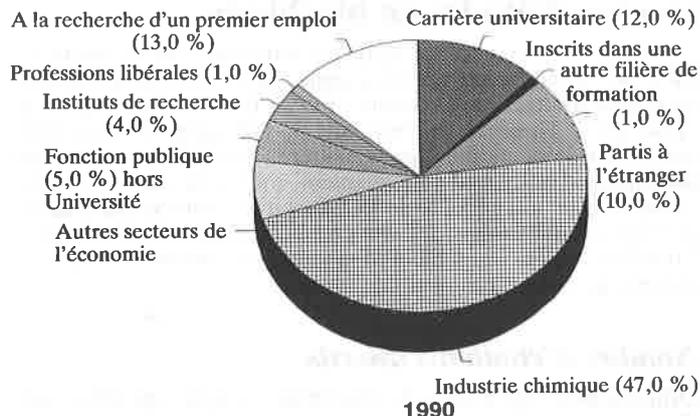


FIGURE 6. - Devenir des titulaires en 1990 d'un doctorat en chimie.

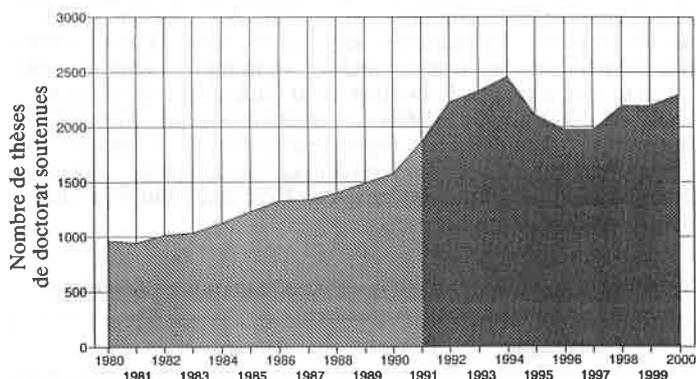


FIGURE 7. - Nombre de thèses soutenues de 1980 à 2000. Les pronostics à partir de 1992 sont établis à partir de deux postulats :

i) 35 % des étudiants débutants obtiendront leur doctorat, ii) la durée totale des études sera de 10 ans.

Le nombre fort élevé de titulaires d'un doctorat, qui arriveront sur le marché du travail durant les prochaines années, conduit à postuler une situation difficile même si l'économie devait à nouveau se normaliser. Il est vraisemblable que l'industrie chimique ne sera pas en mesure d'engager plus de 30 % des titulaires d'un doctorat en chimie, voire même un pourcentage plus faible si la conjoncture économique devait rester morose.

Une étude statistique des enquêtes - réalisées par la GDCh sur les embauches des docteurs en chimie, pour la période allant de 1964 à 1991 - montre qu'en moyenne 42 % de ces diplômés ont trouvé leur premier emploi dans l'industrie chimique (figure 8) et ce au lendemain de la soutenance de leur thèse. Il convient d'y ajouter quelques chimistes qui auront fait un détour sous forme de séjour à l'étranger ou dans une autre université.

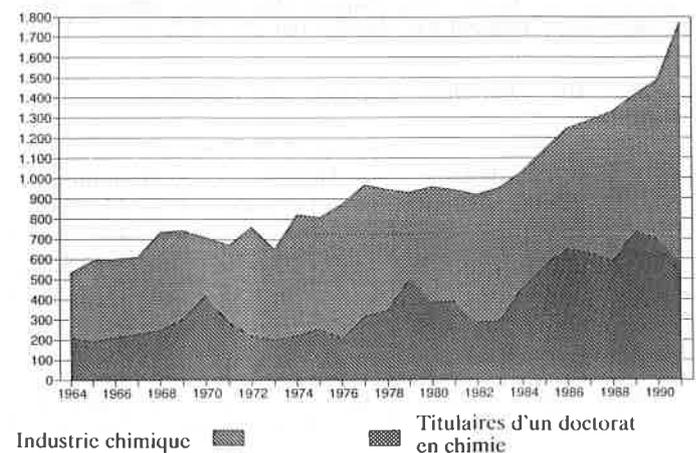


FIGURE 8. - Variation du pourcentage de titulaires d'un doctorat en chimie ayant trouvé un emploi dans l'industrie chimique.

Cursus d'études en biochimie

La GDCh a commencé les enquêtes statistiques de ce cursus en 1987. Au début de ces enquêtes seules trois universités offraient un cursus complet en biochimie : FU de Berlin, TH et École de médecine de Hanovre, et Université de Tübingen, cette dernière jouant le rôle de pionnier en la matière. En 1991, 12 universités dispensaient ce type d'enseignement dont trois dans les "nouveaux Länder". L'enquête de 1991 inclut les données statistiques de 9 de ces universités, les universités de Bielefeld, Bochum et Francfort venant seulement d'instituer ce cursus d'études et n'étant, de ce fait, pas prises en compte.

Nombre d'étudiants inscrits

Officiellement les études de biochimie ne sont pas tributaires d'un *numerus clausus*. Néanmoins, le nombre des étudiants admis est inférieur à celui des candidats (*numerus clausus* "interne"). Le nombre total des étudiants en biochimie est quasi constant : environ 160 débutants par an dans les "anciens Länder" depuis le début des enquêtes statistiques. Avec l'incorporation des données des "nouveaux Länder", ce nombre a grimpé à 298. Dans le même temps, le nombre total d'inscrits dans ce cursus a passé de 1 201 (1990) à 1 684, les étudiantes représentant 37 % des effectifs. Les étrangers représentent 6 % des étudiants, soit donc sensiblement le même pourcentage qu'en chimie. Quelques données caractéristiques du cursus de biochimie sont reproduites dans le *tableau IIa*.

TABLEAU IIa. - Variation du nombre d'étudiants en biochimie.

Année	Débutants		Diplômés		Docteurs		Total	dont femmes (%)
	Total	Femmes (%)	Total	Femmes (%)	Total	Femmes (%)		
1986	159	25,8 %	77	16,9 %	139	22,3 %	1 029	23,3 %
1987	160	25,6 %	97	24,7 %	125	20,8 %	1 096	24,9 %
1988	167	32,3 %	93	33,3 %	116	17,3 %	1 098	28,1 %
1989	159	31,7 %	109	30,4 %	131	17,5 %	1 125	26,8 %
1990	155	38,1 %	113	27,4 %	114	23,7 %	1 201	33,4 %
1991	298	36,9 %	196	38,8 %	146	31,5 %	1 684	36,3 %

Diplômes décernés

En 1991, 205 étudiants obtinrent le Vordiplom, 163 le Diplom, et 63 la Promotion ; ce qui représente une augmentation notable par rapport aux années précédentes (c.f. *tableau IIb*). Néanmoins, les soutenances de thèse de doctorat dans l'université d'origine apparaissent en nombre assez faible. Ceci est vraisemblablement dû à des préparations de thèses à l'étranger et à des soutenances de thèses dans d'autres disciplines, puisque 90 % des diplômés terminent leurs études par une Promotion.

TABLEAU IIb. - Variation du nombre des diplômes décernés en biochimie.

Année	Vordiplom		Diplom		Promotion	
	Total	Femmes	Total	Femmes	Total	Femmes
1987	124	25,0 %	93	22,6 %	40	17,5 %
1988	133	24,1 %	95	20,0 %	40	17,5 %
1989	154	31,5 %	105	29,9 %	42	23,4 %
1990	147	31,3 %	106	26,4 %	52	17,3 %
1991	205	36,6 %	163	33,1 %	63	22,2 %

N.B. Les données des nouveaux Länder sont décomptées dans l'enquête de 1991.

Durée des études

La durée moyenne des études est de 4,7 semestres jusqu'au Vordiplom, de 11,4 semestres jusqu'au Diplom, et de 19,5 semestres jusqu'à la Promotion ; elle s'est donc raccourcie depuis quelques années (voir *tableau IIc*).

TABLEAU IIc. - Évolution de la durée moyenne des études en biochimie (semestres).

Année	Vordiplom		Diplom		Promotion	
	Moyenne	50 %	Moyenne	50 %	Moyenne	50 %
1987	5,0	4,6	13,4	12,7	22,2	21,5
1988	5,2	4,4	13,8	12,4	22,4	22,3
1989	5,1	4,5	12,5	11,9	23,5	20,9
1990	5,1	4,7	12,3	11,7	21,6	20,3
1991	4,7	4,4	11,4	10,8	19,5	18,8

Devenir des diplômés en biochimie

Les enquêtes sur le devenir des biochimistes sont incomplètes et de ce fait peu exploitables.

Cursus d'études en chimie alimentaire

Ce cursus est enseigné dans 17 universités ; il est tributaire d'un *numerus clausus*. Dans la plupart des universités, les étudiants suivent les mêmes cours que leurs collègues de la filière chimie jusqu'au Vordiplom. A partir du 5^e semestre, les études se poursuivent au sein des instituts de chimie alimentaire. Au plus tôt au terme du 8^e semestre, les étudiants subissent les épreuves de la série A de l'examen officiel (Staatsexamen) en chimie alimentaire. Suit durant deux semestres un stage intégré au sein d'un institut public d'expertise alimentaire ; au terme de ce stage, les étudiants subissent les épreuves de la série B du Staatsexamen.

L'enquête relative à ce cursus d'études a été réalisée à l'initiative de la section Chimie alimentaire de la GDCh (*tableau III*). Les doctorats en chimie alimentaire soutenus au sein d'une université différente de l'université d'origine ne sont pas répertoriés dans le *tableau III*.

TABLEAU III. - Cursus en chimie alimentaire. Variation du nombre d'étudiants.

Année	Débutants		1. Staatsexamen		2. Staatsexamen		Promotion	
	Total	Femmes (%)	Total	Femmes (%)	Total	Femmes (%)	Total	Femmes (%)
1985	210	60 %	190	54 %	112	54 %	23	35 %
1986	201	58 %	210	56 %	139	62 %	19	20 %
1987	214	58 %	193	58 %	174	68 %	28	46 %
1988	218	62 %	221	54 %	208	59 %	38	53 %
1989	219	64 %	217	65 %	188	63 %	35	51 %
1990	211	67 %	214	64 %	199	63 %	31	29 %
1991	243	63 %	237	63 %	181	61 %	44	48 %

Nombre d'étudiants

Pour la première fois sont répertoriées les données relatives à deux universités relevant des "nouveaux Länder". Durant les dernières années, le nombre des débutants variait de 200 à 220 (243 en 1991 en raison du décompte des "nouveaux Länder"). L'élément féminin représente 63 % des débutants, la part des étudiants étrangers 5,5 %. Le nombre total d'étudiants s'élève à 1 579, soit 80 de plus par rapport à 1990.

Durée des études et nombre des examens

La durée moyenne des études jusqu'au Vordiplom est de 5,0 semestres, et de 9,9 semestres jusqu'à l'examen A du Staatsexamen : 212 étudiants ont obtenu le Vordiplom, 181 la partie B, 231 la partie A du Staatsexamen. Le nombre plus faible d'étudiants ayant satisfait aux épreuves de la partie B par rapport à la partie A est dû au fait qu'une partie des titulaires de la partie A du Staatsexamen se sont inscrits à un doctorat.

L'Université Humboldt de Berlin et l'Université Technique de Dresde ont ceci de particulier qu'elles décernent, en sus du Staatsexamen, le diplôme en chimie alimentaire (Diplom-Lebensmittelchemiker).

Cursus de formation des maîtres en chimie

L'enquête relative à la formation des maîtres en chimie a pu être réalisée dans 40 des 46 universités contactées (tableaux IVa et IVb). La GDCh procède à ce type d'enquêtes depuis 1988 et les a publiées pour la première fois en 1991. Les enquêtes concernent l'évolution du nombre des inscrits dans ce cursus, mais également dans des cursus mixtes (chimie + biologie ; chimie + physique ; etc.) (tableau IVc) ; elles concernent également les statistiques relatives aux premiers Staatsexamen et aux Promotionen.

TABLEAU IVa. - La formation universitaire des maîtres en chimie : nombre des inscrits au 1^{er} semestre.

Année	Niveau I Hauptschulen ; Realschulen			Niveau II Gymnasien ; Berufsschulen		
	Hommes	Femmes	Total	Hommes	Femmes	Total
1988	76	160	234	418	519	937
1989	93	168	261	459	513	972
1990	164	248	412	588	572	1 160
1991	136	244	380	609	634	1 243

La formation des maîtres étant entièrement du ressort des Länder et variant de ce fait à l'intérieur de la République Fédérale d'Allemagne, l'enquête a été restreinte à quelques données générales.

TABLEAU IVb. - Formation des maîtres en chimie : variation des diplômés de fin d'études universitaires.

Année	Niveau I Hauptschulen ; Realschulen			Avec un mémoire en chimie	Niveau II Gymnasien ; Berufsschulen			Avec un mémoire en chimie
	Hommes	Femmes	Total		Hommes	Femmes	Total	
1988	29	40	69	20	176	193	369	116
1989	29	47	76	13	128	127	255	72
1990	40	58	98	21	112	110	222	84
1991	23	30	53	16	78	105	183	65

TABLEAU IVc. - Formation des maîtres en chimie et dans une seconde discipline ; répartition des maîtres en fonction de la seconde discipline.

Année	Niveau I Hauptschulen ; Realschulen			Niveau II Gymnasien ; Berufsschulen		
	Biologie	Mathématiques ou physique	Autres disciplines	Biologie	Mathématiques ou physique	Autres disciplines
1988	44,2 %	17,2 %	38,6 %	56,2 %	14,2 %	29,6 %
1989	40,2 %	16,8 %	43,0 %	47,7 %	19,3 %	33,0 %
1990	33,2 %	18,6 %	48,2 %	45,2 %	19,1 %	35,7 %
1991	32,0 %	21,2 %	46,8 %	40,5 %	20,9 %	38,7 %

TABLEAU IVd. - Nombre de thèses de doctorat soutenues par des maîtres de l'enseignement secondaires

Année	Hommes	Femmes	Total
1988	9	8	17
1989	27	8	35
1990	21	13	34
1991	15	9	24

Nombre d'étudiants inscrits

On relève 380 étudiants nouvellement inscrits qui se destinent à enseigner la chimie dans les Hauptschulen et dans les Realschulen (niveau I), et 1 243 nouvellement inscrits pour les Gymnasien (niveau II). En comparaison avec l'année précédente, on note donc à nouveau une augmentation des effectifs (tableau 4a) : 4 606 étudiants sont inscrits en vue de l'obtention du titre de maîtres pour le niveau II de l'enseignement secondaire ; et 1 199 pour le niveau I.

Fiches "Catalyse" parues en 1992

- N° 31 : Les enzymes fixées en catalyse hétérogène (mars-avril 1992).
- N° 32 : Aspects industriels de la nitration aromatique (mai-juin 1992).
- N° 33 : Le réformage catalytique des fractions pétrolières/Catalytic Naphtha Reforming (septembre-octobre 1992).

Ces fiches sont disponibles à la Société Française de Chimie au prix unitaire de 20 F TTC

La filière de DEUG "S4 chimie SNV". Évaluation d'une formation universitaire

C. Moreau
M. Capestan
G. Bonhomme

La structure semestrielle en arborescence des DEUG scientifiques issus de la rénovation de 1984 était destinée à permettre une orientation progressive des étudiants vers les filières de second cycle (figure 1). Un effort d'information en direction des étudiants, notamment pendant la période d'accueil et à l'issue du premier semestre, a permis d'orienter vers le DEUG SSM de nombreux étudiants titulaires du bac D [1].

La perspective d'une nouvelle organisation des premier et second cycles nous a incités à évaluer cette formation plus tôt que nous ne l'envisagions. Ce travail présente donc le bilan de la seconde année de DEUG SNV filière chimie (chimie SNV) après trois années de fonctionnement.

Du fait de l'explosion des effectifs universitaires et des contraintes budgétaires qu'elle entraîne d'une part, mais aussi pour les besoins d'un bon pilotage pédagogique des formations universitaires, l'évaluation des formations est devenue une nécessité. En témoignent, entre autres, les travaux du Comité National d'Évaluation [2], la mission confiée par le ministre de l'Éducation nationale à un groupe de travail présidé par Michel Crozier [3] au plan national et une étude récente de Jean-Pierre Jallade au plan européen [4].

Nous baserons notre évaluation sur des indicateurs de stock et de flux et le suivi des 2 cohortes concernées [5]. Pour situer ces données dans un contexte plus général, nous comparerons les performances des deux filières de DEUG SNV issues de BC, ainsi que ceux des deux voies d'accès à la licence de chimie, par le DEUG SSM et par le DEUG SNV. Pour mesurer enfin l'adéquation entre les résultats observés et l'objectif central de cette filière (permettre à des étudiants de DEUG SNV de réussir dans un second cycle de chimie), nous comparerons la réussite en licence et maîtrise de chimie des étudiants issus du DEUG SNV à celle des étudiants provenant du DEUG SSM.

Indicateurs de stock

Les inscrits (I) à la filière "chimie SNV" sont : soit des étudiants dont c'est la première tentative, les "primants (P)", soit des redoublants (R). A la fin de l'année, les uns et les autres peuvent être admis (A) ou être éliminés (E). Le tableau I rassemble les données pour les années universitaires depuis 1988-1989, ainsi que les indicateurs pertinents : taux de redoublement (R/I) et taux de réussite (A/I).

TABLEAU I. - Filière chimie SNV, 1^{re} année de DEUG.

Année	Inscrits	Primants	Redoublants	Admis	Éliminés	Taux de	
						réussite	redoublants
	I	P	R	A	E	A/I × 100	R/I × 100
88-89	24	24	0	22	2	91,7	0
89-90	38	36	2	32	6	84,2	5,3
90-91	36	31	5	33	3	91,7	13,9

Les effectifs correspondent à ceux qui avaient été initialement envisagés (30 à 35).

Les résultats sont satisfaisants : taux de redoublants tolérable (de 5 à 14 % selon les années), bons taux de réussite (de 84 à 92 %).

Sciences des Structures et de la Matière Sciences de la Nature et de la Vie

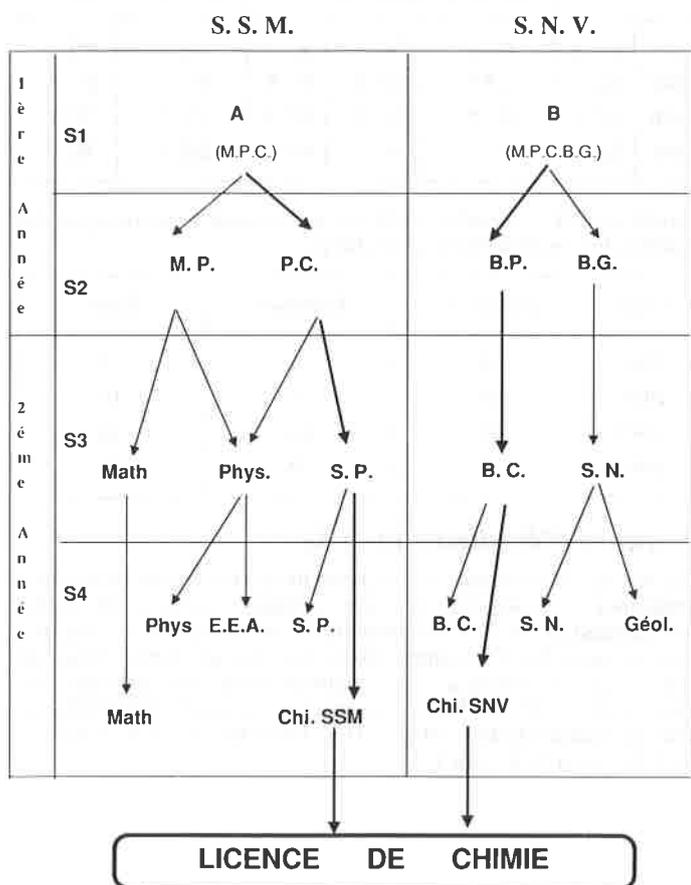


FIGURE 1. - Structure du DEUG sciences à l'université Blaise Pascal.

En 1987, l'UFR Sciences exactes et naturelles a ouvert une nouvelle filière de DEUG destinée à réorienter vers le second cycle de chimie une fraction des étudiants trop nombreux qui avaient initialement choisi la biologie où les débouchés professionnels sont limités. Cette filière n'a réellement fonctionné qu'à partir de 1988-1989.

TABLEAU II. - Taux de réussite en seconde année de DEUG (%).

Année	Chimie SNV	Chimie SSM	Ensemble SNV	Ensemble SSM
88-89	91,7	58,1	88,6	69,2
89-90	84,2	87,9	89,6	80,9
90-91	91,7	92,0	84,5	83,7

Sauf en 1988-1989, les résultats sont du même ordre de grandeur pour les deux filières conduisant à la licence de chimie, alors que les résultats d'ensemble du DEUG SSM sont meilleurs que ceux du DEUG SNV.

La bonne réussite en seconde année de DEUG chimie SNV peut toutefois résulter de deux philosophies contradictoires : soit la filière est "laxiste", les enseignants laissent passer tout le monde, et les étudiants titulaires du DEUG seront en difficulté en licence, soit la filière est "élitiste" et concentre les meilleurs éléments du S3 BC et, dans ce cas, on devrait observer une différence importante entre les résultats des deux filières.

Comparaison : chimie SNV/biologie cellulaire

Les taux de réussite pour les deux filières sont très proches (tableau III).

TABLEAU III. - Taux de réussite en chimie SNV et en biologie cellulaire.

Année	Chimie	Biologie
1989	91,7	88,0
1990	84,2	87,3
1991	91,7	88,2

Si l'on utilise un indicateur plus fin, distinguant la qualité des réussites : les histogrammes de notes d'examen ramenées à 20 et cumulées sur les 3 années pour minimiser l'effet des fluctuations annuelles (figure 2), on voit qu'on ne saurait affirmer qu'une filière soit "meilleure" que l'autre ; on observe, en effet, que la filière chimie concentre à la fois les notes les plus faibles et les notes les plus hautes, alors que biologie cellulaire concentre plutôt les notes moyennes. Les histogrammes relatifs aux notes des modules fondamentaux du troisième semestre (modules communs aux deux mentions) conduit aux mêmes conclusions.

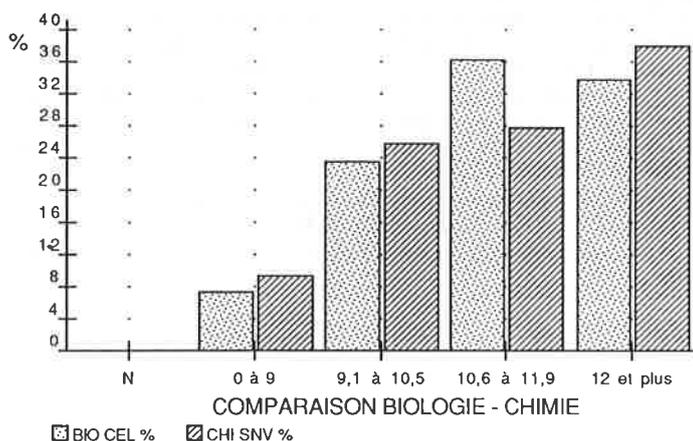


FIGURE 2. - Histogrammes des notes de 1^{re} session.

Indicateurs de flux

Il s'agit ici d'observer quelle a été l'orientation des étudiants à la sortie du DEUG.

S'ils ont réussi, ils peuvent, soit poursuivre leurs études à l'UFR et donc entrer en licence de chimie, objectif fixé à la filière, soit choisir de suivre une autre formation à Clermont ou dans un autre centre universitaire.

S'ils ont échoué, ils peuvent soit choisir le redoublement, soit quitter l'UFR sur un échec pour entrer dans la vie active ou suivre ailleurs une autre formation.

TABLEAU IV. - Titulaires du DEUG.

Année	Entrent en licence	Poursuite hors UFR
88-89	10 (45 %)	12 (55 %)
89-90	25 (78 %)	7 (22 %)
90-91	28 (85 %)	5 (15 %)

Le tableau montre que les lauréats du DEUG chimie SNV semblent de moins en moins enclins à quitter l'UFR. Ceux qui le font sont le plus souvent des titulaires de DEUG avec mention qui entrent plus facilement dans des formations d'ingénieurs locales ou nationales ou dans des formations spécialisées d'autres universités, MST notamment.

La plupart des étudiants de la filière chimie SNV qui ont échoué au DEUG retentent leur chance, et l'étude de leur devenir (suivi de cohorte) montre qu'ils réussissent généralement après redoublement (tableau V).

TABLEAU V. - DEUG non validé.

Année	Redoublent	Sortent sur échec
88-89	2 (100 %)	0
89-90	5 (83 %)	1
90-91	2 (67 %)	1

Suivi de cohortes

Le suivi de cohorte permet d'avoir une vue synthétique des parcours individuels des étudiants. Il permet d'évaluer la performance globale de la filière toute entière. On suit à travers leurs études universitaires les entrants ou primants qui se sont inscrits en chimie SNV une année déterminée. C'est donc à eux et non plus aux inscrits qu'on rapporte les indicateurs de performance.

La figure 3, inspirée de F. Pottier [5] et P. Arnaud [6], schématise les parcours des étudiants de la cohorte 88-89. Il donne en abscisse les années universitaires et en ordonnée les niveaux d'étude depuis la seconde année de DEUG jusqu'au DEA. Elle montre que les étudiants de cette cohorte ont validé leur seconde année de DEUG en 1 an pour 92 % d'entre eux. Par contre, ceux des étudiants qui ont poursuivi leurs études en licence de chimie à Clermont ne sont que 50 % à obtenir la licence en 1 an et 60 % à l'avoir obtenue après deux ans. Il y a là un problème. En cumulant les données des cohortes 88-89 et 89-90, on obtient les résultats suivants :

TABLEAU VI. - Performances des primants de la filière chimie SNV.

Année primants	DEUG en		Sorties sans DEUG	Entrent en licence	Licence en		Sortie sans licence	Parcours sans faute
	1 an	2 ans			1 an	2 ans		
88-89	24	22	0	10	5	1	1	3
89-90	36	30	2	23	13	-	-	13
Ensemble	60	52	2	33	18	1	1	16
%		87	10	55	55	2	2	48

Performances en second cycle selon le parcours en DEUG

Le mode d'évaluation de la licence a été modifié pendant la période étudiée : 2 certificats indépendants en 89-90, validation annuelle en 90-91. Nous disposons donc de trois "mesures" pour comparaison auxquelles nous ajouterons les résultats de la maîtrise 90-91.

TABLEAU VII. - Performances en second cycle selon le DEUG.

Année diplômé	Venant du DEUG SSM			Venant du DEUG SNV		
	Inscrits	Admis	Admis %	Inscrits	Admis	Admis %
C1 90	25	13	52 %	10	4	40 %
C2 90	25	19	76 %	10	7	70 %
Licence 91	50	36	72 %	27	13	48 %
Maîtrise 91	24	14	58 %	6	3	50 %
Ensemble	124	82	68 %	53	27	51 %

Les titulaires d'un DEUG SNV mention chimie représentent maintenant le tiers des effectifs de la licence de chimie.

Mais alors que plus des 2/3 des étudiants provenant du DEUG SSM réussissent en second cycle de chimie, ce n'est le cas que pour un peu plus de la moitié des étudiants venant du DEUG SNV. Il y a là un écart avec l'objectif fixé. Il faut toutefois remarquer que les étudiants qui ont choisi de poursuivre ailleurs leurs études après avoir obtenu leur DEUG à Clermont sont souvent ceux qui ont validé leur seconde année de DEUG avec mention bien ou assez bien. Il semble néanmoins nécessaire d'analyser les causes de cette situation en utilisant des méthodes plus qualitatives (entretien, questionnaire) [6] pour identifier les points de blocage éventuels. On pourra alors envisager d'agir, soit au niveau du DEUG (programme, méthodes d'enseignement), soit au niveau de la licence (soutien) pour combler le handicap.

Références

- [1] C. Cornet, C. Moreau, M. Capestan, M.-T. Dupuis, La rénovation des DEUG scientifiques à l'université Blaise Pascal, IFM - CUFE, 1988.
- [2] Comité national d'évaluation, Priorités pour l'université, La Documentation Française, Paris, 1989.
- [3] Groupe de travail présidé par Michel Crozier, L'évaluation des performances pédagogiques des établissements universitaires, La Documentation Française, Paris, 1990.
- [4] J.-P. Jallade, L'enseignement supérieur en Europe ; vers une évaluation comparée des premiers cycles, Les études de La Documentation Française, Paris, 1991.
- [5] F. Pottier, Comment réaliser une enquête sur les flux internes aux universités et les débouchés professionnels des étudiants, CEREQ, Collection Les études, n° 27, 1986.
- [6] P. Arnaud, et coll., Description statistique du fonctionnement pédagogique d'un premier cycle universitaire, Colloque "orientations et échecs scolaires", Paris Dauphine, 22 et 23 mai 1987.
- [7] Voir par exemple : A. Dumon, Les buts de l'enseignement expérimental de la chimie en 1^{er} cycle universitaire, le point de vue des enseignants et des étudiants, L'Actualité Chimique, 1989, 1, 28-31.

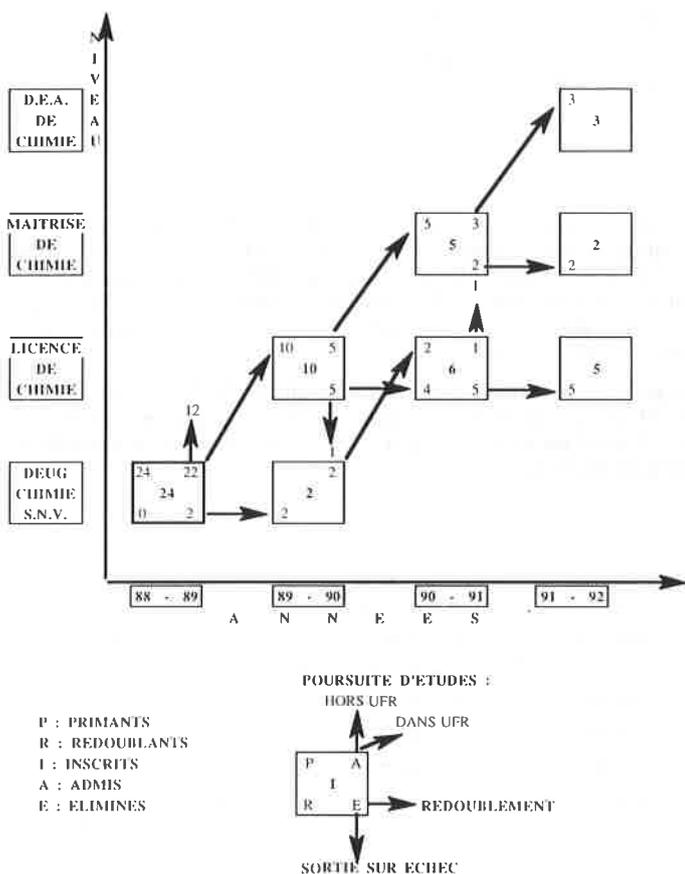


FIGURE 3. - Cohorte 89 à partir du DEUG chimie SNV.

Il semble donc que les étudiants sortant du DEUG Chimie SNV aient quelques problèmes au niveau de la licence de chimie. Pour apprécier si la difficulté se situe au niveau de la "mention" de DEUG, nous avons comparé les performances des étudiants de licence ayant suivi l'une ou l'autre des deux voies d'accès à la licence : par le DEUG SNV et par le DEUG SSM.

LES GRANDES ÉCOLES DE CHIMIE ET DE GÉNIE CHIMIQUE

- 13 écoles nationales (ENSI & INSA)
- 5 écoles privées

Les trois années d'études effectuées dans ces écoles conduisent au diplôme d'ingénieur chimiste ou de génie chimique.

Grâce à la **qualité du personnel enseignant** dont la plupart dirigent, en même temps, un ou plusieurs laboratoires de recherche, ce diplôme, **de haut niveau**, permet au sein de nos entreprises chimiques et parachimiques d'accéder aux fonctions de **direction générale** au même titre que les autres diplômés des grandes écoles françaises.

Les écoles conduisent aussi :

- au **DEA** qui peut être préparé au cours de la troisième année,
- au **master**,
- au **doctorat**.

Leur nombre, le niveau de leurs promotions, leurs plans de développement, permettent :

- de **satisfaire** les **besoins croissants** de l'industrie,
- de maintenir une **dimension humaine** dans chaque école où élèves et professeurs se connaissent individuellement,
- d'adapter en permanence la **qualité de la formation et l'adéquation** avec les besoins industriels.

Localisées sur des sites universitaires offrant une **concentration d'activités complémentaires d'enseignement et de recherche**, elles bénéficient, tout en gardant leurs **autonomies**, de la **synergie** créée par cette situation.

Elles sont regroupées au sein de la **Fédération Gay-Lussac** qui comprend, en plus des 18 écoles de chimie et de génie chimique, des représentants :

- de l'Union des Industries Chimiques,
- de la Société de Chimie Industrielle,
- de la Société Française de Chimie,
- du Centre d'Études Supérieures de Génie et Ingénierie Chimique,
- de l'Union des Associations des Anciens Élèves des Écoles Supérieures de Chimie.

Dans ce contexte, elles ont mis en place un **plan d'action** qui, tout en améliorant les moyens humains et matériels, vise à :

- promouvoir l'image de la chimie au niveau de l'enseignement secondaire,
- moderniser l'équipement scientifique destiné aux travaux pratiques et à la recherche,
- répondre mieux encore aux **besoins des industriels**,
- et enfin, accroître leur renommée nationale et leur **dimension internationale** par l'échange de professeurs et d'élèves.

Centres de recherches et de transfert de technologie (fonctionnant en réseaux pour certaines d'entre elles), elles permettent aux étudiants, tout au long de leurs études, d'avoir des **contacts étroits avec l'industrie** qui se traduisent, en particulier, par l'intégration dans la scolarité :

- de **stages**,
- d'**études en alternance**,
- d'enseignements effectués par des professionnels en activité,
- par la présence de **responsables industriels** dans les conseils d'administration ou de perfectionnement des écoles.

La chimie est partout dans notre société, dans la vie courante : **santé, bien-être**, énergies, spatial, protection de l'environnement...

Les entreprises concernées ont **besoin de plus en plus** d'ingénieurs en **production**, en **contrôle**, en **marketing**, de docteurs dans les domaines de la **recherche** et du **développement**... pour pourvoir des postes à haute responsabilité.

Nos grandes écoles de chimie et de génie chimique **répondent à ce besoin** tant sur le plan **qualitatif** que **quantitatif**.

LES GRANDES ÉCOLES DE CHIMIE ET DE GÉNIE CHIMIQUE

Liste des 18 écoles

- **ENSCPB** : École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de **Bordeaux**
Tél. : (16) 56 84 66 93
- **ENSCCF** : École Nationale Supérieure de Chimie de **Clermont-Ferrand**
Tél. : (16) 73 40 71 45
- **ENSCL** : École Nationale Supérieure de Chimie de **Lille**
Tél. : (16) 20 91 00 95
- **ESCIL** : École Supérieure de Chimie Industrielle de **Lyon**
Tél. : (16) 72 44 84 76
- **ICPI** : Institut de Chimie et de Physique Industrielle de **Lyon**
Tél. : (16) 72 32 50 57
- **ITECH** : Institut Textile et Chimique de **Lyon**
Tél. : (16) 78 72 98 31
- **ENSSPICAM** : École Nationale Supérieure de Synthèses, de Procédés et d'Ingénierie Chimique d'**Aix-Marseille**
Tél. : (16) 91 28 86 00
- **ENSCM** : École Nationale Supérieure de Chimie de **Montpellier**
Tél. : (16) 67 14 43 00
- **ENSCMu** : École Nationale Supérieure de Chimie de **Mulhouse**
Tél. : (16) 89 42 70 20
- **ENSIC** : École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de **Nancy**
Tél. : (16) 83 35 21 21
- **ENSCP** : École Nationale Supérieure de Chimie de **Paris**
Tél. : 43 26 99 58
- **ESCOM** : École Nationale Supérieure de Chimie Organique et Minérale de **Paris**
Tél. : 45 48 87 43
- **ESPCI** : École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de **Paris**
Tél. : 45 35 43 01
- **ENSCR** : École Nationale Supérieure de Chimie de **Rennes**
Tél. : (16) 99 36 29 95
- **INSA CFI** : Institut National des Sciences Appliquées de **Rouen**
Tél. : (16) 35 14 60 00
- **EHICS** : École Européenne des Hautes Études des Industries Chimiques de **Strasbourg**
Tél. : (16) 88 41 68 00
- **ENSCT** : École Nationale Supérieure de Chimie de **Toulouse**
Tél. : (16) 61 17 56 56
- **ENSIGC** : École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Génie Chimique de **Toulouse**
Tél. : (16) 61 52 92 41

J. Cornier ¹
 J.-M. Popa ²
 M. Gubelmann ²

Industrial Applications of Zeolites

After having revolutionized the petroleum industry in the fifties, numerous other applications of synthetic zeolites have been found. Today new experimental strategies are helping to start a second revolution : the synthesis of fine chemicals using zeolites.

After a general presentation of what a zeolite is, this article gives a survey of the major industrial applications of this material as molecular sieve, ion exchanger and catalyst. The use of zeolites in the synthesis of intermediates and fine chemicals is emphasized by the presentation of several examples.

A selection of new research directions will be presented at the end. The following topics are considered : new large pore zeolites, microporous solids, the use of computer modelling techniques, the potential of the zeolite's unique electronic properties and the advances toward enzyme type catalysis.

What is a zeolite ?

Zeolites were first recognized by the Swedish mineralogist Crönstedt as a new type of mineral in 1756. Their name was derived from the Greek : zeo, to boil and lithos, the stone.

Zeolites are a class of naturally occurring or synthetic crystalline aluminosilicate minerals. They have 3-D structures arising from a frame work of SiO_4^- and AlO_4^- tetrahedra (Figure 1), connected through their corners of shared oxygen atoms to form polyhedra (Figure 2), called secondary building units (SBU) [1].

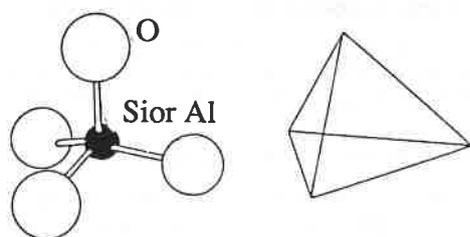


FIGURE 1. - Representations of SiO_4^- and AlO_4^- tetrahedra.

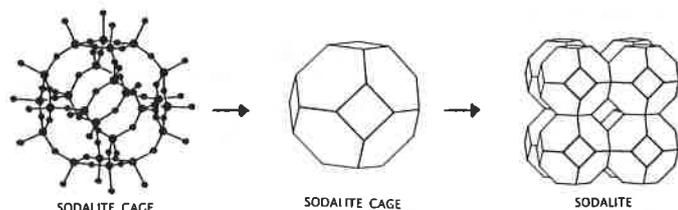


FIGURE 2. - The framework structure of sodalite.

Ball-shaped atoms are omitted, each line represents an oxygen atom and each junction a silicon or aluminum atom.

The SBUs are connected to form a very open framework containing channels and cavities in which cations and water

molecules are located. As can be seen in figure 3, different SBUs form different frameworks with specific channel organization.

The cations have a high degree of mobility
 → ion exchange properties

The water molecules are readily lost or regained
 → desiccant properties.

The porous structure induces regular arrays or apertures able to take up selectively some molecules into the pores while rejecting others on the basis of their large effective molecular dimensions
 → unique property of "molecular-sieving".

Essential basic properties of zeolites are summarized in Table I.

TABLE I. - General characteristics of zeolites.

Chemical formula	$M_{2/n}O ; \text{Al}_2\text{O}_3 ; x \text{SiO}_2 ; y\text{H}_2\text{O}$ $\left\{ \begin{array}{l} * 2 \leq x < \infty \\ * M = \text{cation of valency } n \end{array} \right.$
Diameter of channel	2,2 to 8 Å
Diameter of cavity	6,6 to 11,8 Å
Internal surface	several hundreds of m^2/g
Internal porous volume	$0 < v_p \leq 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$
Cation exchange capacity	0 to 650 meq/100 g
Thermal stability	500 to 1000°C

The central atom of the primary building block tetrahedron of the zeolite can be replaced by a large number of tri- or tetravalent atoms. For instance B, Fe, Ga, Ge, Ti and perhaps Cr, Zr and Hf can substitute for Si atoms. Consequently, the activity and the properties of the zeolite may be modified. The catalytic activity is in relationship with the acid centres situated on the intracrystalline surface.

¹ Intospace GmbH, Prinzenstrasse 17, D-3000 Hannover 1 (Germany).

² Rhône-Poulenc Recherches, Centre d'Aubervilliers, 52, rue de la Haie Coq, F-93308 Aubervilliers.

More than 150 synthetic zeolite types and 40 zeolite minerals are known. Natural zeolites (e.g. clinoptilolite, phillipsite, chabazite, etc.) are to be found in large quantities and high purities (> 90 %) in rocks of volcanic origin. They are ubiquitous in nearly every basalt formation. Synthesis of these materials was first attempted under those conditions under which they were presumed to have been naturally formed (at high temperature, high salt concentrations and under autogeneous pressures). This changed dramatically in 1949 when workers at Union Carbide synthesized zeolites by low temperature hydrothermal processes.

Today, most commercial zeolites are synthetic materials with high purities. The starting point is crystallization in autoclaves or open reactors from a more or less homogeneous gel obtained from a silica and an alumina source combined with water and high pH conditions (OH⁻). The temperature is between 50-160 °C producing a pressure of less than 30 bars for a few minutes to a few days.

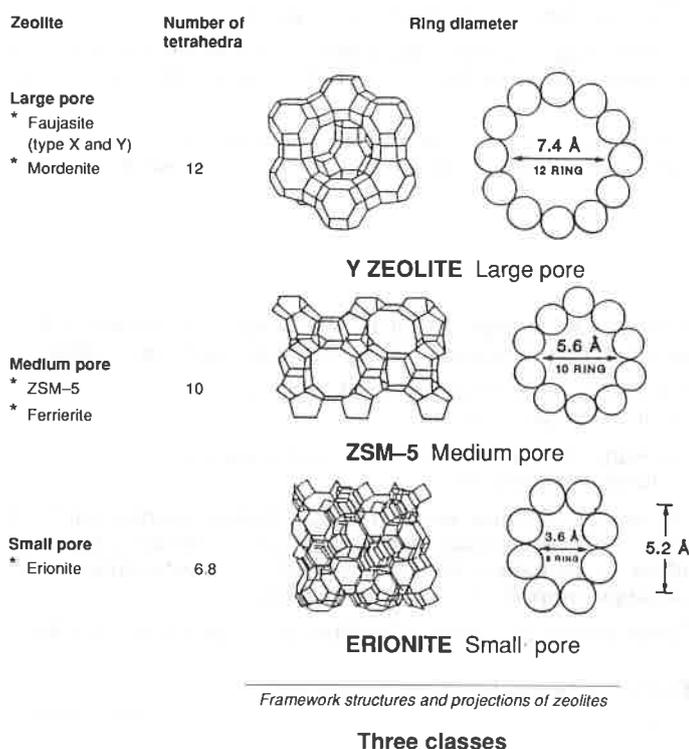


FIGURE 3. - Commercially important synthetic zeolites used in catalytic applications.

Hence, the difficulty is to control the process in order to produce a reaction range where a single-phase, fully crystallized product may be isolated (figure 4). The initial metastable phase is transformed successively into one or more phases of higher stability according to the Ostwald law.

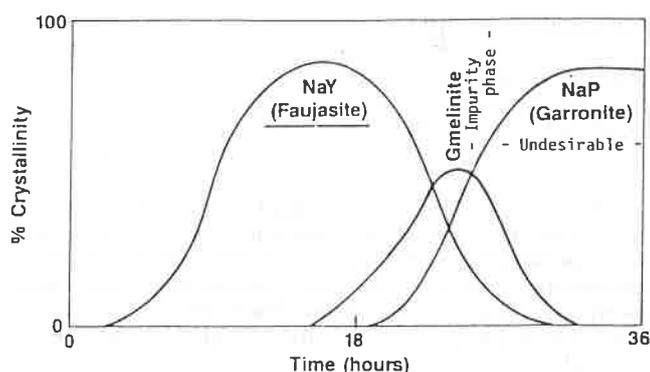


FIGURE 4. - A typical multiphase crystallization sequence, in this case for faujasite - a major catalyst component. The optimum product "window" has a short survival interval.

The yield of the zeolite synthesis is optimized by an induction period ("aging process") during which the reaction mixture is held near ambient temperature prior to raising the crystallization temperature. Small nuclei form during this phase.

In some cases, the synthesis may be performed in the presence of structure directing agents called templates, generally consisting in large organic cations like the tetramethylammonium (TMA) ion [2]. These templates have to be burned off the channels after crystallization.

After possible specific chemical reactions involving the framework atoms, the zeolite is well mixed with a binder, glue and/or diluent, and then pressed into beads, pills, tablets or extrudates to be used directly. Zeolites can also serve as a supporting structure for active compounds.

As all compounds related to silica, the dry zeolites are pulverulent and irritating for the respiratory system, but only those which crystallize as fibres (natrolite, erionite) are supposed dangerous (like asbestos).

Industrial applications of zeolites [3] [4] [5]

Major examples of zeolite uses will be reviewed successively in the following areas :

- Molecular sieves and drying agents.
- Ion exchangers :
 - applications in the nuclear industry,
 - environmental applications,
 - agriculture interest,
 - consumer applications,
 - medical and cosmetic uses.
- Catalysts :
 - applications in the petroleum industry,
 - use in organic chemistry.

Adsorption and molecular sieves

Separation of bulk hydrocarbons and linear paraffins

The linear paraffins that are produced as the desorbate are used for the manufacture of synthetic detergents while the raffinate is used as high-octan gasoline or low freezing point jet fuel.

Separation of aromatic in the liquid phase

Synthetic zeolites help to fractionate mixtures of liquids (Sorbex processes). It is difficult to separate aromatic isomers, such as xylenes and ethylbenzenes, by distillation (similar boiling points). Higher separation factors may be achieved in an adsorption system containing zeolites.

Separation of air

Production of oxygen and nitrogen (preferentially adsorbed) is carried out by pressure swing adsorption (PSA) over a zeolite adsorbent (5 Å or 13 X). It is largely used in small scale operations (domestic production of oxygen for asthmatic patients) in spite of its low energy efficiency.

Drying agents (general-purpose desiccants)

- Sealed cartridges of 3 Å, 4 Å and clinoptilolite are included in refrigeration circuits, vehicle braking (hydraulic brake systems of trucks and buses), air conditioning systems, transformers.
- Removal of moisture and/or organic vapours in sealed dual-pane windows. 4 Å zeolite mixed with silica gel.
- Protection of automobile exhaust systems from moisture and acid gases.
- Use in drying and purification plants.
- Hydrogen adsorption in fibre optic cables.

The optical fibres are kept in a substantially H₂-free environment by incorporating 0.2-15 Wt % of a Ag-exchanged zeolite into the water-blocking compound of the cable.

Use for gas purification [6a]

In natural gas treatment zeolites help to remove H₂S. General pollution control : mercury vapour, sulphur dioxide, nitrogen oxides (NO_x), etc.

Some examples of typical commercial applications are given in Table II.

TABLE II. - Operating principles of some commercially important zeolite molecular sieves [6].

Sieve Type	Application	Operating Molecule Sieving	Principles Polarity
3A	Drying of olefin-containing gas eg. cracked gas	Exclusion of olefins	High specificity for water
	Natural gas treatment (drying and removal of carbon dioxide)	Exclusion of hydrocarbons	High specificity for H ₂ O + CO ₂
5A	Separation of N-paraffins from petroleum fractions Separation of oxygen from air	Exclusion of isoparaffins and aromatics	specificity for nitrogen
13X	Sulphur removal from petroleum fractions		Specificity for mercaptans and sulphides

Gas storage systems

Zeolites can encapsulate gases at high pressures and elevated temperatures. When quenched at room temperature, the gases remain trapped and the system remains stable for very long periods of time. To obtain a quantitative desorption, the zeolite is destroyed by chemical dissolution or heated to a higher temperature. Possible storage of H₂, Ar, Kr, He, CH₄, etc.

- ⁸⁵Kr produced by nuclear fusion in light water reactors can be encapsulated into zeolites.
- ¹⁴C is released during the dissolution of space fuel as ¹⁴CO₂ which can be removed by selective adsorption on a molecular sieve.
- ¹²⁹I released as elemental iodine or organic iodides during fuel reprocessing can be separated and retained using silver-exchanged zeolites (which can be recycled).

Beverage carbonation/sprays

The considerable adsorption capacity of zeolites for carbon dioxide is utilized in a novel method for beverage carbonation at the time of use, rather than bottling under pressure. It also helps to preserve the ozone layer as CO₂ is used as the propellant gas in spray bottles.

Chemically loaded molecular sieves

The isolation of a reactive chemical or a catalyst is made possible by adsorption within the zeolite cavities until the time when it is needed for reaction (resin and rubber synthesis). Release is achieved by displacement with water or heating.

In other cases, the zeolite may be added to scavenge a by-product.

Gas chromatography

Use in gas/solid chromatography.

Ion exchange

Applications in the nuclear industry [7]

Long-term storage of long-lived hot radioisotopes (Cs⁺ and Sr⁺⁺) from nuclear plants fission by-products is achieved by drying the zeolite or clay-zeolite composites which are stable to ionizing radiation (cumulative radiation dose above 10¹⁰ rads) and have low solubility (in the pH domain 5-10.5), good dimensional stability and high selectivity (advantages over organic resin ion exchangers). At high temperature, the zeolite containing the radioisotopes can be converted to a glass (very low leach-rate).

At the time of the Three Miles Island accident, 2.3 kg of ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs as well as 0.3 kg of ⁹⁰Sr were fixed on a synthetic zeolite. Zeolites have also been used at Tchernobyl.

Isotopic enrichment

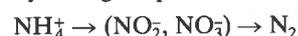
The preparation of curium 247 was reported by irradiation of lanthanide or trivalent actinide exchanged into X or Y zeolites.

Environmental applications

Improvement of mud filtrability and decanting

The removal and recovery of metals is possible with high selectivities for various metals (Pb²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, etc.). It is mainly used in case of diffuse pollution with low concentration of toxic metals. The extraction of heavy metals is performed in bioreactors.

Waste water purification [8] by removal of ammonia and ammonium ions from aqueous effluents (clinoptilolite) with regeneration of the brines by biological processes :



Agricultural applications [9]

Soil Improvement

Zeolites exchanged with the nutrient ions ammonium (NH₄⁺) and potassium (K⁺) can be added to soils as ionic-type fertilizers with slow release in soils. Micronutrients, such as iron, copper, manganese and zinc, can be supplied by the zeolite. Relatively impure natural zeolites can be used.

- Additionally, the zeolite may function as a diluent in fertilizer mixtures and as an additive for improving physical properties of the soil.
- The observed growth and yield improvement of farm crops could result from the adsorption and retention of ammonia nitrogen and potassium, maintenance of water content and prevention of rott decay.

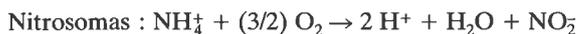
Stock-farming

- Zeolite minerals (clinoptilolite, zeolite A) added to the diets of pigs (5-6 % supplementation), chickens and ruminants in Japan have shown significant increases in gain of body weight per unit of feed. Also the presence of the zeolite in their diet contributed to the well-being of the animals with a considerable reduction of sickness and mortality. Dietary and antibiotic behaviour are not understood (reduction of NH₄⁺ by selective exchange ?).

Aquaculture and biotechnology

- Zeolites may be used as filters for water, fertilizers for aquarium plants and diet supply for fish.

• Removal of NH_4^+ from waste water by ion exchange. It is a simple fixation of NH_4^+ followed by a continuous biological regeneration. Two bacterial species are fixed on granulated clinoptilolite [10] :



Consumer applications

Laundry detergent builders [11] [12]

The principal divalent ions in water which are harmful in the laundry process are Ca and Mg.

• Zeolite A is a very effective insoluble ion exchange builder for removal of Ca^{2+} and zeolite X exchanges Mg^{2+} rapidly. In conjunction with other additives they can replace the sodium polyphosphates.

• The market is increasing rapidly (> 50 % phosphate-free washing powders in Germany) and the world production capacity of zeolite A amounts of 6,000,000 tons per year.

• Used zeolites can be regarded as non-hazardous materials following environmental tests.

Tooth paste abrasives

NaHA and CaHA hydrated powders, upon incorporation into a toothpaste formulation, provide effective abrasive action for teeth-cleaning. They are prepared from NaA and CaA by partial hydronium ion exchange with mineral acid to eliminate unwanted alkalinity.

Medical and cosmetic uses

Regeneration of artificial kidney dialysate solution using ion exchange capability (NH_4^+ selective).

Zeolite disinfecting agents

Ag^+ , Cu^{2+} and/or Zn^{2+} zeolite is a water and heat resistant bactericide especially effective in disinfecting drinking water.

Catalysts

This chapter is intended to demonstrate the numerous possibilities in which zeolites can be employed as catalysts in the petroleum industry and in organic chemistry.

Advantages of zeolites in heterogeneous catalysis

Zeolites are industrial heterogeneous catalysts which combine different properties (high acidity, shape selectivity and possible support for active components). Know how obtained from petrochemical processes on the catalytic properties of zeolites is being used nowadays for organic synthesis.

For instance, W. Hoelderich at BASF systematically investigated the use of zeolites for catalysing organic reaction and today holds more than 120 patents dealing with the synthesis of fine chemicals and their intermediates [13-18].

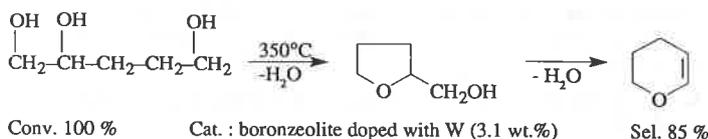
By suitable tailoring of these materials, one can combine a number of complex individual reactions into a "one pot" synthesis. Multifunctionality is a characteristic of heterogeneous catalysts which helps them to gain in importance [17].

After doping zeolites - either by ion exchange or by impregnation - with noble or heavy metals, it is now possible to combine dehydration and hydrogenation, isomerization and dehydrogenation or dehydration and rearrangement into a single process step.

Reactions involving several steps or multifunctional catalysis

e.g. : dehydration and rearrangement [19].

One reaction step instead of two and a higher yield of the rearrangement.



Another important capability of zeolite catalysis is their selectivity in comparison with classic synthetic pathways. Competing parallel reactions which usually lead to complex mixtures may be diminished or avoided. Basic advantages of zeolite type catalysts compared with conventional homogeneous systems are summarized in Table III.

TABLE III. - Advantages of heterogeneous over homogeneous systems.

Heterogeneous	Homogeneous
<ul style="list-style-type: none"> - Improved selectivity and high activity. - Easy separation of the catalyst from the reactive solution. - Possible thermal regeneration - No saline sewage. - Limited corrosion of the plant. 	<ul style="list-style-type: none"> - Competing consecutive or parallel reactions. - Complex mixture difficult to separate. - Low yield in end product.

Industrial catalytic applications [20]

The commercial use of zeolites as catalysts is a rather recent development (1959). The development of synthetic routes for manufacturing faujasite-type zeolites in big quantities led to their rapid introduction as cracking catalysts (Figure 5).

The major employment of zeolites is as acide cracking catalysts. The world consumption for this purpose is around 350.000 tons annually.

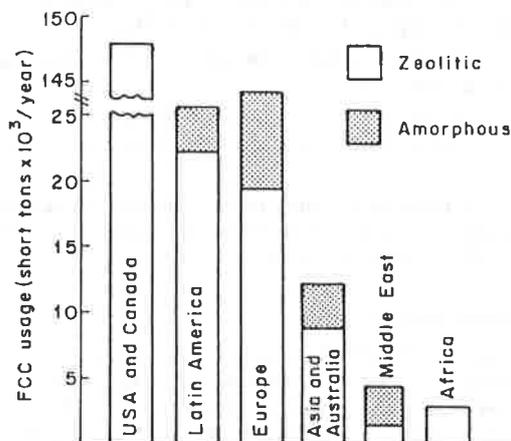


FIGURE 5. - Usage of FCC catalysts (D.E.W. Vaughan in R.P. Townsend ed.) (Properties and Applications of Zeolites, Chemical Society Special Publication, 1980, 33, p. 298).

Recent research efforts are directed toward the discovery and use of unique zeolites in the following areas :

- petroleum refining,
- production of syngas,

- manufacture of petrochemicals,
- abatement of NO_x in industrial effluents.

Six properties make zeolites attractive as heterogeneous catalysts :

- well defined crystalline structure,
- high internal surface areas,
- uniform pores,
- good thermal stability,
- ability to adsorb and concentrate hydrocarbons,
- highly acidic sites when ion exchanged with protons.

Catalytic cracking of crude oils in a fluidized bed reactor (figure 6)

Preferred fluid cracking catalysts (FCC) are all faujasites able to increase the yield of gasoline range products, especially those with high octane ratings (high contents of olefines and aromatics).

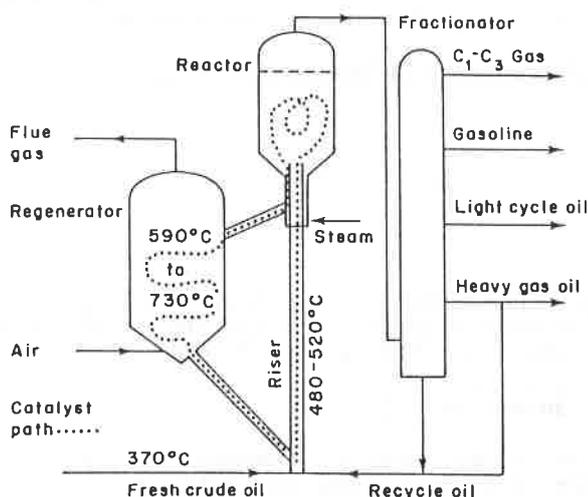


FIGURE 6. - Conventional layout of a fluidized bed cracking reactor and its associated processes (D.E.W. Vaughan in R.P. Townsend ed.) (Properties and Applications of Zeolites, Chemical Society Special Publication, 1980, 33, p. 301).

Hydrocracking

Heavy and residual gas oils are upgraded oil-heating, jet and diesel fuels and petrochemical feedstocks. High silica zeolites, such as synthetic faujasites, mordenite and erionite with a mixed metal composition (allowing hydrogenation-dehydrogenation properties), are used.

Selectoforming

N-paraffins from reformer product streams are selectively cracked (erionite, ZSM-5) to liquid propane gas which can be easily separated so eliminating low octane rating fractions from the product fuel. In this way the process increases the octane number.

Hydroisomerization or C5/C6 isomerization

Many refiners have been adding pentane and hexane isomerization capacity to meet the octane shortfall caused by the phase-out of tetraethyl lead in gasoline. A reduced Pt "large pore" mordenite is used.

Dewaxing

Long-chain linear and slightly branched paraffins have high melting points and adversely affect the cold flow properties of the oil (high pour points). ZSM-5 is used to selectively crack the long-chain linear paraffins to gasoline and LPG. This process can also make very high quality jet fuels, when combined with a subsequent hydrotreating step.

Benzene alkylation or ethyl benzene synthesis

This production is a vital stage towards the formation of styrene for polystyrene manufacture. The use of ZSM-5 eliminates the corrosion and waste disposal problems associated with the Friedel-Crafts reaction (AlCl_3 and BF_3 catalysts) and improves the reaction selectivity.

Xylene isomerization

It is the largest petrochemical application of zeolites (ZSM-5). The demand for p-xylene (used in polyester production) is larger than for o-xylene. p-xylene has a favoured diffusion rate in the zeolite crystal.

Production of syngas

The methanol to gasoline (MTG) process of Mobil converts coal and natural gas to liquid fuels with intermediate methanol production using medium pore zeolites, such as ZSM-5 [21].

The zeolite catalyst used in MTG plants has the ability to convert oxygenated feeds to hydrocarbons and by a clever use of the time on stream other useful products can be collected. The basic process can be used to produce chemical feedstocks rather than fuels.

The chemical production from syngas and crudes are economic options for the future. e.g. : methanol to olefins (MTO) process. Union Carbide's MTO process with SAPO (silicoaluminophosphate) zeolite produces olefins in very high yields (> 90 %) and no aromatics.

Reduction of NO_x effluents

Selective catalytic reduction of NO and NO_2 using mordenite or Y-zeolites is a way to control NO_x emissions. In this process NH_3 is used as reducing agent to convert NO_x to N_2 and H_2O . Main applications are for power plants, nitric acid plants, and stationary gas and diesel engines. The zeolite-based catalysts are more efficient and less sensitive to contaminants than competing catalysts.

Synthesis of organic intermediates and speciality chemicals [13-18, 22, 23] (see Table IV)

This is a field for new applications of zeolites. The following list organic of reactions shows the potential interests and advantages of these catalysts for the chemical industry :

1. Electrophilic and nucleophilic aromatic substitutions.
Alkylation, acylation, halogenation, hydroxylation, nitration, hydrolysis, ammonolysis, etc.
2. Nucleophilic substitutions of aliphatic compounds.
Synthesis of amines, thiols, ethers and esters, etc.
3. Addition and elimination reactions.
Olefin hydration, additions of alcohols, thiols, amines.
Dehydration of alcohols, ethers, etc.
4. Isomerization reactions and rearrangements.
Isomerization of aromatics (xylenes, dihalogenobenzenes, etc.).
Isomerization of aliphatic compounds (olefins).
Rearrangements of compounds having functional groups (aldehyde, epoxide, ketone, etc.) : Beckmann, pinacolone, Wagner- Meerwein.
5. Hydrogenation (olefins) and dehydrogenation (alkanes) reactions.
6. Oxidation reactions.
Oxidation and epoxidations of olefins using hydrogen peroxide.
Partial oxidation of alkanes.
Hydroxylation of aromatics by H_2O_2 .
7. Condensation and cyclocondensation reactions.
Aldol condensation of aldehydes and ketones.
Diels-Alder cyclo-additions.
Building of aromatic heterocycles.

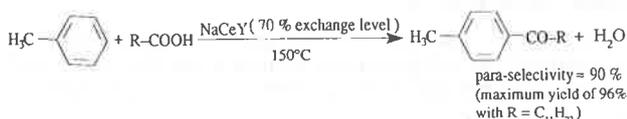
TABLE IV. - A Few Striking Examples of Synthesis

1. Friedel-Crafts acylations

Acylation of toluene

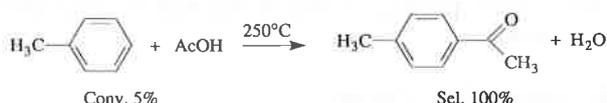
AlCl_3 is replaced by :

- a Ce-exchanged Y-zeolite [24]



In this case, the yield increases as the chain length of the acylation agent increases. No reaction is observed with R = Me.

- a HZSM-5 zeolite [25]



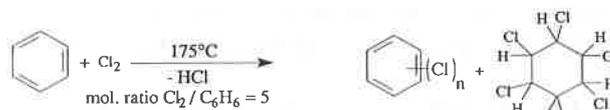
Acylation of heteroaromatics [26, 27]

X	Conv. (%)	Catalyst	T (°C)	Sel. (%)
S	24	B-zeolite	250	99
O	23	Ce, B-zeolite	200	99
NH	41	Cs, B-zeolite	150	98

The use of Lewis-acids is avoided and thus contributing to the protection of the environment.

2. Halogenation

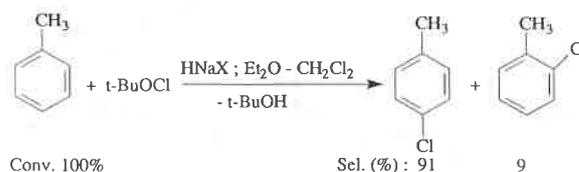
Chlorination of benzene [28] (ionic substitution versus addition)



Conv. (%)	Catalyst	Selectivity (%)	
100	RE-Y *	97	3
98	NaHZSM-5	10	90

* RE-Y = rare earth exchanged Y-zeolite (faujasite).

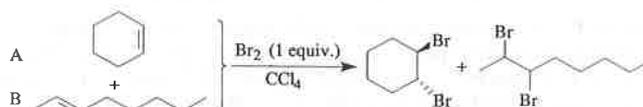
Chlorination of alkylated aromatics [29]



In the presence of the zeolite the p/o-isomer ratio is higher than when conventional Lewis acid catalysts such as FeCl₃ is employed (para 50 % ; ortho 50 %) [30].

Dibromination [31]

This example shows the possibility of shape selection between chemically similar functional groups.



System	Selectivities (%)		Comment
No zeolite (Z)	65	35	
[Z + (A + B)] + Br ₂	96	4	surface reaction
(Z + Br ₂) + (A + B)	17	83	pore shape selectivity

Zeolites in the chemical industry

From an industrial point of view, economic constraints play a major role in the choice of the reactions which can benefit from the use of zeolites.

For each member of a group of important organic intermediates the following aspects have to be accounted for to obtain the most appropriate estimate of the economical interests in a given synthesis :

- Raw materials available close to the plant,
- Possible use of a reaction sub-product which can be given some added value with possible destruction, separation and/or reuse of the other by-products. It can favour the creation of a new product line or strengthen the one this chemical belongs to,
- Simplification of an already existing synthetic route,
- Separation of a complex mixture made possible,
- Improvement of security and decrease of pollution hazards.

Conclusion

Shape selective acid catalysts will progressively make possible to improve and commercially exploit numerous economically interesting organic reactions. Limitations of homogeneous catalysts, environmental and process engineering problems occurring in the separation, work-up or possible recycling of those materials can be overcome by a possible change to heterogeneous catalysis.

Zeolites may contribute significantly to the reduction of raw material and energy costs and to the protection of the environment. Applications are just beginning, but new horizons are appearing rapidly.

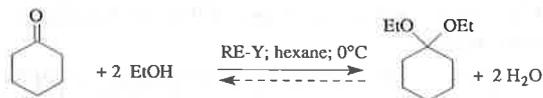
Miscellaneous

Environmental applications

Weather modification

Powdered dehydrated synthetic zeolites act as crystallization nuclei for water and water vapour.

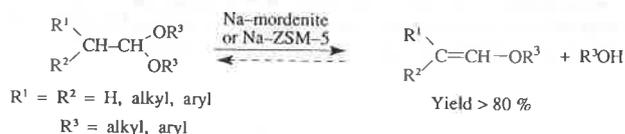
3. Acetalisation [32,33]



Water scavenger (3Å molecular sieve)	Yield (%)
Absence	30
Presence	100

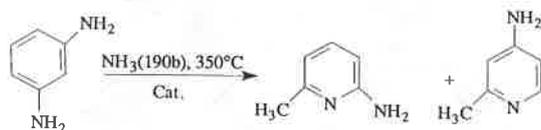
4. Elimination of alcohol [33, 34]

Synthesis of enol ethers by a C-O bond cleavage of acetals.



The zeolites are superior to the conventional homogeneous catalysts in both selectivity and lifetime. This possibility is an alternative route for the production of vinyl ethers (polymers) without starting from acetylene.

5. Benzamine rearrangement [35, 36]

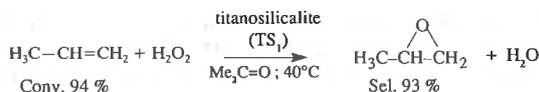


Conv. (%)	Catalyst	Sel. (%)
43	HZSM-5	83
29	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	89
16	Al ₂ O ₃	57

* (mol. ratio H₃N/C₆H₄(NH₂)₂ = 60)

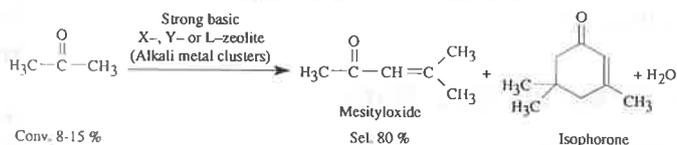
The zeolite demonstrates superior properties over other acid catalysts thus providing a useful new route for aminopyridines replacing the complicated Chichibabin reaction.

6. Epoxydation of olefins [37, 38]



A new synthetic route is combined with environmental advantages.

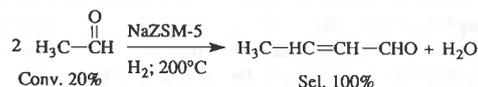
7. Aldol condensation [39-42]



The spatial limitations favour the formation of the less bulky mesityloxide.

The zeolite catalyst is superior to the more conventional α-Al₂O₃ (conversion 28 %, selectivity 44 %) and the product spectrum can be changed by manipulation of the catalyst's properties.

A patent by Mobil shows the possibility to obtain crotonaldehyde selectively from acetaldehyde in the presence of a common basic zeolite [43].



8. Heterogeneization of bimetallic catalytic systems

Very recently, the groupe of Professor Jacobs has published an elegant piece of work in which it is shown that both metals of the Wacker catalyst (Pd and Cu) can be exchanged on faujasite type zeolites with specific Si/Al framework ratios. The heterogeneized Wacker system catalyzes the oxidation of ethylene into acetaldehyde in exactly the same way as the homogeneous system [44].

Solar energy

Zeolite combined heating and cooling systems have also been developed. At ambient temperature a large quantity of water vapour is adsorbed and when heated most is desorbed even at high partial pressures. Zeolites are irradiated by the sun and water vapour is desorbed during the day, condensed and stored during the night. The heat of condensation is given to the external water loop (hot-water and space heating provided).

Oil pollution treatment

Adsorbant : zeolite + binding agent (methylsiloxane, tartaric acid, sodium bicarbonate).

Capacity : 0.7 g oil for 1 g zeolite.

Agricultural applications [9]

Stock-farming

Zeolite minerals are used to control malodor due to animal wastes. In poultry houses, ammonia and hydrogen sulfide levels can be greatly reduced.

Consumer applications

Flame extinguishers

A zeolite powder may function as a dry solid flame extinguisher by the following actions :

- blanketing effect by the release of an adsorbed gas like H₂O vapour or CO₂,
- production of a cooling effect (water vapour release),
- mechanical reduction of heat flow from the flame to the cold combustibles,
- release of a chemical flame inhibitor.

Electrical conductors

Mobile cations located in zeolite channels impart ionic electrical conductivity suitable for use in an electrostatic copying process.

Medical and cosmetic uses

Zeolite containing bases for topical pharmaceuticals

Topical pharmaceuticals (ointments, etc.) contain zeolite as base material to regulate the release of active ingredients and to prevent the volatility of the substances.

In-vivo imaging

Paramagnetic complexes (gadolinium hydrates) have been proposed for medical imaging examinations. Only a very small amount of material is needed for the three-dimensional imaging of the gastrointestinal tract with the following advantages : non-toxic, high sensibility, quick elimination, possibility to take as many pictures as necessary.

Body deodorant powder containing zeolites

Preparation by encapsulation of crystalline zeolite particles (e.g. Cu-exchanged A-type zeolite) with an inorganic compound (silicate, carbonate).

New research directions

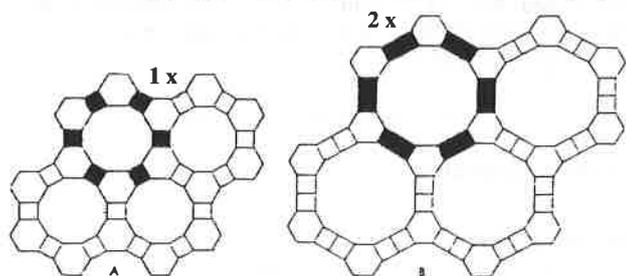
New materials

Silicates and aluminophosphates

During the last ten years, most of the work done in the field of new zeolitic materials synthesis has followed two main axes :

- New chemical composition of known structures ; for example : ZSM-5 with B, Ga, Fe [45], Ti [46, 47], Ge [48] in tetrahedral substitution for Si.
- New structures, essentially based upon the aluminophosphate framework.

One of the main issues in this point is to find a structure with a channel opening larger than the 7.4 Å of the faujasite family. This has been done recently (Figure 7) with the discovery of the VPI-5-aluminophosphate [49, 50]. Even if this is a major discovery in the field of new materials, it must not be forgotten that the already known MCM-9 could be considered as a structural analog of the VPI-5 in the silico-aluminate family. Moreover, R. Szostak at the Georgia Institute of Technology has demonstrated that VPI-5 and H1, discovered by D'Yvoire in 1961 were structural analogs. More recently an ultralarge pore gallium-phosphate material called cloverite by their inventors, H. Kessler of the CNRS, Laboratoire de Matériaux Minéraux in Mulhouse (France), and C. Baerlocher of the Swiss Federal Institute of Technology (ETHZ) in Zurich, has been discovered [51].



Aluminum-phosphorus-oxygen frameworks (AlPO₄)

AlPO₄-5
Union Carbide
E.M. Flanigen
1983
(12 ring)

VPI-5
Virginia Polytechnic Institute
Mark Davis
1987
(18 ring)
Excellent thermal stability has been reported.
First molecular sieve with pores larger than 10 Å.

FIGURE 7. - New Zeolites : The example of the aluminophosphate family.

Only a few structures are fully determined.

In the large family of the microporous solids [52] many new compounds have been developed.

The two main directions, which have been worked out are in the following order of importance :

- Opening of lamellar structures, whose most [53] [54] representative compounds are pillared clays. They offer the same versatility as zeolites do with a somewhat bigger opening (9 Å and more) and the more pronounced possibility to heterogenize homogeneous catalysis.
- Synthesis of microporous aggregates [55] offering a completely different matrix chemical composition, which can be adapted to the specific need of the application by the usual chemical modification of amphoteric oxides.

These materials could offer an alternative to zeolites in some specific applications.

New approaches to the properties of zeolites : use of computers

Today, spectacular advances are also being made in the use of theoretical calculations to produce computer graphics [56] [57] of zeolite structures and to study their properties (Figure 8).

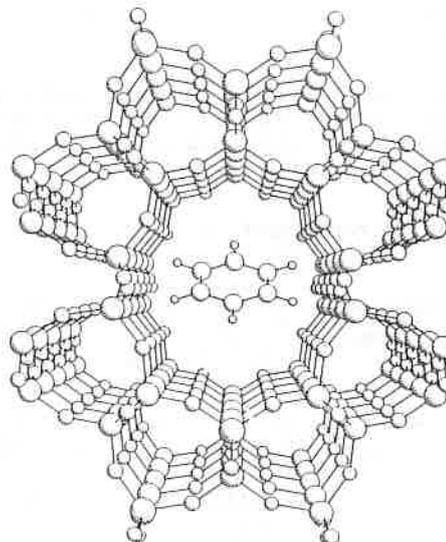


FIGURE 8. - The computer-generated graphic of a benzene molecule sorbed in the channel of zeolite Theta. I. B.P.

These modelling techniques (for a few years largely used as protein structure predictions) have a wide range of applications which include : cation distributions, acid strengths of catalytic sites, intergrowth phenomena, derivation of new structures, molecular adsorption and selective diffusion of organic molecules through zeolite frameworks. This new instrument will help in finding new structures and their relationships with the ones that are already known.

Another new area of research which has interesting prospects is the investigation of the zeolites unusual electronic properties.

Zeolites as molecular electronic materials

Though still at a fairly early stage those studies may well quickly offer a wide range of new applications [58, 59] as suggested below.

Intrazeolite semiconductors

Microscopic particles (5-100 Å) of peculiar electrical, optical and magnetic properties can be included in zeolite matrices (large crystals) with a very uniform size distribution. After incorporation CdS, CdSe and ZnS semiconductor clusters present

interesting optical properties for potential photocatalysis or photoconversion applications. Sodalites (β -cages) encapsulating silver anions have also been prepared with photo-optical characteristics for high resolution imaging and data storage. Selenium chains stabilized in various zeolite channels show photoconductivity with possible use in photoelectric devices and xerography.

Conducting polymers in zeolites

Conducting and semiconducting chain structures (polythiazyl, polypyrrole and polyaniline) can be encapsulated in zeolite channels to form "isolated" 1D conducting chains.

Intrazeolite electron-transfer chains

Redox active molecules can be introduced within a zeolite framework and serve as models for photosynthetic chains and energy conversion systems.

Zeolite electrodes

After appropriate modifications of their composition, zeolites can be used as part of electrode systems of high product selectivities or as matrix for the electrode components. They may be used as solid electrolytes in ion-selective electrodes and as cathode materials in batteries.

Zeolite batteries

Solid state multiple-layer batteries with excellent operating characteristics have been built. They are based on the ionic conduction (cation mobility) and thermal stability (500 °C) of zeolites.

NH_4^+ and H_3O^+ zeolites A, X or Y with Pt electrodes show possible fuel cell applications.

Chemical sensors

Zeolites may be used as size and shape selective chemical sensors. Their potential applications range from moisture sensing, oxygen monitoring, carbon monoxide detection to the selective detection of gas like ethylene, ethane, etc. The optical properties of intrazeolite luminescent metal probes (like Eu^{3+} , Mn^{2+} , Ag^+ , etc.), the change of the dielectric constant [60] of the zeolite (Pt doped), etc. are used.

Zeolites as non-linear optical materials

Organic molecules (p-nitroaniline, etc.) can be confined in an acentric zeolite host (AIPO-5) to get non-linear optical (NLO) effects.

Zeolite membranes and thin films

The major use of these microstructures offering a controlled porosity in the 10 Å range is in chemical sensors as "molecular sieve" elements.

Only those molecules which are able to go through the membrane will be detected at the sensor surface. The zeolite crystals are incorporated in a glass or ceramic matrix of which the synthesis derives from sol-gel technology. Thin composite coatings can also be produced by electrodeposition methods.

Zeolite catalysts as inorganic mimics of enzymes

Publications are beginning to appear which indicate the importance of zeolite catalysts in stereochemistry.

New development in the fields of phosphates, clays, etc. will offer the possibility to combine catalytic properties and shape selectivity.

The silicon-based zeolite frameworks may replace the 3D protein portion of natural enzymes with which they have a number of striking structural similarities [61]. Some new revolutionary cata-

lysts may be found combining the features of metalloenzymes and metal-ion-containing zeolites as mentioned below :

- Metal phthalocyanine complexes can be trapped in faujasite supercages which still retain their shape selectivity. Substrate selectivity has been demonstrated by this new catalyst which also exhibits regioselectivity and stereoselectivity. This opens up the possibility to steer organic reactions, such as partial oxidations, in a particular direction less favoured when a homogeneous catalyst is employed.

- The iron proteins hemoglobin and myoglobin.

A synthetic mimic, a cobalt-salten complex inside a zeolite Y supercage, shows a remarkable stability toward autoxidation and negative co-operativity.

- The cytochrome P450

Cytochrome P450 are monooxygenase enzymes which have the unique ability to convert, for example, unactivated alkanes to alcohols with high selectivities. Numerous models of the heme-iron active site of these enzymes have been designed and one of them which consists of a Fe/Pd/A zeolite compares favourably with the selectivity of the natural systems.

All these advances will enable scientists to proceed further along the road leading to enzyme type catalysis, the most subtle form of shape selectivity.

References

- [1] U. Müller, G.I.T., **1989**, 5.
- [2] G.T. Kerr, *Scient. Amer.*, **1989**, 82.
- [3] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, **1988**, 149.
- [4] E.M. Flanigen, *NATO ASI Ser.*, **1984**, 80, 3.
- [5] Patent Reports in *Zeolites* issues of **1986**, **1987**, **1988**, Vol. 6,7 and 8.
- [6a] *Zeolite Technology and Applications. Recent Advances* (J. Scott Ed.), Noyes Data Corp, **1980**, 372 p.
- [6b] R.S. Taylor, *Pillared layered structures : current trends and applications* (I.V. Mitchell Ed.), Elsevier Applied Science, **1990**, 6.
- [7] D.W. Breck, *The Properties and Applications of Zeolites*, (R.P. Townsend Ed.), Spec. Public., Chem. Soc., London, No. 33, **1980**, 391.
- [8] D.W. Breck, R.A. Anderson, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, **1981**, 15, 638.
- [9] *Zeo-Agriculture : Use of Zeolites in agriculture and aquaculture* (W.G. Pond, F.A. Mumpton Eds), Westview Press, Boulder, Colorado, **1984**.
- [10] R. Régis, *L'eau, l'industrie, les nuisances*, **1989**, 129, 43.
- [11] M. Sittig, *Detergent manufacture including zeolite builders and other new materials*, Noyes Data Corp., **1979**.
- [12] I. Yamane, T. Nakazawa, *Proc. 7th Int. Zeol. Conf.*, Tokyo, **1986**, 991.
- [13] W.F. Hoelderich, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 58, 631.
- [14] W.F. Hoelderich, *Nato ASI Ser.*, Ser. B, **1990**, 221, 319.
- [15] a) W.F. Høelderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, 4, 69 ;
b) *Proc. Int. Symp. Acid-Base Catalysis*, Sapporo, Kodansha, Verlag Chemie, **1989**, 5.
- [16] W.G. Høelderich, M. Hesse, F. Näumann, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **1988**, 27, 226.
- [17] W.F. Høelderich, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, 41, 83.
- [18] W.F. Høelderich, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 1983.
- [19] W.F. Høelderich, R. Fischer, W. Mesch, *Germ. Pat.* 3636430, **1986**, to BASF AG.
- [20] D.E.W. Vaughan, N.Y. Chen, T.F. Degnan, *Chem. Eng. Progr.*, **1988**, 25.
- [21] C.D. Chang, A.J. Silvestri, *ChemTech*, **1987**, 624.
- [22] K.M. Minachev, Y.I. Isakov, T.A. Isakova, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, 49, 1085.
- [23] M. Guisnet, G. Perot, *J. Mol. Catal.*, **1990**, 61, 173.

- [24] a) B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, J. Graille, D. Pioch, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 2128 ;
 b) B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, J. Graille, D. Pioch, *J. Mol. Catal.*, **1987**, *42*, 229.
 [25] B.B.G. Gupta, EP Appl. 239383 (1987) to Celanese Corp.
 [26] W.F. Hölderich, H. Lermer, M. Schwarzmann, Germ. Pat. 3618964, (1987) to BASF AG.
 [27] H. Lermer, W.F. Hölderich, T. Dockner, H. Kœchler, Germ. Pat. 3724035 (1987) to BASF AG.
 [28] T. Huizinga, J.J.F. Scholten, Th. M. Wortel, H. van Bekkum *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 3809.
 [29] a) K. Smith, M. Butters, B. Nay, *Synthesis*, **1985**, 1157 ;
 b) Brit. Pat. 2155009 (1985) to BP.
 [30] H.G. Franck, J.W. Stadelhofer, Industrial Aromatic Chemistry (Raw Materials, Processes, Products), Springer Verlag, **1987**, 165.
 [31] K. Smith, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, *59*, 55.
 [32] W.F. Hölderich, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, *58*, 648-649.
 [33] T.H. Wortel, W.H. Esser, G. van Minnen-Pathuis, R. Taal, D.P. Røelofsen, H. Van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas*, **1977**, *96*, 44.
 [34] A. Corma, M.J. Climent, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal.*, **1990**, *59*, 333.
 [35] C.D. Chang, P.D. Perkins, *Zeolites*, **1983**, *3*, 298.
 [36] H. Le Blanc, L. Puppe, K. Wedemeyer, Germ. Pat. 3332687 (1985) to Bayer AG.
 [37] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1987**, *37*, 413.
 [38] C. Neri, B. Anfossi, A. Esposito, F. Buonomo, Eur. Pat. 100118 and 100119 (1984) to ANIC SpA.
 [39] L.R. Martens, W.J. Vermeiren, D.R. Huybrechts, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, Proc. 9th Int. Congr. Catal. Calgary, Canada, **1988**, *1*, 420.
 [40] T. Yashima, H. Suzuki, N. Hara, *J. Catal.*, **1974**, *33*, 486.
 [41] P. Chu, G.H. Kuehl, US Pat. 4 605 787 (1986) to Mobil Oil.
 [42] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1987**, *34*, 255.
 [43] US pat. 5 026 919 (1985) to Mobil Oil.
 [44] P.H. Espeel, M.C. Tielen, P.A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 669.
 [45] R. Szostak, T.L. Thomas, *J. Catal.*, **1986**, *100*, 555.
 [46] F. Pat. 2 189 816 (1981) to ANIC Spa.
 [47] F. Pat. 2 629 443 (1988) to Rhône-Poulenc.
 [48] F. Pat. 2 629 444 (1988) to Rhône-Poulenc.
 [49] D. Barthomeuf, *La Rech.*, **1988**, *19*, 252.
 [50] M.E. Davis, *Zeolites*, **1988**, *8*, 362.
 [51] C. Baerlocher, H. Kessler, *Nature*, **1991**, *352*, 320.
 [52] D.E.W. Vaughan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1989**, *49*, 95.
 [53] F. Pat. 2 512 043 to Jacobs, Poncelet.
 [54] F. Pat. Appl. 12189 (1989) to Rhône-Poulenc.
 [55] F. Pat. Appl. 6090 (1989) to Rhône-Poulenc.
 [56] S. Ramdas, *J. Compt. -aided Mol. Des.*, **1988**, *2*, 137.
 [57] *Chem. Progr.*, **1988**, 68.
 [58] G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **1989**, *101*, 373.
 [59] G. Schulz-Ekloff, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, *69*, 65.
 [60] K. Alberti et al. Proc. 2nd Ger. Workshop Zeol. Chem. Hamburg, **1990**.
 [61] N. Herron, *ChemTech*, **1989**, 542.

L'Actualité Chimique rappelle à ses lecteurs qu'elle peut servir les numéros à thèmes qu'elle a publiés au cours de ces dernières années.

Pour mémoire, il s'agit :

- Les transferts de protons (janvier-février 1991).
- Formula II (1990) : conférences plénières (mai-juin 1991).
- Les semi-conducteurs, congrès 1990 du Groupe Français de Spectrométrie Mössbauer (septembre-octobre 1991).
- L'électrochimie (janvier-février 1992).
- La microscopie à effet tunnel (mars-avril 1992).
- Les matériaux d'avenir, colloque 2 de SFC 91, (septembre-octobre 1992).

Prix, le numéro : 200 F

Commande à adresser :

Société Française de Chimie
 250, rue Saint-Jacques
 75005 PARIS

Les piles thermiques sont des sources d'énergie dans lesquelles l'électrolyte est solide et non conducteur à température ambiante. Ces piles disposent de sources pyrotechniques dont le but est de porter la température de l'électrolyte au-dessus de son point de fusion de façon à le rendre conducteur et ainsi de permettre le passage des ions, nécessaire pour assurer la décharge. A ce titre, elles sont donc considérées comme des sources d'énergie amorçables et trouvent, compte tenu de leurs puissances massique et volumique ainsi que de leur aptitude au stockage, une utilisation dans le domaine militaire : missile, bombe, fusée de proximité, mortier, mines, torpilles, etc. De plus, leur aptitude à supporter des environnements mécaniques et thermiques sévères autorise leur emploi là où des sources d'énergie à électrolytes liquides ne sont plus envisageables sans l'adjonction de dispositifs complexes leur permettant de fonctionner dans des conditions satisfaisantes (amortisseurs, réchauffeurs, etc.)

Les premières piles thermiques ont été développées en Allemagne, au cours de la Deuxième Guerre mondiale, par George Otto Erb, et équipaient les fusées V1 et V2. Ces piles ne comportaient pas de système d'activation thermique et utilisaient la chaleur transférée depuis la coque de la fusée, durant le vol, pour atteindre la température de fusion de l'électrolyte. Après la guerre, les Américains ont repris les travaux de Erb, en introduisant dans ces générateurs les sources pyrotechniques, ce qui a permis à Catalyst Research Corp., en 1947, de développer une nouvelle génération de sources d'énergie autonome, de forte puissance.

Ces piles sont généralement des sources primaires donc non rechargeables, exception faite pour les couples LiAl/LiCl-KCl/FeS ou FeS₂, étudiés dans le cadre de la propulsion du véhicule électrique.

Les principaux avantages de ces piles résident dans les faits suivants :

- puissance massique élevée pouvant aller jusqu'à 1 000 W/kg selon la durée de décharge,
- puissance volumique de l'ordre de 1 200 W/dm³, ce qui, compte tenu de l'encombrement généralement disponible dans ce type d'application, ne pourrait être réalisé à l'aide des sources d'énergie conventionnelles,
- durée de stockage élevée, de l'ordre de 20 ans, sans entraîner de baisses importantes des performances initiales,
- aucune opération de maintenance n'est à effectuer, les piles thermiques étant généralement installées à demeure dans l'équipement qu'elles doivent alimenter,
- les autres avantages qu'il convient de signaler sont l'adaptabilité des tensions de sortie par adjonctions de couples supplémentaires (empilage de type "Volta") et la possibilité de posséder plusieurs tensions de sortie débitant sur des circuits indépen-

dants. D'autre part, compte tenu de la fabrication modulaire de ces piles, les coûts sont relativement peu élevés en comparaison de ceux d'autres systèmes équivalents.

L'évolution des besoins en source d'énergie et de puissance pour missiles a pour conséquence une demande accrue en piles thermiques.

L'adoption des piles thermiques sera d'autant plus généralisée que les points suivants seront modifiés :

- résistance interne réduite,
- pente de tension de décharge diminuée,
- énergie volumique accrue,
- durée d'amorçage diminuée.

Toutes les sociétés qui fabriquent des piles thermiques utilisent actuellement les deux mêmes couples électrochimiques : calcium/chromate de calcium et lithium/sulfure de fer, avec des variantes sur le type de chromate ou d'électrodes de lithium (alliage LiAl ou LiSi). L'électrolyte est un mélange de chlorures alcalins, en général l'eutectique LiCl-KCl (température de fusion 352 °C).

Le marché mondial des piles thermiques représentait, en 1990, un chiffre d'affaires d'environ 300 MF, hors pays de l'Est (ex-URSS et Chine).

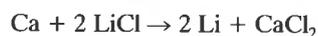
Les principaux fabricants mondiaux sont :

- Eagle-Picher (États-Unis),
- Saft (société française du groupe Alcatel Alsthom, et sa filiale américaine),
- MSA (Mine Safety Appliance, Royaume-Uni),
- Aérospatiale (France).

Description des couples électrochimiques

Ca/LiCl-KCl/CaCrO₄

Le calcium, utilisé comme matériau anodique, réagit chimiquement avec le chlorure de lithium de l'eutectique fondu, suivant la réaction :



et entraîne la formation spontanée d'un alliage lithium-calcium CaLi₂, liquide (température de fusion 230 °C), qui devient la partie électrochimiquement active de l'anode (le potentiel de l'alliage CaLi₂ étant plus électropositif que celui du calcium).

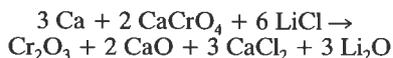
A l'anode, le bilan global de la réaction électrochimique s'écrit :



A la cathode, le chromate de calcium est réduit en oxyde de chrome selon la réaction :



La réaction globale de décharge de la pile peut alors s'écrire :

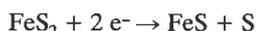


LiAl/LiCl-KCl/FeS₂

A l'anode, le lithium, de l'alliage lithium-aluminium, s'oxyde suivant la réaction :



A la cathode, le sulfure de fer se réduit suivant la réaction :



La réaction globale de décharge de la pile peut alors s'écrire :



Le couple LiAl/FeS₂ présente deux avantages principaux par rapport au couple Ca/CaCrO₄ :

- l'absence de composés de haut point de fusion comme CaCl₂.KCl, qui permet au système électrochimique de fonctionner jusqu'à la température de solidification de l'électrolyte,
- l'excellente conductivité électronique naturelle du sulfure de fer.

Les principales caractéristiques de ces couples sont données dans le tableau suivant :

TABEAU.

Couple électrochimique	Ca/CaCrO ₄	LiAl/FeS ₂
Tension	de 2,6 à 2,2 V	de 2,1 à 1,6 V
densité de courant (en décharge continue)	de 0,1 à 0,8 A/cm ²	de 0,1 à 1,5 A/cm ²
durée de décharge	jusqu'à 300 s	jusqu'à 1000 s

Des études menées aux États-Unis, par Sandia Lab [1] et Eagle-Picher, ont démontré la faisabilité des piles thermiques de durées de décharge pouvant atteindre une heure.

Les piles Li/FeS₂, de conception plus récente, présentent sur les piles au chromate d'indéniables avantages : meilleure régulation de tension sur le plateau de décharge, surtout à faible ou moyen régime, et plus longue durée de décharge. Elles tendent à se développer, mais leur usage n'est pas encore généralisé. En effet, chaque modèle de pile est toujours conçu à l'avance pour une application militaire précise qu'il équipe pendant toute la durée de vie de l'application. Ceci conduit à une évolution assez lente de la conception des piles, avec pour conséquence l'absence de maturité actuelle des produits.

Composition de la pile Li/FeS₂

Anode

Le lithium est, sur le plan électrochimique, le matériau le plus intéressant compte tenu de son fort pouvoir réducteur et de sa capacité théorique (3,8 Ah/g). Sa température de fusion, de 180 °C, lui a fait préférer l'emploi d'alliages de lithium, comme le lithium-aluminium, le lithium-silicium ou le lithium-bore [2], tous de températures de fusion supérieures à 600 °C, pour l'utilisation en piles thermiques. Les matériaux LiAl et LiSi, qui se présentent en poudre sont mis en forme par compactage. Ils se déchargent respectivement à + 0,3 et + 0,2 V par rapport au lithium pur. L'alliage LiB a, pour principal avantage, de pouvoir se mettre en forme par laminage, mais reste actuellement d'un

coût trop élevé pour une utilisation généralisée en piles thermiques.

Électrolyte

L'électrolyte généralement employé est l'eutectique LiCl-KCl (de composition molaire 59 %-41 %, et de température de fusion de 352 °C).

A la température de fonctionnement de la pile, l'eutectique se trouve à l'état liquide. Pour éviter les risques de fluage de ce dernier, en fonction des contraintes mécaniques demandées aux générateurs, l'électrolyte doit être immobilisé. Deux méthodes sont proposées :

- l'imprégnation d'un feutre de fibre de verre dans un bain d'eutectique fondu,
- l'emploi d'un agent gélifiant, comme la silice ou la magnésie, permettant la rétention capillaire de l'eutectique. Cette technique est la plus couramment utilisée. La silice est de plus en plus abandonnée à cause de sa réactivité chimique avec le lithium.

L'électrolyte est obtenu par pressage de poudre composée de l'eutectique et du liant dans des proportions, en poids, de l'ordre de 10 à 40 %.

Cathode

Les piles actuelles utilisent principalement le sulfure de fer, sous la forme naturelle (pyrite) ou synthétique, qui présente une bonne stabilité thermique jusqu'à 550-600 °C (à partir de 550 °C, le disulfure de fer se décompose suivant la réaction :



La préparation cathodique s'effectue par compactage d'une poudre composée de sulfure de fer et d'eutectique LiCl-KCl, dans une proportion en poids de l'ordre de 30 % avec, éventuellement, ajout de poudre de fer divisée (5 % en poids) et/ou d'un composé lithié (Li₂O, Li₂S ou Li₂CO₃) afin de réduire le matériau et d'éliminer ainsi la réduction d'impuretés oxydées à la surface du minerai, qui provoque un pic de tension en début de décharge.

Les possibilités d'amélioration de ces piles demeurent très ouvertes. Le bilan des recherches en cours montre que de larges possibilités d'amélioration des performances actuelles existent :

- soit sur le couple lithium/sulfure de fer existant, ou des variantes de ce couple,
- soit par la création de nouveaux couples utilisant d'autres matériaux cathodiques en particulier.

Sources de chaleur et activation thermique

Papier chauffant

Le papier chauffant est obtenu par mélange d'eau, de fibres de silice et d'alumine, de zirconium et de chromate de baryum. Après enduction de cette pâte et séchage, on obtient le papier chauffant qui présente les avantages suivants :

- faible coût de production,
- sécurité de manipulation à l'état humide,
- pouvoirs calorifiques compris entre 200 et 500 cal/g.

Pastilles chauffantes

La composition est réalisée par mélange de poudre de fer très divisée et de perchlorate de potassium pressé en pastilles. Suivant les proportions de ce mélange, les pouvoirs calorifiques s'étalent de 100 à 400 cal/g. Ce système présente les avantages suivants :

- température de la flamme de l'ordre de 1 000 °C,
- pas de passage à l'état liquide,

- bonne conduction électrique après combustion,
- chaleur massique élevée.

Activation

Les piles sont équipées de leur propre système d'amorçage thermique :

- le plus couramment utilisé est l'étoupille électrique, alimentée par une source électrique externe, qui rend la pile opérationnelle après une période d'amorçage de l'ordre de 0,1 s à 1 s, suivant le type de piles,
- le deuxième système est l'activation mécanique d'une amorce telle qu'elle est pratiquée sur la cartouche de fusil.

Construction d'une pile thermique

La pile thermique est composée de couples électrochimiques élémentaires (figure 1) constitués :

- d'un collecteur de courant,
- d'une pastille chauffante,
- d'une cathode de sulfure de fer,
- d'un électrolyte,
- et d'une anode d'alliage de lithium.

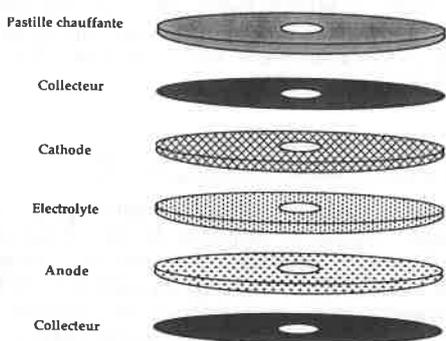


FIGURE 1. - Composition d'un monocouple.

Le nombre de couples est déterminé en fonction de la ou des tensions nécessaires aux alimentations électriques. Cet empilement de couples électrochimiques, de type "Volta", comprenant en un puits central un "allumeur" composé de papier chauffant, est isolé et encapsulé dans un boîtier métallique intérieur. Ce boîtier est de nouveau isolé dans un autre boîtier extérieur permettant ainsi de limiter les échanges thermiques avec l'extérieur (figure 2).

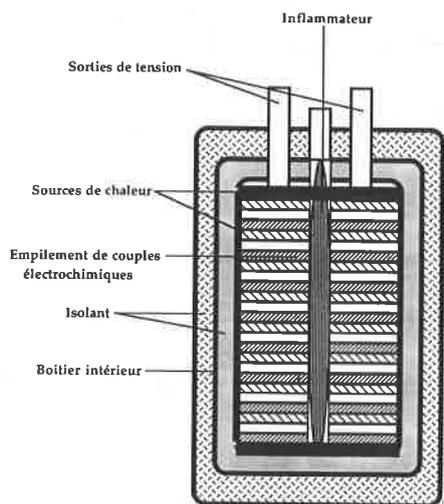


FIGURE 2. - Coupe schématique d'une pile thermique.

La gamme des piles thermiques au lithium s'étend de la plus petite, de l'ordre de 5 g (1 cm³ de volume), à la plus grosse, de l'ordre de 12 kg (4 dm³ de volume), de tensions de sortie comprises entre 2 et 100 V, fonctionnant dans une plage de température ambiante militaire allant de - 50 à + 70 °C (voir photographie, figure 3).

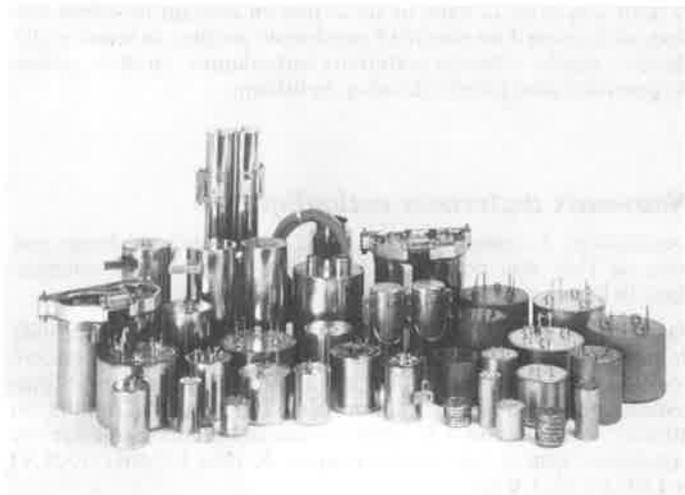


FIGURE 3. - Photographie d'une famille de piles thermiques au lithium.

Voies d'amélioration des piles thermiques actuelles

Pour satisfaire aux augmentations de performances demandées par les utilisateurs, il est nécessaire d'augmenter la densité d'énergie de ces piles et d'améliorer encore la stabilité de tension au cours de la décharge.

L'examen des limitations des piles actuelles a démontré la nécessité d'intervenir sur les points suivants :

- *électrode négative* : les électrodes sont trop capacitives et se déchargent avec un faible rendement car elles sont trop épaisses ; l'objectif est de mettre au point une technique permettant de réaliser des électrodes de lithium plus minces,
- *tension de couple* : utilisation de matériaux cathodiques de potentiel plus élevé que FeS₂, et de matériaux d'anodes de potentiel plus proche de celui du lithium,
- *électrolyte* : il serait souhaitable d'abaisser le point de fusion de l'électrolyte, afin qu'il reste liquide et de faible résistance interne le plus longtemps possible.

Une pile donnée est calculée pour satisfaire à un besoin en :

- durée de décharge,
- tension de décharge,
- pointes de puissance.

L'analyse montre que les piles calculées à partir des cahiers des charges ont des rendements réels de décharge d'électrodes très faibles et très variables d'un modèle à l'autre. Les électrodes sont trop capacitives :

- soit parce que la technique de compactage des poudres ne permet pas la fabrication d'électrodes minces,
- soit parce qu'elles se déchargent mal (refroidissement, influence des produits de réaction...).

L'examen des limitations, comparé à l'objectif d'augmentation de capacité volumique, suggère alors les axes d'action suivants :

- diminution de la capacité des électrodes en les amincissant, surtout les électrodes négatives,

b) augmentation du rendement et de la durée de décharge par diminution de la résistance interne, en agissant principalement sur l'électrolyte. Il est souhaitable de baisser le point de fusion de l'électrolyte, afin qu'il reste liquide et de faible résistance le plus longtemps possible. Il serait également judicieux de diminuer l'épaisseur de la couche d'électrolyte,

c) pour diminuer la hauteur de la pile en gardant la même tension, utilisation d'un plus petit nombre de couples de tension plus élevée : emploi d'autres matériaux cathodiques, ou de négatives de potentiel plus proche de celui du lithium.

Nouveaux matériaux cathodiques

L'utilisation de composés à plus haut potentiel de décharge que celui de FeS_2 doit permettre de réduire le nombre de couples, donc la hauteur de la pile, tout en gardant la même tension.

Parmi les matériaux susceptibles d'être utilisés comme cathode de pile thermique, les oxydes métalliques se placent en première position, principalement grâce à la tension de couple qu'ils présentent par rapport au lithium. En effet, les générateurs au lithium, fonctionnant à la température ambiante, en électrolyte organique, sont composés des couples de type Li/MnO_2 (3,0 V) et $\text{Li/V}_2\text{O}_5$ (3,3 V).

La transposition de ces oxydes aux piles thermiques supposent que ces matériaux soient stables d'un point de vue thermique et chimique dans le milieu de fonctionnement.

Les bioxydes de manganèse se décomposent dans une plage de température comprise entre 450 et 550 °C, suivant les variétés, et se solubilisent, partiellement ou entièrement en présence d'eutectique fondu.

Le pentoxyde de vanadium, en présence d'eutectique, se décompose lentement jusque 600 °C, avec une perte de poids de 4 %. En décharge galvanostatique, V_2O_5 présente une succession de vagues de réduction comprises entre 3 et 2 V par rapport au lithium-aluminium, caractéristiques d'oxydes sous-stœchiométriques de degré d'oxydation compris entre 5 et 4.

Un nouveau matériau cathodique, à base de pentoxyde de vanadium, a été mis au point à Alcatel Alsthom Recherche et développé par la filiale industrielle Saft. Le composé baptisé VOC [3, 4] (oxyde vanadium carboné) est synthétisé directement au cours de la préparation cathodique (sans traitement préalable), à partir d'un mélange de pentoxyde de vanadium (V_2O_5), de noir de carbone et d'eutectique LiCl-KCl à 500 °C pendant une heure. Ce matériau se décharge en un seul plateau de tension à 2,15 V/LiAl et permet à lui seul une augmentation de tension de couple de 0,45 V (soit 25 %) par rapport au sulfure de fer (figure 4).

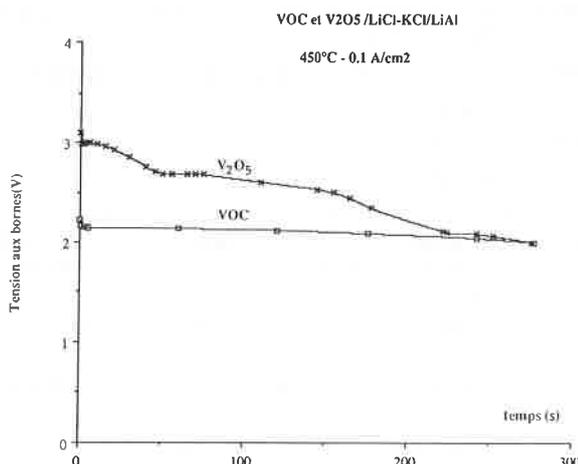


FIGURE 4. - Décharges galvanostatiques de V_2O_5 et de VOC à 450 °C sous 0,1 A/cm².

Nouveaux matériaux anodiques

L'anode des piles lithium/ FeS_2 est actuellement constituée d'alliage lithium-aluminium, utilisé sous forme de poudre compactée. Avec les poudres actuelles et la technologie de mise en forme, il paraît très difficile de réaliser des électrodes plus minces. Le remplacement du matériau doit être envisagé.

Les améliorations souhaitées portent sur trois points :

- gain en tension de pile (fonctionnement au potentiel du lithium),
- augmentation de la capacité volumique du matériau,
- réalisation d'électrodes minces et facilité de mise en œuvre.

Deux voies ont été retenues :

- 1) emploi d'autres alliages de lithium,
- 2) réalisation d'électrodes de lithium imprégné dans des poreux ou mélangé à des poudres métalliques.

Alliages de lithium

Alliage LiSi : l'alliage de composition voisine de Li_4Si autorise un gain de tension de décharge de l'ordre 0,15 V par rapport à l'alliage lithium-aluminium.

Alliage LiB : s'élabore par traitement thermique de lithium et de bore et se constitue d'une matrice réfractaire poreuse de composition voisine de Li_7B_6 , maintenant par capillarité, dans sa structure microporeuse, le lithium fondu qui, seul, est électrochimiquement actif. Ce matériau permet de fonctionner au potentiel du lithium mais son coût élevé (de l'ordre de 10 à 20 kF/kg) décourage les fabricants de piles.

Lithium imprégné dans des poreux ou mélangé à des poudres métalliques [5]

L'imprégnation de structures d'accueil métalliques, comme des déployés, frittés, feutres et mousses de nickel par du lithium fondu à 500 °C sous atmosphère inerte (argon), et le mélange de lithium fondu à des poudres métalliques comme le nickel autorisent le fonctionnement de ces matériaux au potentiel du lithium pur, et permettent ainsi la réalisation d'électrodes plus minces que celles élaborées par compactage de poudres d'alliages LiAl et LiSi.

La figure 5 synthétise les améliorations, en terme d'augmentation de tension de couple, qu'apporte le nouveau matériau cathodique VOC associé aux nouvelles anodes de lithium, par rapport au couple standard LiAl/ FeS_2 .

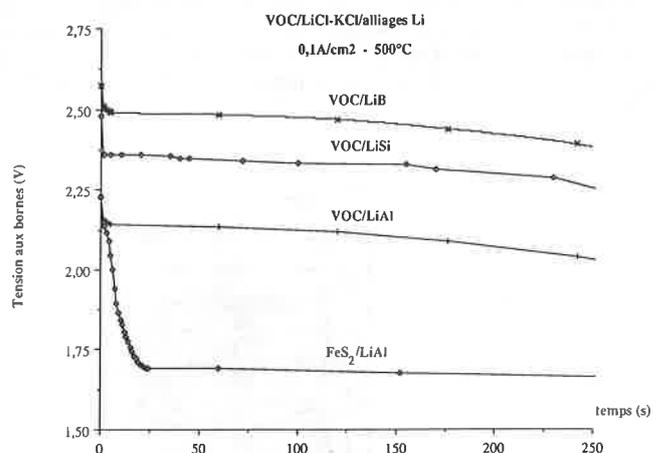


FIGURE 5. - Décharges galvanostatiques des différents couples étudiés.

Nouveaux électrolytes

Les problèmes soulevés par l'électrolyte sont de deux ordres :

- le premier est lié à l'utilisation de la pile qui, au cours de la décharge, se refroidit et rapproche peu à peu l'électrolyte de son

point de solidification. Il serait donc souhaitable d'envisager l'emploi d'électrolytes à plus bas point de fusion,

- le second est lié directement à l'électrochimie : dès qu'un courant traverse la pile, les ions lithium passent en solution à l'anode et sont récupérés à la cathode. Il en résulte des gradients de concentration à la surface et dans les électrodes (enrichissement de lithium à l'anode, appauvrissement à la cathode), entraînant des modifications locales de la composition par rapport à l'eutectique et la solidification de l'électrolyte dans la cathode.

Ces deux problèmes ont le même effet : augmentation de la résistance interne et blocage des sites de réaction. La recherche de solutions a été examinée par plusieurs auteurs [6, 7], au cours des études effectuées sur les générateurs rechargeables LiAl/FeS₂ et LiAl/FeS fonctionnant en milieu sels fondus.

Les solutions proposées, utilisation d'électrolytes "enrichi en ion lithium" et/ou de plus bas point de fusion, ont été transposées au cas des piles thermiques.

Des électrolytes comme les eutectiques ternaires de formulation :

LiCl-LiBr-KBr (25 %-37 %-38 %), point de fusion 322 °C, et

LiCl-LiBr-LiF (31 %-47 %-22 %), point de fusion 443 °C,

ont été expérimentés en décharge de piles réelles et ont démontré, pour l'eutectique LiCl-LiBr-KBr, une amélioration de la durée de décharge de l'ordre de 30 à 50 % par rapport à l'eutectique standard LiCl-KCl (figure 6).

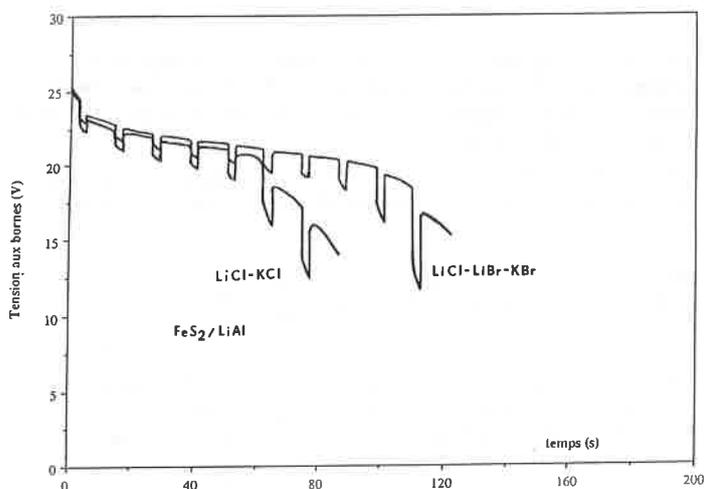


FIGURE 6. - Influence de l'électrolyte en décharge de piles LiAl/FeS₂.

Conclusions

Les différentes voies d'amélioration des piles thermiques actuelles LiAl/FeS₂, entreprises par Alcatel Alsthom Recherche et Saft, ont démontré la possibilité d'augmenter l'énergie volumique de ces générateurs.

La recherche des nouveaux matériaux d'électrodes a abouti à la mise au point d'un dérivé du pentoxyde de vanadium, dénommé VOC, qui, associé aux anodes de lithium de nouvelle génération, présente des gains d'énergie, en terme de tension de couple, de l'ordre de 45 % au laboratoire et de l'ordre de 35 % en piles complètes. L'utilisation d'un eutectique ternaire, enrichi en ions lithium, et de point de fusion plus bas que celui de l'eutectique LiCl-KCl, améliore la durée de décharge des piles de l'ordre de 30 à 50 %.

L'emploi de couples électrochimiques de tension plus élevée que celle du couple LiAl/FeS₂ a permis la construction de piles à nombre de couples réduit, c'est-à-dire de hauteur réduite de l'ordre de 30 %, tout en conservant les mêmes performances électriques.

Indépendamment des perfectionnements importants apportés depuis plusieurs années aux piles thermiques, ces sources d'énergie vont devoir encore évoluer en fonction des nouveaux besoins militaires. La stratégie militaire exigera, dans un avenir proche, de disposer de systèmes d'armes et de leurres actifs de plus longue portée. L'ère des piles thermiques de longue durée (de l'ordre de l'heure) va commencer.

Remerciements

L'auteur tient à remercier les responsables de l'unité Piles thermiques de Saft pour leur coopération au cours de cette étude qui a bénéficié du soutien financier de la Direction des Recherches Études et Techniques de la Délégation Générale à l'Armement.

Bibliographie

- [1] R.K. Quinn et A.R. Baldwin, Proceedings of the 29th Power Sources Symposium, juin 1980, Atlantic City, New Jersey, p. 34.
- [2] P. Sanchez, thèse, Montpellier, 1988.
- [3] A. de Guibert, G. Crépy, J.P. Buchel, V. Danel et G. Géard, Proceedings of the 34th Power Sources Symposium, juin 1990, Cherry Hill, New Jersey, p. 145.
- [4] A. de Guibert, G. Crépy, J.P. Buchel, V. Danel et G. Géard, brevet français n° 88 06945 du 25 mai 1988 : Procédé de préparation d'un composé à base de dérivé d'oxyde de vanadium pour cathode de pile thermique.
- [5] G. Crépy et J.P. Buchel, brevet français n° 92 00658 du 22 janvier 1992 : Procédé de réalisation d'une électrode au lithium pour générateur électrochimique.
- [6] H. Ohno, K.E. Anderson et M. Shimotake, Extended Abstract, Electrochem. Soc. Fall Meeting, Los Angeles, 1979, 211.
- [7] T.D. Kaun, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, 3063.

Bibliographie générale

Pour obtenir des informations plus détaillées sur les piles thermiques et les générateurs électrochimiques en général, le lecteur pourra consulter :

- Modern batteries, an introduction to electrochemical power sources, par Colin A. Vincent, Edward Arnold Publ., Londres, 1986.
- Handbook of Batteries and Fuel Cells, par D. Linden, Mc Graw Hill Book Corp., New York, 1984.

Groupe Electrochimie de la Société Française de Chimie
Société Française des Thermiciens

Journée d'étude Piles et accumulateurs au lithium

Paris, 1^{er} février 1993

Renseignements : M. Devilliers. Tél. : (1) 44.27.36.77

A.Z. Roubiejev ¹
L.L. Troitskaya ¹
M. Gruselle ²

Bilan de la conférence de chimie organométallique de Riga

A cette conférence ont pris part plus de 300 chercheurs * venant des centres de recherche fondamentale de l'URSS (Moscou, Nijni-Novgorod, Ufa, Rostov sur le Don, Leningrad, Minsk, Riga...). Il y a eu 20 conférences et 240 posters et communications. Les 20 conférences seront publiées dans la revue *Chimie Organométallique*. Au cours des trois sessions ont été présentés des travaux concernant tous les aspects fondamentaux de la chimie organométallique (théorie, synthèse, physico-chimie, applications). Cependant, la majorité des travaux a porté sur la synthèse et l'étude des propriétés des composés organométalliques ; ont été abordés toute la classification périodique, aussi bien les métaux de transition que de non-transition, tous les types de liaisons et des problèmes à la frontière de la chimie organique et de la chimie de coordination.

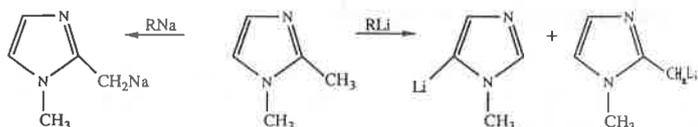
Métaux de non-transition

La majorité des travaux a traité des composés organométalliques du Ge, Sn, Al et Mg. Les métaux les plus faiblement représentés ont été le Tl, Ga, Pb, et Bi.

I^{er} Groupe

Méthodes de synthèse des dérivés organométalliques du Li, K et Na

La métallation des 1,2-dialkylimidazole par le BuLi ou son complexe avec NMe₃, de même qu'avec les sodiques, permet d'obtenir des imidazoles substitués difficiles d'accès. La métallation se produit ou sur le cycle ou sur le groupe alkyle, dans le cas de substituants, 1,2-dialkyles avec, en 2, un substituant plus gros qu'éthyle, la métallation se produit exclusivement en position 5.

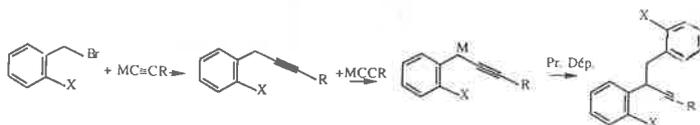


Il est possible d'obtenir des dérivés du K et du Na de la 4-nitro-phényl 4-pyridinyl méthane, en l'absence de solvant et en présence de carbonates métalliques anhydres, et de 1,10-phénantroline, jusqu'à aujourd'hui ce genre de substitution était inconnue.

Le rôle du milieu dans le processus d'échange entre les lithiens et les substrats métallisables a été mis en évidence. Par exemple, l'échange entre le PhLi et PhBr dans différents éthers s'accorde bien avec les paramètres connus de nucléophilie des éthers. Il y a aussi la formation possible de complexes entre RLi et un coréactif comme cela a été montré pour le système binaire BuLi-BuOLi. En relation avec la solubilité, la formation d'associations change la réactivité des lithiens. De même, les facteurs électro-

nes jouent un rôle essentiel. La régiosélectivité de l'addition de lithien alkyne sur des 1-3 diènes ou des halogénures benzyliques dépend de la répartition de la densité électronique, fonction de la nature des substituants.

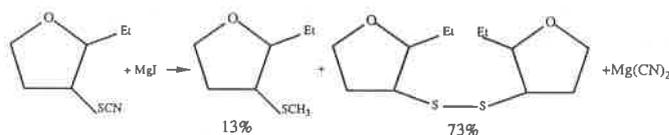
Une intéressante réaction a été observée à partir de l'action de deux halogénobenzylbromure sur des acétyléniques métallés.



La réaction ne s'arrête pas à l'échange de l'halogène par le fragment acétylénique, elle se poursuit par la métallation de l'intermédiaire propargylique, conduisant à une nouvelle réaction sur l'halogénure.

II^e groupe

1991 marque le 90^e anniversaire de la synthèse magnésienne. De nos jours, encore, cette réaction est largement utilisée en synthèse. On notera seulement ici les résultats les plus originaux. Deux communications décrivent des calculs d'optimisation mathématiques de la réaction magnésienne. Une intéressante hétérolyse de la liaison σ C-S a été découverte lors de l'action du MeMgI sur le 3-thiocyanate 2-éthyltétrahydrofurane.



Le premier stade de la réaction est probablement la formation d'un anion radical. Une réaction analogue entre le 1,2-dibromotétrahydrofurane et le EtMgBr conduit au produit de transmé-tallation avec des rendements de l'ordre de 1 et 3 %, les produits

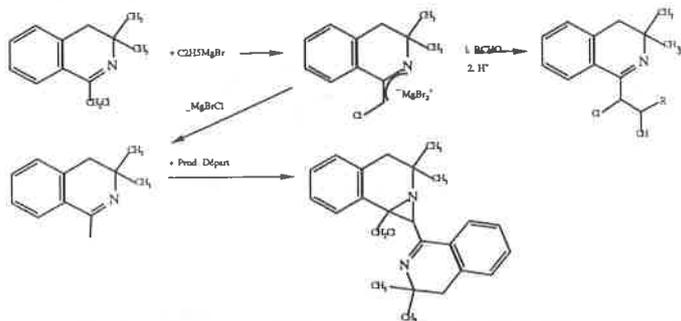
¹ Institut des organo-éléments, Nesméyanov, Académie des sciences de Russie, 28, rue Vavilov, 117813 Moscou, Russie.

² URA-CNRS 403, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue P.M. Curie, 75005 Paris.

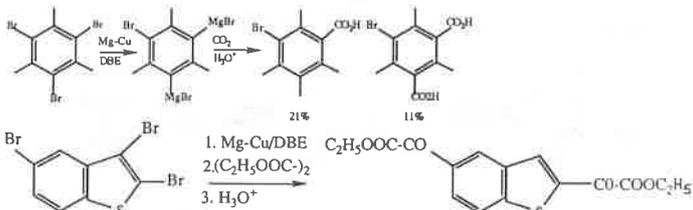
* La liste des participants peut être obtenue auprès de M. Gruselle.

principaux sont le 3-bromo-2-(2-éthyltétrahydrofuranne-3-il) tétrahydrofuranne et 3-bromo-2-éthyltétrahydrofuranne, dont la formation résulte de l'hétérolyse de la liaison σ C-Br.

La formation d'anions azallyliques sous l'action de CH_3MgI ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ avec le 1-méthylthio, ou 1-chlorométhyl 3,3 diméthyl-3-4 dihydroisoquinoléine a été décrite. Les ions intermédiaires azallyles peuvent réagir avec des nucléophiles comme H^+ , RCHO , avec formation des produits "normaux", par l'élimination de MgX_2 et passage par un carbène intermédiaire qui attaque le produit de départ avec formation d'une liaison azométhine.



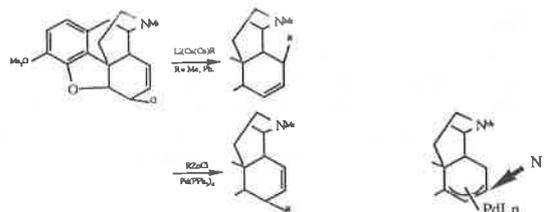
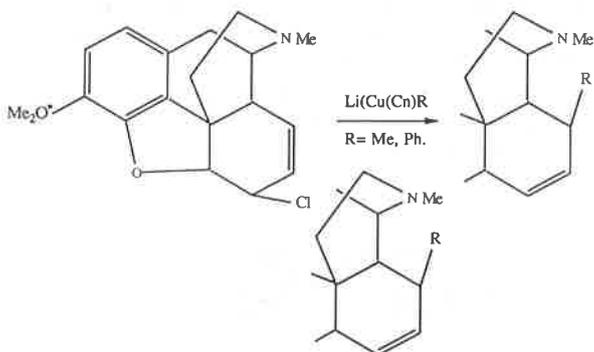
La synthèse de composés polymagnésiens du thiophène et du benzène est développée par l'école de Perm. L'utilisation d'alliage Mg-Cu de composition 3:1, "accompagné" de dibromométhane dans la proportion 1:2 pour chaque atome de brome, permet d'obtenir des polymagnésiens avec des rendements allant jusqu'à 60 %.



Un travail unique sur la synthèse de dérivés organocalciques a permis d'obtenir le bis(cyclopentadiényl) calcium à partir de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ et CpNa . Le borohydure de calcium obtenu peut être utilisé dans la synthèse de dérivés avec une liaison Ca-hétéroatome (alkoxy, trialkoxy...).

Ces derniers temps, l'intérêt des zinciques s'est accru en liaison avec les perspectives de matériaux nouveaux dans le domaine des dérivés séléniés du zinc. En effet, il faut à l'industrie électronique des moyens de synthèse sûrs et de rendements élevés permettant d'accéder aux alkyles de zinc. L'exploration de la synthèse d'alkyl zinc en spectrométrie de masse, par action du couple Zn-Cu sur les iodures d'alkyles, apparaît comme une méthode commode de synthèse permettant d'obtenir avec de bons rendements les alkyl zinc.

Méthyl et phényl chlorure de zinc réagissent avec le 6 β -chloro-6-désoxycodéine en présence de quantité catalytique de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ pour former le dérivé 6 β -alkyl de la codéine. La réaction passe par un complexe intermédiaire π -allyl du palladium, qui subit l'attaque du dérivé zincique.



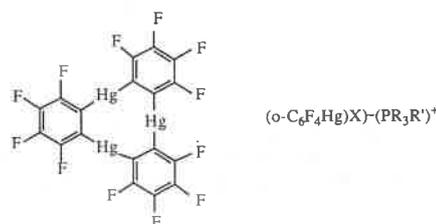
Les zinciques R_2Zn réagissent avec le 3,6 dit-t-butyl o-benzoquinone par addition 1-1 ou 1-4 sur un groupe carbonyle.

Les énoates zinciques formés peuvent subir des migrations avec la formation de pirochatécol, qui, acidifiés, conduisent à des o-benzoquinones substituées en 4. Les diméthylcadmiens réagissent de la même façon.

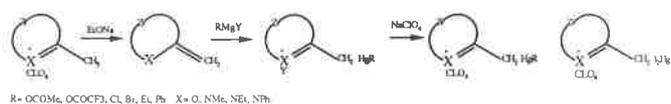
Etudes thermodynamiques sur les dérivés zinciques et cadmiens

Des études ont été menées en RMN du ^{113}Cd sur les produits de thermolyse de ces dérivés. Les dérivés organométalliques du mercure ont été aussi étudiés du point de vue de leur décomposition thermique. Ces études ont montré que Me_2Hg existe sous forme d'une structure non rigide (l'énergie de passage de sp à sp^2 est inférieure à 10 kcal/mol). Les études des spectres de masse montrent la présence des radicaux méthyle sous l'effet de l'impact électronique. La thermolyse conjointe de Et_2Hg et Et_2Te conduit à la formation des produits obtenus individuellement pour chacune de ces substances. La thermolyse des complexes de bis[tri(trifluorométhyl)germyl]mercure avec l'orthoquinamine a été étudiée en RPE. Dans les stades initiaux de la thermolyse on enregistre les spectres de paires de radicaux. Les produits finals sont des complexes semiquinoniques de tri(trifluorométhyl)germanium. Les ions $\text{C}_2\text{H}_4\text{HgX}^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), qui prennent naissance dans l'ionisation en phase gazeuse des alkyls halogénomercuriques ont été étudiés en spectrométrie de masse. Pour les alkyles normaux, la structure préférée de l'ion est pontée, pour les radicaux néoalkyles elle est linéaire. Les méthodes voltampérométriques ont permis d'étudier les mécanismes de redoxmercuration des alkylbromomercures en présence de complexes du palladium $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$. Dans le cas où $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, un mécanisme par ion radical est possible.

Une approche intéressante de ligands couronnes est proposée par des chercheurs de Moscou et de Novossibirsk. Ils ont montré que le tri- μ -(o-perfluorophényl) trimercurie forme des complexes avec des anions halogénures qui peuvent ainsi être séparés de leur contre-ion. C'est le premier exemple d'association d'anions halogénures constituant avec des atomes de mercure un cycle organométallique.



La mercuration des pyrrolium, pipéridinium, oxazolidium, benzoimidazolidium et quinoléidinium peut se faire selon :

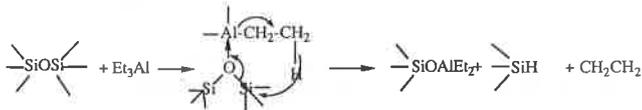


R = OCOMe, OCOCF3, Cl, Br, Et, Ph X = O, NMe, NEt, NPr

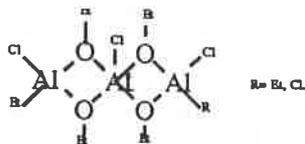
La réaction d'acétate mercurique sur des benzoquinones à été aussi décrite.

III^e groupe

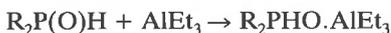
L'attention principale a été portée sur les dérivés organiques de l'aluminium. La réaction des aluminos-alkyles à la surface de la silice se passe par la rupture de liaisons siloxanes et conduit à la formation de silice modifiée qui possède des propriétés acides et peuvent être utilisés en qualité de catalyseurs hétérogènes.



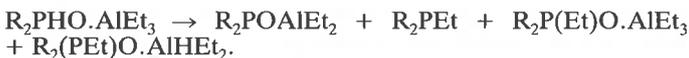
La formation d'aluminosilicates a été étudiée par les méthodes IR et de la RMN ²⁷Al. Leur masse oscille entre 400 et 2 700. Il est possible d'obtenir des aluminosilicates diversément substitués. Les données RMN permettent de mettre en évidence des atomes d'aluminium 4 ou 5 fois coordonnés. Un tel aluminium coordonné mis en évidence dans le cas du chlorure d'éthylétoxy aluminium se forme dans des stades différents de l'oxydation des chlorures d'éthylaluminium.



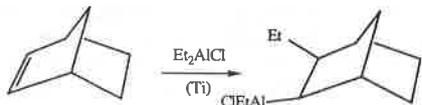
La coordination de l'aluminium avec des oxydes de phosphines a été étudiée par RMN ³¹P.



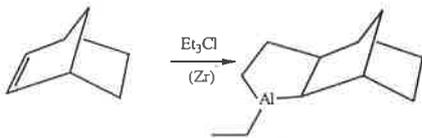
Par chauffage, ce complexe se transforme suivant :



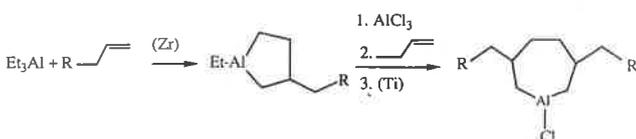
Les oléfines réagissent avec Et₂AlCl en présence de catalyseur au titane pour donner des produits d'addition normaux.



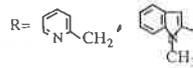
Sous l'action de catalyseurs organométalliques du zirconium, les oléfines réagissent avec Et₃Al pour donner des dérivés cycliques de l'aluminium.



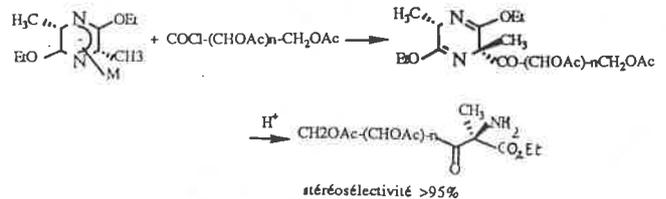
Ainsi des dérivés cyclopentaniques de l'aluminium peuvent être obtenus, ils représentent une nouvelle classe d'organoaluminiques. Ces dérivés sont à la base de synthèses intéressantes.



L'action des dérivés du type Et₂AlR ou R = pyridylméthyl, quinoléylméthyl, pyrrolylméthyl... avec les chlorures d'acides du type CH₂OAC-(CHOAc)_n-COCl conduit à des dérivés linéaires selon :

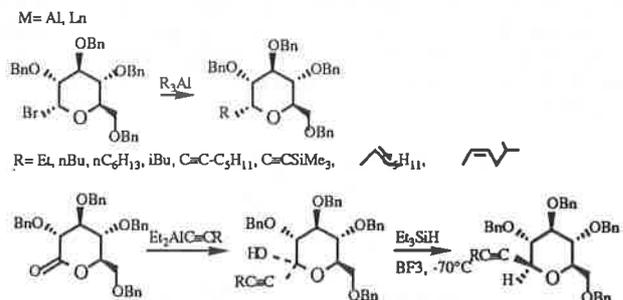


Une réaction stéréosélective intéressante est décrite à partir d'un complexe d'aluminium avec un bislactame cyclique (L,Ala,L,Ala).



M = Al, Ln

Les dérivés de l'aluminium peuvent aussi être utilisés dans la synthèse de C-glycoside à partir de dérivés halogénés ou de lactones.



Pour Tl et Ga un seul travail est décrit : l'action de Na₂(7,9-C₂B₉H₁₁) avec Tl₂SO₄ qui permet d'obtenir des sels de thallium :

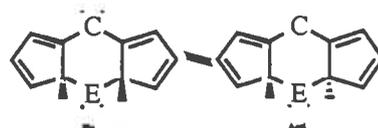


Ces sels de thallium sont des produits de départ commodes pour la synthèse de complexes nido- et closocarboranyl mercuriques. La réaction de diméthylhydroxylate de gallium avec les polyphénylsilsesquioxanes conduit à des polymères contenant des fragments organométalliques du gallium.

IV^e groupe

Contre toute attente il y a eu, à cette conférence, beaucoup de travaux sur les dérivés du germanium. Le problème des effets de conjugaison des liaisons σ et π dans les dérivés du germanium (et aussi dans ceux de l'étain et du plomb) a été étudié par les méthodes infrarouge et aussi de la spectroscopie photoélectronique. Pour des dérivés R₃MC≡C-R, à côté de l'effet inductif prennent place deux effets de résonance contradictoires (résonance d-π accepteur et conjugaison σ-π donneur). Pour les dérivés du germanium ces deux effets sont voisins.

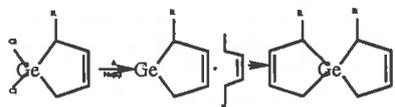
Ces études dynamiques en RMN ¹H, ²D et ¹³C ont mis en évidence les échanges entre les isomères syn-anti dans le cas de dérivés σ du germanium et de l'étain. Les paramètres d'activation de cet échange ont été mesurés.



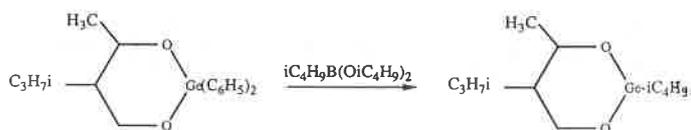
Quelques rapports ont porté sur les potentialités synthétiques des diméthylgermylènes obtenus par voie photochimique. Me_2Ge , engendré à partir de la photolyse de 2,3 benzo-7 germa-nonbornadiène, peut former des complexes avec PPh_3 ou réagir avec des oléfines, PhCH_2Br , Me_3SnCl et les acétylénures en formant les produits attendus.

En présence de P(Ph)_3 ou de complexes de palladium (0) et (II), il se forme des complexes intermédiaires de Me_2Ge avec le palladium.

A partir de la pyrolyse de 1,1 dichlorogermanocyclopentène, il se forme un germilène cyclique qui réagit avec les 1-3 diènes pour former des germanospiranes.



Il a été montré pour la première fois que les 1,3,2 dioxagermo-xanes réagissent stéréosélectivement avec $i\text{C}_4\text{H}_9\text{B(OiC}_4\text{H}_9)_2$ en formant les 1,3,2 dioxaborinanes.



De la même façon ont été synthétisés pour la première fois des dérivés α,β -aldimines $\text{Et}_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_2\text{-NHR}$ ($\text{R}=\text{alkyl, aryl}$) à partir de $\text{Et}_3\text{GeC}\equiv\text{CCHO}$ et des amines.

La réduction par LiAlH_4 ou NaBH_4 donne seulement $\text{Et}_3\text{GeC}\equiv\text{CCH}_2\text{-NHR}$. L'action de $\text{R}_2\text{GeC}\equiv\text{CCHO}$ avec le sodium métallique conduit à des polyorganogermanes $-(\text{GeR}_2)-$. Une chaîne continue d'atomes de germanium dans un polymère lui donne des propriétés photosensibles qui lui permet d'être utilisé en qualité d'anti UV. Un polymère analogue avec $\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$ a été obtenu dans la réaction de $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Ge-Ge}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{H}$ avec N(Et)_3 .

Des dérivés trichlorogermanes sont obtenus à partir de HGeCl_3 :



Ce produit est le point de départ de nombreux dérivés du germanium :



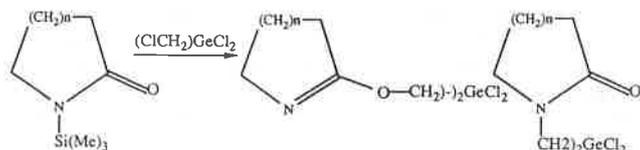
• En particulier les synthèses de 1-halogéno et 1-alkoxygermanes, décrites dans un travail commun entre l'université de Moscou et celle de Masbourg, ont donné la possibilité d'obtenir différents composés du germanium contenant des fragments potentiellement actifs au niveau biologique. De nouveaux composés germano-organiques carboxylates α substitués ayant potentiellement une activité biologique ont été obtenus selon :



$\text{PhCHOHCO}_2\text{H}$



On a proposé une voie synthétique vers un nouveau type de dérivés du germanium hexacoordinés, ceux-ci sont obtenus par l'action de (bischlorométhyl) dichlorogermanes sur la N-triméthylsilyl lactame et thiolactame :



• Le caractère hexacoordonné a été montré par analyse de la structure aux rayons X

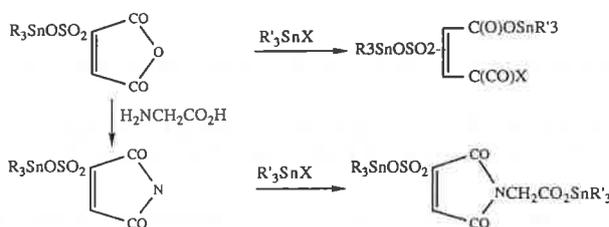
L'école de Riga a présenté une série de rapports à propos de la synthèse d'hétérocycles germinés et sur l'hydrogermilation d'acétylènes. L'étude des caractéristiques RMN des triméthylgermilalkylamines a été effectuée en RMN de ^{13}C , ^{15}N , ^{73}Ge .

La chimie de l'étain, comme dans toutes les conférences précédentes, a occupé une grande partie de la session de posters pour la chimie des métaux de non-transition.

Il faut déjà noter les travaux sur l'étude des conjugaisons σ , π dans les composés organiques des éléments du groupe IV et les études sur le comportement dynamique des dérivés ansadicyclopentadiényles du germanium et de l'étain par les méthodes IR et RMN. La RMN de ^{119}Sn a été utilisée pour l'analyse des constantes de couplage spin-spin $^{119}\text{Sn-}^{13}\text{C}$ et des effets isotopiques $^{13/12}\text{C}$ sur les déplacements chimiques de ^{119}Sn dans les polyéthylstannates. Avec la RMN de ^{19}F , a été étudié l'équilibre de type métal proton entre des phénols substitués et leurs dérivés tricyclohexylétain.

Comme toujours il y a eu beaucoup de travaux sur les problèmes de synthèse.

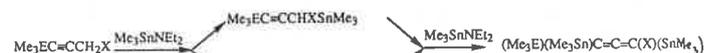
Une voie a été proposée pour l'obtention de dérivés organostanneux contenant des groupes R_3Sn différents dans une même molécule et pour l'obtention de substances biologiquement actives. La voie proposée pour la synthèse de tels dérivés passe par :



Des cétènes contenant en même temps un groupe de l'étain et du silicium ont été obtenus. C'est le premier exemple d'échange d'un groupe borane organométallique fixé sur un carbone sp^2 par un groupe trialkyl étain.



L'action de $\text{Me}_3\text{EC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$ avec les Me_3SnEt_2 conduit à des cumulènes contenant dans une même molécule trois groupes organométalliques.



$\text{E}=\text{Si, Ge, Sn}$. $\text{X}=\text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3, \text{SEt}$.

L'action du triméthyl(phényl) étain avec des agents doux de fluoration (CF_3OF) conduit à de benzènes fluorés :



Dans les conditions suivantes (-45°C) avec le triméthyl(styryl) stannate) il se forme du β -fluorostyrène avec un rendement de 50 %.

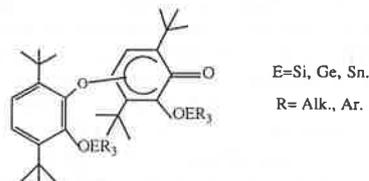
Dans le cas de $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{Ph.Co}_2(\text{CO})_6$, la fluoration est concomitante à la carbonylation et conduit à un fluorure de l'acide phénylpropioïque :



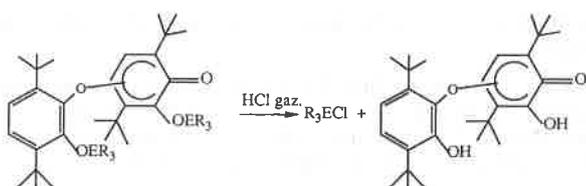
La réaction croisée de tétraméthylstannate et de sel d'aryldiazonium dans un milieu eau/acétonitrile en présence d'acétate de palladium conduit à des toluènes substitués avec de très bons rendements.

Il a été montré que les halogénures de trialkyl ou dialkyl étain $RnSnX_{4-n}$ forment des complexes moléculaires avec des ligands oxygénés et azotés et constituent une classe d'antitumoraux potentiels. Dans cette voie, on a synthétisé des complexes avec Me_3NCOMe , Me_3COH , $(Me_3N)_3PO$. Dans ces complexes l'étain est 5 ou 6 fois coordonné. Les électrodonneurs catalysent l'oxydation des R_3SnHal avec les époxydes.

Les réactions des trialkylhalogénostanniques avec les 3,6-diterbutylsemiquinoléates d'étain, de germanium et de silicium conduisent à la formation de composés cyclohexadiénoniques,



il est ensuite possible d'éliminer les groupes métalliques selon :



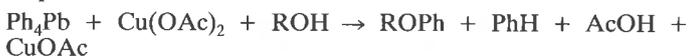
Ce type de réaction a été décrit précédemment pour le Cd, Zn et Al.

L'oxydation des dérivés organiques de l'étain par l'ozone, les peracides et l'oxygène a été étudiée par des chimistes de Nijn-Novgorod.

Deux travaux portent sur la chimie des dérivés organiques du plomb :

- l'action de Et_3PbCl avec le triphényldichloroantimoine conduit à l'adduit 1:1 :

- le tétraphényl plombate peut phényler les alcools et les phénols en présence d'acétate de cuivre :



V^e groupe

Parmi les éléments du Ve groupe, nous examinerons seulement deux métaux, le Sb et le Bi. Dans les séances de posters, il y a eu en tout cinq travaux concernant Sb.

L'action du triphényl antimoine avec les dérivés HO-Z-OH, où Z = B, R_2S , $Me_3Si-O-SiMe_2$, $-CH_2-CH_2-$, $C_6H_4-C_6H_4-$, $-C_6H_4-$, conduit à la formation de dérivés dioxacycliques pentavalents de Sb. Ces dérivés conduisent par chauffage à des cétoalcools ou à des dicétones.

Le triphénylbismuth traité par le peroxyde de tertiobutyle réagit avec les α -diols et les oxydes instantanément en cétones. L'intermédiaire réactionnel proposé est un dérivé du Bi(IV).



Les effets de solvation spécifiques dans la réaction des composés aryl de Sb et Bi avec le phényl lithium ont été étudiés. La réaction consiste en un échange de radicaux. La cinétique de l'échange a été étudiée dans différents solvants et les paramètres d'activation ont été déterminés. Les résultats obtenus témoignent de la solvation préférentielle de l'état de transition.

La réaction du pentaphényl antimoine (Sb pentavalent) avec le formaldéhyde conduit à la formation de benzyloxitétraphényl antimoine. Cette réaction passe par un mécanisme d'insertion dans la liaison Sb-C.

VI^e groupe

La chimie des dérivés organiques du tellure a donné lieu à six posters. La thermolyse de R_2Te (R=Et, Amyl) a été étudiée en spectrométrie de masse et en calorimétrie. En spectroscopie de masse, Et_2Te se dissocie pour donner des radicaux éthyloxy.

R_2Te réagit avec des acétyléniques monosubstitués en présence de MeI dans des conditions de catalyse biphasiques (KOH, éther couronne). L'hydrogène acide est échangé par le groupe RTe :



Dans un milieu plus réducteur, il y a addition sur la triple liaison : $RTe-TeR + HC\equiv CR' \rightarrow 2 RTeCHCHR'$.

Dans le premier cas, la réaction passe par l'action de l'anion $RC\equiv C^-$ avec le cation $RTeTe^+ R(Me)I$; dans le deuxième cas, c'est l'anion telluride qui réagit avec l'acétylène. La formation d'un tel anion par la réduction de R_2Te_2 sous l'action de KOH et N_2H_4 a été décrite indépendamment : $R_2Te-TeR \rightarrow 2 RTe^-$.

La réduction des ditellures aromatiques sous l'action de $NaBH_4$ conduit à des dianions qui réagissent avec les gem-dihalogénoalcane en formant des benzoditelluroles.



Ainsi, il y a eu cent communications par affiches concernant la chimie organométallique des métaux de non-transition. Tous les éléments ont été représentés sauf le rubidium, le césium, le strontium, le barium et l'indium.

Les différents travaux ont touché les méthodes physico-chimiques et les liens entre la chimie fondamentale et les potentialités pratiques des dérivés organométalliques dans les différents domaines de l'électronique, de la catalyse, de la biologie et de la médecine.

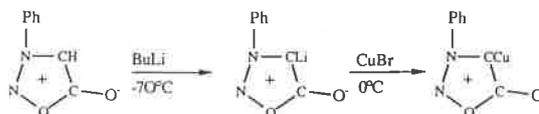
Les métaux de transition

Les rapports sur la chimie organométallique des métaux de transition comprenaient tous les types de liaison (σ , complexes π , clusters, liaisons mixtes avec les coordinants donneurs) et pratiquement tous les métaux de transition du système périodique. Comme précédemment, les métaux ont été traités par groupe, les clusters seront examinés à part.

I^{er} groupe

Les métaux du 1^{er} groupe sont réputés difficiles, cependant, à la conférence, ont été présentés quelques rapports sur la chimie de l'argent, du cuivre et de l'or.

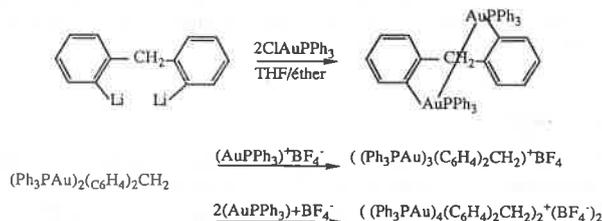
La synthèse du 3-phénylsidnor-4-yl cuivre a été décrite. La formation de ce dérivé passe par l'action du lithien sur le bromure cuivreux :



L'échange du dérivé cuivreux avec des iodures d'hétérocycles ou de bromures acétyléniques en présence de $Pd(PPh_3)_4$ conduit aux dérivés substitués en 4.

L'oxydation des méthylacétylénures de CuI et AgI, dans des solvants chlorés, sous l'action de différents oxydants ($FeCl_3$, $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Na_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, HNO_3) conduit au diméthylacétylène et au chlorure de méthylacétylène. L'étude cinétique de ce processus a permis de proposer un mécanisme possible pour cette réaction.

Sur les cinq travaux concernant la chimie organométallique de l'or, deux seulement relèvent véritablement des dérivés organométalliques. Un de ces rapports décrit la synthèse de 2,2 bis(triphényl or)-diphényl méthane par action de 2,2-dilithiodiphénylméthane avec ClAuPPh₃. Les spectres RMN ¹H et ³¹P ont été décrits, ainsi que la formation de dérivés contenant 3 et 4 atomes d'or à partir de (AuPPh₃)₂BF₄.

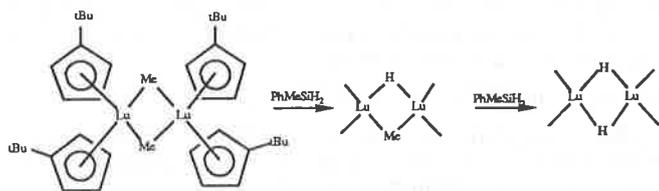


L'obtention de (CH₃)₂Au(RCNH-CH-CSR) et sa décomposition thermique ont été décrits. Trois autres rapports sont consacrés à des dérivés contenant des liaisons Au-O, Au-S et Au-N qui seront vus dans la section des clusters. Les liaisons polaires et labiles Au-N dans le 2-(4-fluorophényl)benzimidazole ont été étudiées par RMN du ¹⁹F.

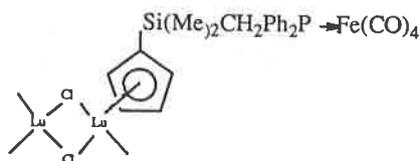
III^e groupe

Les calculs en chimie quantique sur le mécanisme en phase gazeuse du processus d'activation du méthane excité et non excité par le cation Sc⁺ ont montré que la molécule de méthane se coordine, de manière énergétique, au métal, sous forme η³.

Les dérivés t-butylcyclopentadiéniques des lanthanides sont une nouvelle page de la chimie des lanthanides. Les complexes monobutyl et 1,3-ditbutylcyclopentadiéniques avec Ce, Sm, Lu (CpLuMe₂) ont été synthétisés, de même que Cp₂Sm et (Cp₂LuCl).



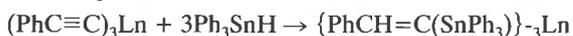
Quelques uns de ces dérivés présentent une activité catalytique dans l'hydrosilylation des oléfines. Ces catalyseurs sont des complexes π hydrures. La présence de deux substituants t-butyl sur les ligands cyclopentadiènes conduit à une diminution de la tension stérique par formation d'adduit polynucléaires avec des ponts η⁵ et η². Les complexes de Lu avec d'autres ligands volumineux, comme Ph₂PCH₂Si(Cp)Me₂, ont été préparés et conduisent à de nouveaux ligands.



Les alkynyls lanthanides réagissent comme des grignards sur les acétates pour former des lanthanolates :



Tandis que les lanthanidiens réagissent avec Ph₃SnH par addition sur la triple liaison.



Avec les p-benzoquinones, les dérivés des lanthanides réagissent avec formation de dérivés de structure semiquinoïde.

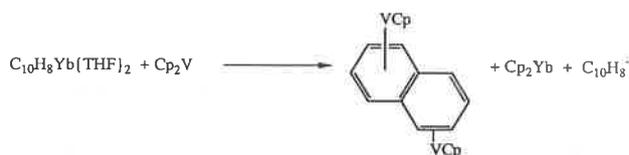
L'action des complexes de lanthanides cyclopentadiényls halogénurés avec LiAlH₄ conduit à des dérivés avec des groupes alumi-

nium pontants. L'étude de leur structure et de leur réactivité a été faite essentiellement pour Lu. Ces composés ont plus de 18 électrons de valence autour du métal.

Les alcoxycuprates de lanthanides de type : (tBuO)₅Cu₂Ln (Ln=Pr, Lu) ont été synthétisés à partir du métal et du tBuOCu. Ils réagissent avec le tri(pentafluorophényl) germane avec formation de dérivés germilés des lanthanides.

La réduction des iodures d'Eu et d'Yb anhydre par le naphthyl lithium conduit à : C₁₀H₈N(THF)(x=2,3). Leur réactivité vis-à-vis de Ph₂Hg, Ph₃Bi et PH₄Sn a été étudiée.

Dans ces réactions se forment des complexes polymétalliques avec des groupes phényles en pont. Ainsi, dans le cas de la réaction avec Cp₂V, on obtient un complexe sandwich à trois niveaux : CpV(m-C₁₀H₈)VCp.



Les complexes d'Ib avec le dianion de l'anthracène sont obtenus par l'action du métal finement dispersé avec l'anthracène en présence d'halogénures de métaux alcalins.

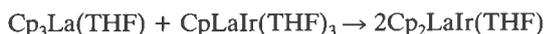
Ainsi par action de Na₂C₁₄H₁₀ sur Cp₂LuCl, il se forme le complexe Cp₂Lu(C₁₄H₁₀)(THF).

Les dérivés métaux carbonyles des lanthanides du type L(CO)_mM-L_n-M'(CO)_n où L(CO)_mM = M'(CO)_n = Co(CO)₄, Mn(CO)₅, Re(CO)₅, Mo(CO)₃Cp, Fe(CO)₂Cp ; Ln = Sm, Eu, Yb ont été synthétisés par l'action de carbonyles bimétalliques L(CO)_mM-M'(CO)_n sur un excès du lanthanide dans le THF.

Les complexes carbonyles des lanthanides se caractérisent par l'existence de liaisons diverses des deux centres métalliques. Par exemple pour Cl₂LuCo(CO)₄(THF)₅ et (THF)₃Cp₃LuRu(CO)₂, les rayons X mettent en évidence la structure ionique du complexe Lu-Co: (Co(CO)₄)-(Cl₂Lu(THF)₅)⁺ et la structure cluster du complexe Lu-Ru avec la distance Lu-RU = 2,955 Å. Les structures ont été déterminées pour : (Cp₂LnMe₂)₂, (Cp₂LuCl)₂, [Cp₂Lu(OH)]₂, Cp₂LuBr(H₂NCH₂Ph)₂, (Ph₃Sn)₂Yb(THF)₄, Ph₃Yb₂(THF)₄, Ph₃Yb₂(SnPh₃)(THF)₅ et Yb₄(Ph₃GeCOO)₄(THF)₄.

La réaction de dichlorures de diacides aromatiques avec l'iodure de samarium permet d'obtenir des poly-α-dicétones ; un dérivé organométallique du samarium a été proposé comme intermédiaire dans cette réaction. Une réaction analogue, à partir de dialdéhydes, a permis de synthétiser des polypinacones.

L'application des méthodes RMN au noyau ¹³⁹La a permis de mettre en évidence l'équilibre :



ainsi que les produits de la réaction entre CpLaIr et Na[CpRu(CO)₂]. En solution ces complexes subissent des transformations équilibrées de type dismutation.

IV^e groupe

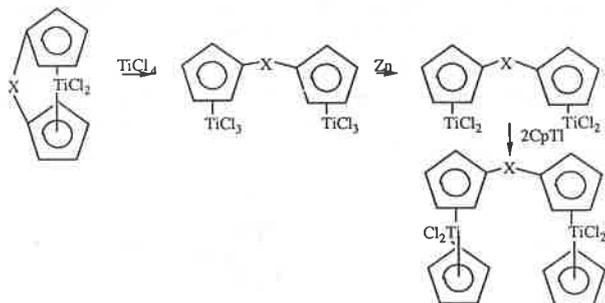
L'essentiel de la chimie présentée concerne les dérivés π-cyclopentadiéniques du Zr, Ti, et Hf. Il y a aussi une série de travaux sur les dérivés σ. La structure du premier représentant de la classe des dérivés du titane III nonaalkylbicyclopentadiényle a été déterminé.

Les dérivés phényle du Ti (IV) et Ti (III) réagissent avec les cétones en formant des dialkoxytitane III. Les dérivés (1,3 ditbutylC₅H₃)₂TiMe produisent du méthane par thermolyse avec la formation de μ(η¹:η⁵-2,2-diméthyl-2-(3-tbutylcyclopentadiényl)éthyl(η:1,3-ditbutylcyclopentadiényl)Ti qui peut, dans des conditions dures, (180 °C) se lier à nouveau au méthane et régénérer le complexe de départ. Le méthane peut être aussi formé par l'action de CH₃TiCl avec le méthylaluminoxane

(CH₃AlCl)₂O. Dans ce cas, la rupture de la liaison CH₃-Ti a été mise en évidence.

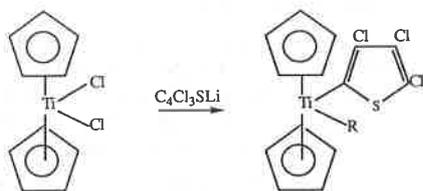
Pour l'action du méthylaluminoxane sur Cp₂ZrCl₂, la formation de l'intermédiaire Cp₂Zr^{δ+}, CH₃AlCl-OAlCl-CH₃^{δ-} est proposée.

Une nouvelle voie a été étudiée pour la synthèse de complexes cyclopentadiényles titane bimétalliques, par l'action de dérivés ansa-bis-cyclopentadiényle titane et TiCl₄.



Une méthode de synthèse en phase solide a été utilisée pour l'obtention de cyclopentadiènes borohydrure de Ti, Zr, Hf et, même, de V, Nb, Ta.

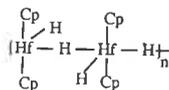
Un complexe de perchlorothiényl bis cyclopentadiényle titane a été préparé par l'action de Cp₂TiCl₂ sur le pentachlorothiényle lithium.



Les hydrures du zirconocène réagissent avec le polybutadiène avec formation de polymères possédant des liaisons σ carbone-zirconium. Les auteurs proposent la formation d'un dérivé cyclique du zirconium.

L'action du CO₂ avec le bis(triméthylsilyl)acétylène décacétyl titanocène conduit à la formation de (Cp*Ti)₂(CO)₃, Cp*₂Ti(CO)₂ et Me₃SiC≡CSiMe₃.

La réduction de Cp₂HfCl₂ par LiAlH₄ conduit à des hydrures qui réagissent doucement avec CCl₄ et HCl en donnant Cp₂HfCl₂. La réaction avec H₂SO₄ à 50 % conduit à des polymères avec des liaisons Hf-H terminales et en ponts.



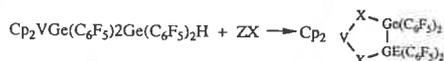
Les dérivés Cp₂ZrR ont été étudiés par IR. La cyclotrimérisation des nitriles et des acétyléniques catalysée par les complexes biaréniques du titane conduit à des triazoles et benzols.

V^e groupe

Il y a eu 7 rapports à propos des métaux de ce groupe, principalement sur le vanadium. L'action des dérivés σ-benzyle du V (III) et V (IV) avec les cétones R₂CO, dépend de la taille du groupe R ; à la différence des dérivés du titane correspondants, ceux du vanadium réagissent avec les cétones peu encombrées.

Les complexes σ-perchlorothiényls du Nb sont obtenus par l'action de Cp₂NbCl₂ avec perchlorothiényle de lithium ; la réduction de Cp₂MCl₂ par NaBH₄ permet de synthétiser des complexes cyclopentadiényles borohydrure de niobium et de tantale.

La réaction du bis (cyclopentadiényl) vanadium avec le 1,1,2,2-tétrakis(pentafluoro) dihydrodigermanium permet d'obtenir le complexe Cp₂VGe(C₆F₅)₂ Ge(C₆H₅)₂H, qui donne, avec les chalcogènes, des dichalcogénodigermavanadocyclopentanes à cinq chaînons.



Les alkyls mercures et cadmiens donnent des additions oxydantes avec les vanadocènes ; de la même manière, NO₂ réagit avec Cp₂V pour donner Cp₂V(NO)₂.

VI^e groupe

Les métaux du VI^e groupe Cr, Mo et W ont été présents au plus haut point lors de la conférence. Les objectifs de recherche touchent le plus souvent la chimie des arènes et des cyclopentadiènes.

Des complexes binucléaires de l'acétylène ont été synthétisés. La réactivité, la stabilité thermodynamique, et la dynamique des ions :

[(μ-η¹:η²HC≡CR₁R₂)Cp₂(CO)₄M₂]BF₄, avec M = Mo, W et R₁,R₂ = H, Me ont été étudiées.

L'influence de la coordination du groupe Cr(CO)₃ sur la conformation du stilbène a été étudiée, ainsi que du N-phénylbenzal-aniline. Dans ce dernier cas, l'étude a été menée en RMN et par la mesure des moments dipolaires, les constantes de Kerr ont été déterminées.

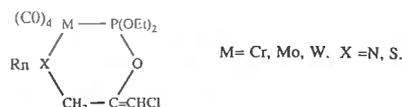
Le problème de transfert électronique dans les réactions entre les complexes cyclopentadiényle métal carbonyle, dans le cas du molybdène et le dérivés biorganométalliques du mercure a fait l'objet d'études cinétiques.

Les spectres électroniques, en visible et en UV lointain, ont permis de mettre en évidence en phase vapeur des raies spécifiques attribuées à des transitions de Rydberg.

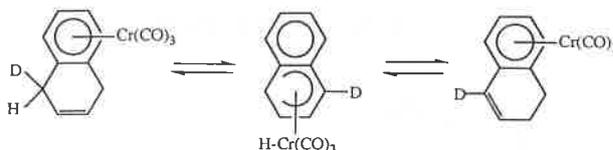
L'action des Cr, Mo, W carbonyles sur les hydroxylamines produites in-situ conduit au départ d'un ligand CO, il est alors possible de faire des substitutions de ligands :

M_x(CO)_n + mR'R''NOH → M_x(CO)_{n-m}(NHR'R'')_m + mCO₂

La substitution d'un CO dans les Cr, Mo, W carbonyles par (EtO)₂P-O-C(CH₂Cl)-CHCl conduit à l'élimination d'un deuxième CO et à la formation de chélates.



Dans l'étude des migrations métallotropiques dans les complexes chrome tricarbonyles des 1,2 et 1,4 dihydronaphtalènes, il a été montré que l'intermédiaire du processus de migration est un hydrure agostique.



La transformation du η-6-1,6 méthanocyclopentaène chrome tricarbonyle en 2,5-η:6,7-η:9,10η-6butyl)1,6 méthanocyclopentaène chrome tricarbonyle sous l'action de BuLi se produit par l'intermédiaire d'un anion radical à 19 électrons.

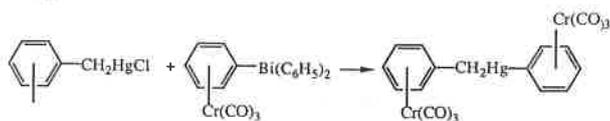
Les amidures de lithium réagissent avec les n-alkylarènes chrome tricarbonyles, avec formation d'un complexe α-métallé qui réagit et se transforme facilement en acide par action de CO₂.

L'action de complexes bis-arène du chrome avec HgX₂ (X = Cl, I) conduit à l'oxydation de Cr (0) en Cr (I) tandis que le mercure passe de Hg (II) à Hg (0).

La structure du complexe obtenu est celle d'un sel où Hg₂X₆²⁻ est le contre-ion. De la même façon, le bis(triéthylgermyl)

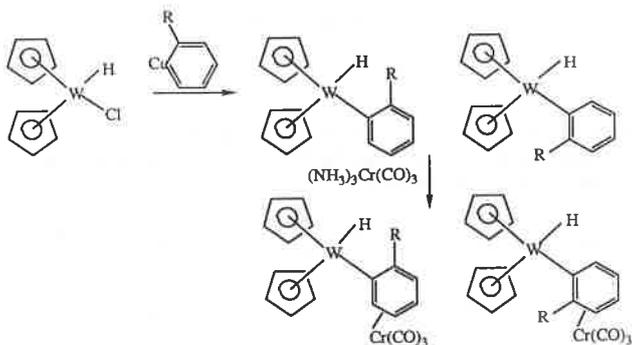
mercure réagit avec $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ pour donner l'ion radical $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$ qui conduit à $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ et $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{Hg}$.

Les dérivés non symétriques du type $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{HgC}_6\text{H}_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ont été synthétisés suivant :



Les complexes de bis (cyclopentadiényl)(2 alkylphényl) tungstène ont été préparés et identifiés.

Par complexation de l'aromatique par le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$, on obtient deux énantiomères mis en évidence par la diastéréotopie des Cp et des protons du groupe R.



Les silaphénalènes, disilanthracènes et silafluorènes forment des complexes π avec $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Il faut prêter attention aux possibilités réactionnelles élevées de la liaison Cr-aromatiques permettant un élargissement du domaine des applications synthétiques des dérivés chromes tricarbonyles de 4,5:7,8-dinaphto-1,3 oxocine et leurs analogues phosphorés et silylés. Les données infrarouge, les calculs de dynamique moléculaire et la RMN ^1H montrent qu'il s'agit de systèmes très mobiles où le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ se déplace sur les différents sites de ligandage.

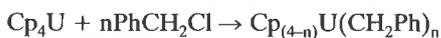
La structure du 1,3,5-tri(tbut)benzotricarbonyles molybdène a été déterminée par IR, RMN et RX.

L'autoxydation des complexes arènes et cyclopentadiényles du chrome dans des milieux protiques et aprotiques passe par l'intermédiaire de peroxydes. Des études ont été menées pour mettre en évidence ces mécanismes réactionnels, elles ont permis de mettre en évidence un processus catalytique d'oxydation.

Une série de rapports traite des liaisons des complexes de Cr, Mo et W avec des polymères : polyallènes, polyéthercétones, polyéthersulfones et des polyarylamines contenant de l'antimoine.

Il y a eu quatre rapports sur les dérivés organométalliques de l'uranium. Un nouveau complexe π -arène a été préparé par action du toluène avec UCl_4 dans les conditions de la réaction de Friedel et Craft (présence d'aluminium). La structure du complexe a été déterminée au rayons X : $(\text{pC}_6\text{H}_5\text{Me})\text{U}(\text{AlCl}_4)_3$.

La réaction de Cp_4U avec PhBr et PhCH_2Cl conduit à la formation de dérivés σ -phényl et benzyl uranium. La réaction se produit par un mécanisme hétérolytique.



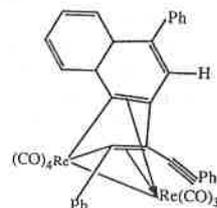
L'action de Cp_4U avec CO et CO_2 conduit à des produits d'inclusion dans la liaison U-Cp possédant des ligands pontés cyclopentadiényles et carbonyles. L'action d'acide sur ces dérivés donne : CpCHO et CpCO_2H .

L'oxydation de $\text{CpUCl}_3 \cdot 2\text{THF}$ par l'oxygène conduit à la formation de polymères $(\text{CpCl})_n$ et de UO_2Cl_2 . L'étude cinétique du processus d'oxydation montre que la réaction passe par l'intermédiaire d'un complexe avec l'oxygène.

VII^e groupe

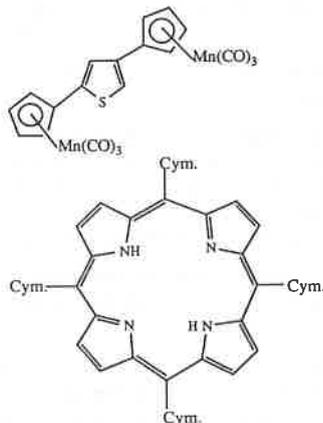
Les rapports portent essentiellement sur les cyclopentadiényles tricarbonyles manganèse. L'ionisation de vapeur de cymantène et de tétrachlorure de carbone, silicium, étain (ECl_4) conduit au cation CpE^+ . La première étape du processus est la formation d'un cluster bimétallique $(\text{CpMn}_2(\text{CO})_2)^+$. Ce problème a été étudié par spectroscopie de résonance ionique cyclotronique. Le comportement électrochimique de clusters hétéro-, bi- et tétramétalliques du manganèse et d'autres métaux (Pt) a été suivi en polarographie et voltamétrie cyclique.

La thermolyse de $(\text{CO})_5\text{ReC}\equiv\text{CPh}$ dans le toluène donne des clusters pontés du rhénium bimétallique. La structure de ces clusters a été déterminée aux rayons X.



Dans les alcools $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{CR}_1\text{R}_2\text{OH}$, $(\text{CO})_3\text{MC}_5\text{H}_4\text{CR}_1(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_4\text{M}(\text{CO})_3$ et $\text{PPh}_3(\text{CO})_2\text{MC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{OH})\text{R}_1\text{R}_2$ où $\text{M} = \text{Mn}$, Re , l'infrarouge montre qu'il existe une liaison hydrogène interne avec l'atome métallique, cette liaison n'est pas déterminante dans la conformation de ces molécules.

Dans le domaine des dérivés organométalliques, on a synthétisé des molécules contenant quelques groupes cymantènes : $(\text{Cym})_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, $(\text{Cym})_3\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $(\text{Cym})_3\text{SbBr}_2$.

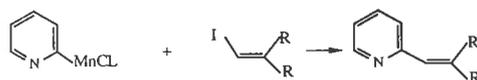


Un cuprolithien biscymantène a été utilisé pour la synthèse de dérivés σ -cymantényl π -cyclopentadiényl fer dicarbonyles.

Divers complexes comprenant un fragment arène tricarbonyl manganèse, liés de manière diverses (σ,π ; π,π et η,σ) avec des composés organiques du Fe, Cr, Co ont été synthétisés.

Des méthodes sélectives d'obtention de cymantènes 1,2 substitués ont été élaborées à partir des hydroxy méthyl cymantènes, en utilisant ce dernier sous forme métallée en α du groupe CH_2OH . Dans le cas de substituants différents sur le noyau Cp, les produits obtenus sont chiraux. Des complexes de triphényl et tricyclohexylphosphine ont été obtenus.

Deux rapports sont consacrés aux réactions du couplage des σ -aryl, σ -hétéroaryl et σ -alkylmanganèse (produits in-situ) avec des oléfines iodées et les β -halogénovinylcétones.



Ces réactions de couplage avec les dérivés du manganèse se font avec un haut degré de régio- et stéréospécificité.

VIII^e groupe

Plus de 120 affiches ont été présentées à propos de la chimie organométallique des métaux du groupe VIII.

Complexes carbonylés, hydrures et complexes azotés

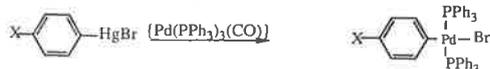
L'étude RMN ¹³C et ³¹P du rhodium dicarbonyle (β-dicétonate) et de leurs produits résultant de l'échange avec des ligands carbonylés, phosphines et phosphites a été effectuée. Il a été montré l'inéquivalence des ligands carbonylés. On suggère que le ligand phosphoré remplace CO en position cis relativement à l'atome d'oxygène le plus proche du groupe CF₃.

Par des études RMN d'hydrures d'iridium complexé, il a été mis en évidence une nouvelle classe d'hydrures avec H₂ η² lié à l'atome de métal : IrH₂(η²-H₂)CIL₂. L'action de Ph₂(CO)₄Cl₂ avec le soufre conduit à des polymères complexés comprenant des ponts sulfure et disulfure. Le diallyle sulfide remplace les ligands carbonylés et forment des polymères du rhodium complexé par des ligands bis(prop-1-ényl)sulfites de type η²-η².

Dérivés σ du groupe VIII

Le mécanisme de la réaction d'oxydation d'halogénures aromatiques avec Pt(PPh₃)₃ a été étudié par électrochimie, une relation linéaire a été mise en évidence entre le potentiel de réduction des halogénures aromatiques et le logarithme de la vitesse de réaction, montrant qu'il ne s'agit pas d'une réaction concertée mais d'une réaction passant par une paire d'ions radicalux.

L'action de Pd(PPh₃)₄ avec des arychlorures mercuriques se passe comme une démercuration oxydoréductrice.

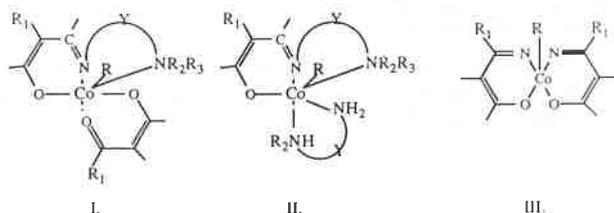
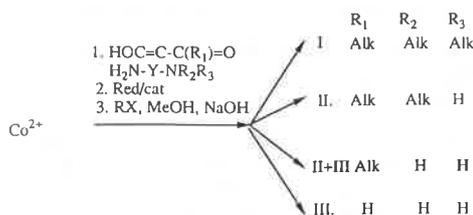


Dans le cas de Pd(PPh₃)₃CO, il y a insertion de CO dans la liaison carbone palladium.

L'action de dérivés σ-aryls du fer avec l'hydrogène moléculaire se produit par addition oxydante. La structure des dihydrures obtenus a été étudiée par rayons X. Dans des milieux solvatants ces hydrures ne sont pas stables et se transforment en dimère avec des ligands μ-hydrures : [FePh₃(μ²-H)₃(μ²-Li.THF)₃FePh₃].

L'addition oxydative des 2-thiénylbromure ou de spiro(2,3)hex-1 ène aux complexes de Ni(0) conduit aux dérivés qui possèdent des liaisons σ-thiényl-Ni (II).

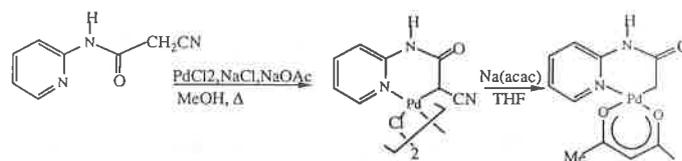
Une nouvelle méthode par effet template a été proposée pour la synthèse de dérivés du cobalt. L'action de sels de Co (II) avec des β-cétoénols et des diamines en présence d'un réducteur (H₂, Ni de Raney), suivie de l'action d'un halogénure d'alkyle, conduit à des dérivés σ-du cobalt (III) chélatés par des bases de Schiff tétradentates, ou α dioximes.



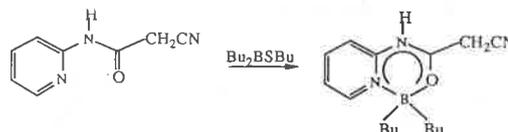
Des études thermodynamiques menées sur la réaction de palladation de liaisons acycliques C-H dans les hydrocarbures acycliques ont établi que le processus de cyclopalladation directe de

benzylamines secondaires est favorisé par l'introduction de substituants encombrants sur l'atome d'azote.

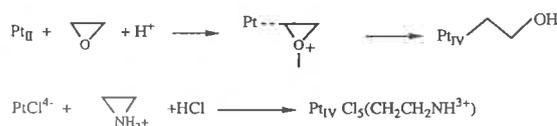
La cyclopalladation de la N-pyridylcyanacétamide se produit par le départ d'un des hydrogènes du groupe CH₂ de l'acétamide.



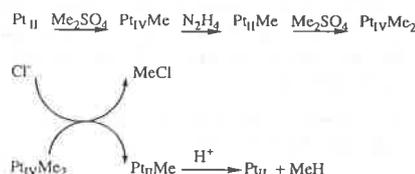
Il est intéressant de noter que la boronation se produit sur le groupe carbonyle.



L'étude du mécanisme de l'addition oxydante des époxydes ou des éthylénimines à des sels de Pt(II) en milieu acide montre qu'il s'agit d'un mécanisme SN₂.

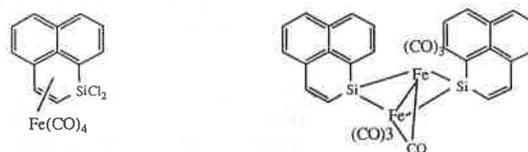


Les produits obtenus ont été caractérisés par les méthodes physiques (IR, UV, RMN). L'élimination réductrice au cours de la décomposition des complexes de Pt (IV) a été aussi étudiée par les méthodes cinétiques. Dans le cas de complexes éthyles σ, il y a compétition entre l'élimination réductrice et la β-élimination. Dans le cas de complexe σ-CH₃, la réaction se passe comme s'il y avait migration du groupe CH₃ du platine (IV) à l'anion Cl⁻.



Complexes π des oléfines, des acétyléniques et des diènes

Le silafénal se coordine avec le chrome (η⁶) et forme avec le fer des complexes, soit de type η²-2,3- soit des clusters avec coordination sur le silicium.

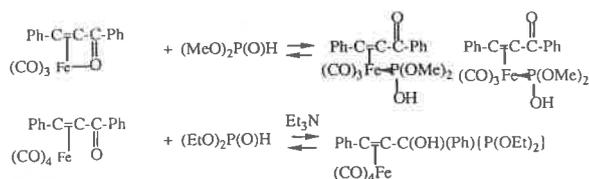


La structure de ces deux complexes a été déterminée par rayons X.

En liaison avec l'étude du mécanisme catalytique de transformation des allènes en présence de Co et Fe carbonyles, on a étudié la stéréochimie de la réaction des allènes et diméthylallènes avec Co₂(CO)₈ et Fe(CO)₅. Il a été montré que, sur le chemin réactionnel, se forment des complexes σ et π alkényles. Les analogues cycliques des allènes-biméthylène-cyclopropane réagissent avec le di-μ-chlorotétrakis(cyclooctène) di-rhodium avec la formation de complexes η²-méthylènenecyclopropane, qui sont des catalyseurs d'hydrosilylation.

En qualité de catalyseurs d'hydrosilylation d'oléfines prochirales, ont été essayés les complexes de Pt(II) avec un (-)-méthyl(n-tolyl)sulfoxyde.

Des complexes de fer $\eta^2:0$ avec des chalcones ont été synthétisés et leurs réactions avec des dialkylphosphites ont été étudiées. Il apparaît un comportement spécifique des phosphites avec le groupe carbonyle suivant que celui-ci est coordonné ou non dans le complexe de départ.



L'hydroxyadduit est impossible à obtenir avec la chalcone libre.

L'électrolyse de diphénylacétylène avec des cyclopentadiènes substitués, sur une anode de cobalt, permet d'obtenir des cyclopentadiényles(tétraphényl-1,3 diènes) cobalt. Leur réactivité avec I_2 en présence de diphénylphosphinoéthane a été étudiée.

Il a été trouvé que, sous l'action de l'iode, le ligand diénique se déligande et il se forme entre autres $(\text{CpCoI}_2)_2$ qui est un dérivé commode pour la synthèse de divers complexes du cobalt.

Des complexes diéniques chiraux du cobalt ont été préparés par l'action de R_2Cd ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) sur des dicyclopentadiényles cobalt $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Co}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{tBu}$).

La photolyse de $(\eta^4\text{-exoRC}_5\text{H}_4)(\text{Cp})\text{Co}$ conduit à l'isomérisation par migration du substituant R sur le groupe cyclopentadiénique non substitué. Le mécanisme proposé est le même pour la réaction photochimique et thermique.

Les énantiomères de $\text{HO}_2\text{C-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}$ et leurs complexes de $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ont été obtenus. Il a été montré que les complexes $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ d'acétyléniques substitués par un groupe CF_3 conduisent à des réactions anormales avec des oxydants comme Fe^{3+} et Br_2 . Ainsi, $(\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C-COHRCH}_2\text{R}')\text{Co}_2(\text{CO})_6$ n'est pas décomposé par Fe^{3+} et Br_2 .

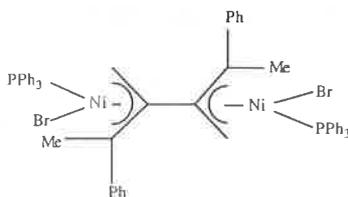
Complexes π -allyles

Le bis(π -allyl) nickel réagit avec le 3,6-di-tbu-O-benzoquinone comme un dérivé σ -alkyle habituel avec formation des produits d'addition 1,2 et 1,4.

L'alkylation catalytique du norbornène avec l'allylacétate en présence de $\text{Ni}(\text{P}(\text{OR})_3)_4$ passe par la formation de complexes π -allyles du nickel. De tels complexes conduisent à des réactions de dismutation des ligands allyliques, ainsi on trouve lié au norbornène des fragments C_3H_4 et C_3H_6 . L'action du bis(π -allyl) nickel avec des halogénures d'alkyles peut se dérouler dans deux directions : dimérisation ou réaction croisée.

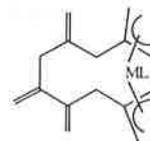


Cette dernière réaction croisée augmente dans l'ordre 2 métal > alkyl > crotyl. La réaction du 1,1-dibromo-2-méthyl-2-phénylcyclopropane avec le η -éthylène bis(triphénylphosphine) nickel donne des complexes bimétalliques avec des ponts 2,2' diallyles :



C'est le premier exemple d'ouverture de cyclopropanes sous l'action de complexes zérovalents du nickel. Le déplacement du ligand bromé dans ces complexes conduit à des cations qui peuvent se coordonner avec différents ligands n donneurs y compris organo-métalliques ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \dots$). Des complexes π -allyles semblables du rhodium et du ruthénium avec des ponts CN ont été aussi obtenus par action de AgBF_4 sur des ligands chlorés en présence de dérivés organométalliques contenant un ligand CN

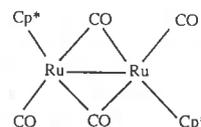
de type $(\text{allyl})\text{CpMCN}$ ou $\text{allyl}(\text{arène})\text{MCN}$. L'action du bis (π -allyl) nickel avec les allènes conduit à la formation de 3,4-diméthylène nickel cyclopentane. Ce dernier est un intermédiaire dans la transformation ultérieure des allènes en complexes de type bis- π -allyl nickel cyclophane avec des ponts carbonés 2,2' méthylènes substitués :



Une réaction intéressante a été observée : l'action du bis (π -allyl) chlorure de palladium avec les dérivés du zinc π -benzyltricarbo-nyle chrome a permis d'obtenir un complexe contenant des liaisons σ Pd-benzyl et une liaison directe Pd-Cr (2,764 Å). Après chauffage de ce complexe en présence de AcCl ou PhI , on obtient les complexes $(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Ac})\text{Cr}(\text{CO})_3$ et $(\eta\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Ph})\text{Cr}(\text{CO})_3$.

La formation de la liaison métal-métal se produit sous l'action de π -allyl- π -benzo chlororuthénium avec $\text{NaRe}(\text{CO})_5$. Cependant, contre toute attente, il se forme dans ce cas un complexe contenant un ligand μ hydru-re.

Dans le cas de $(\text{Cp}, \text{allyl}, \text{RuCl}_2)$, l'action de $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ ne conduit pas à la formation d'une liaison Ru-Re mais à un dimère avec une liaison Ru-Ru.



Complexes π -cyclopentadiényles

La chimie des dérivés cyclopentadiéniques des métaux de transition a été très hautement représentée à la conférence, en premier lieu les ferrocènes et les dérivés monocyclopentadiéniques du fer. Les structures électroniques de 16 ferrocènes monosubstitués de type : FcCOR ($\text{R} = \text{vinyl}, \text{aryl}$), $\text{FcCH}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{acyl}, \text{aryl}$), $\text{FcCOCH}=\text{CHAr}$ et $\text{FcCH}=\text{CHCOAr}$ où ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}, \text{C}_6\text{H}_4\text{I}$) ont été déterminées par la méthode HeI de spectroscopie photoélectronique. Il a été établi que le système π du ligand Cp interagit effectivement avec le système π -vinyl, phényl, styryl du substituant, l'introduction du groupe CO dans le substituant conduit à une rupture totale de l'interaction π - π .

La synthèse électrochimique de CpNiNO a été étudiée. Il s'agit de l'électrolyse de cyclopentadiène à l'électrode de nickel sous un courant de NO ; la décomposition thermique de CpNiNO a été étudiée ainsi que l'action de ce dernier sur les silols supérieurs. Il a été montré que, pour les silols supérieurs, il se forme une faible liaison hydrogène entre les groupes silyles des silols et les électrons π du ligand Cp.

L'adsorption de ferrocène sur la sérumalbumine humaine a été conduite dans le n-octane dans un milieu de micelles inverses.

L'étude de l'oxydation électrochimique du cobalticinium en dication à 17 électrons a été réalisée dans l'intervalle -70°C ; -25°C dans le SO_2 liquide ; ce processus est réversible alors que le processus conduisant à l'état d'oxydation le plus élevé ($\text{Cp}_2\text{Co}^{2+}$) n'est pas réversible. La méthode de voltamétrie cyclique à basse température a permis de mettre en évidence et d'identifier des intermédiaires instables à 17 et 19 électrons dans des réactions redox.

L'oxydation électrochimique du ferrocène et rhuténocène en présence de cyclodextrines conduit à la formation de complexes de stéréochimie différente. Il en va de même dans le cas de l'azaferrrocène.

La réduction électrochimique des cations α -méthyl métallo-cènes se produit par le transfert successif de deux électrons jusqu'à la

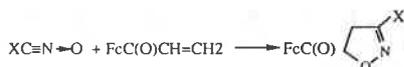
formation d'un anion. L'étude des spectres RPE des radicaux obtenus montre que ceux-ci apparaissent sous forme d'un mélange de rotamères, qui se distinguent par l'arrangement des groupes métalliques relativement au plan des trois atomes de carbone sp^2 .

Quelques travaux sont consacrés aux réactions d'addition 1,3 dipolaires avec différents complexes du fer. Ainsi, $Cp[CO(PPh_3)]FeCN$ réagit avec EtO_2CCNO avec formation du 1,2,4 oxadiazole attendu.



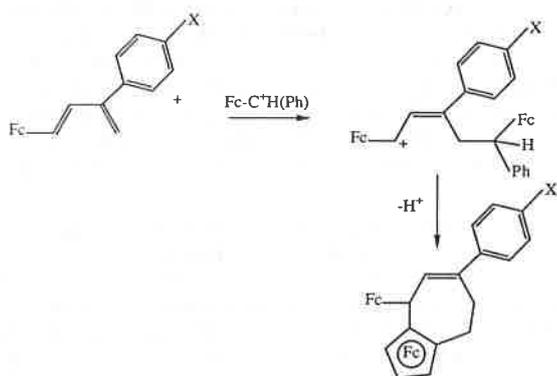
Les dérivés σ -propargyls cyclopentadiényldicarbonyle fer réagissent de manière inhabituelle avec l'oxyde de benzonitrile ou de benzonitrile(4-benzylidène). A la place des isoxazol ou pyrrole attendus, on obtient les produits de cycloaddition (3+3) (oxazine et dihydropyridine).

Les ferrocényléthylène, acétylène et ferrocénoéthylène réagissent avec les N-oxynitrile pour former des isoxazolines et isoxazols.



Les dérivés ferrocényles substitués par un groupe thiophène, pyrazole, isoxazol et isothiazol sont obtenus par action de ferrocénylalcadiènes ou de ferrocénylacroléine avec les acides thioglycoliques et ses esters. Les diènes de départ sont issus de l'action de $FeC(Cl)C=CHCHO$ avec le 1 nitropropane en présence d'acétate d'ammonium. Les dérivés ferrocéniques obtenus ont été étudiés en spectroscopie de masse.

Les ferrocènes substitués par un groupe buta-1-3-diène réagissent avec les carbocations en formant des produits cycliques. Par exemple, avec le tétrafluoroborate de phényl(ferrocényl)méthylène, il se forme un 1,2-ferrocénophane à 7 chaînons.

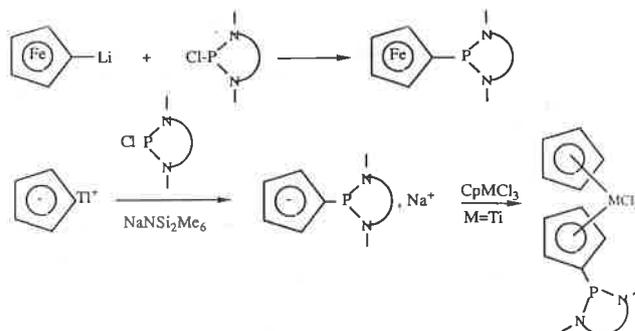


Avec le tétrafluoroborate bis(4-méthoxyphényl)allyl cation, on obtient les produits de cycloaddition (4+2), avec la formation de pentahydronaphto(2,3,4n,0)anthracène substitué. En qualité de source de 1,3-diferrocénylbuta 1,3-diène, on a proposé d'utiliser le 1,3,5-triferrocényl-4-(1-ferrocényléthényl) cyclohex-2ène.

Une série de rapports est consacrée aux liaisons élémento-organiques du ferrocène.

L'action du 2(N,N diméthylaminométhyl) ferrocényl cuivre avec l'iodure de CuI conduit au N-N diméthyl aminométhyl ferrocène et au 2-iodo N,N-diméthylaminométhyl ferrocène. La réaction se passe par des complexes $(FcCuCuI)_2$ intermédiaires.

Le ferrocényl lithium réagit avec les chlorophosphinamides pour former des ferrocénylamines de l'acide phosphinique.



De tels produits peuvent être obtenus par l'action de l'anion cyclopentadiényl phosphiné sur des chlorures métalliques.

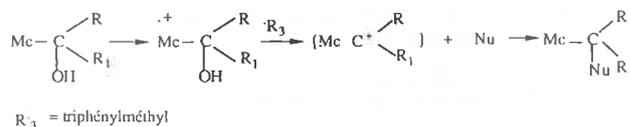
La réaction du diéthylphosphite avec le ferrocényl diméthylsilyldiéthylsilazane ou sililamine conduit au ferrocényl diméthylsilyldiéthylsilphite et celle des alcoxsilylferrocènes avec les diméthylchlorosilanes aux diméthylchlorosilyl ferrocènes, lorsque le groupe alcoxy est volumineux.

Différents dérivés soufrés du ferrocène ont été synthétisés par l'action de $(FeS)^{2-}$ avec des oxydants du type $AgBF_4$, $AgClO_4$ et $FeCl_3$. Dans ces réactions, il se forme des cations du type $(Fe_2S_2)^{2+}$ qui réagissent doucement avec les nucléophiles pour conduire aux produits correspondants $FeSNu$ ($Nu = Me, Allyl, Ph, CN, SO_2Ph, OMe, etc.$).

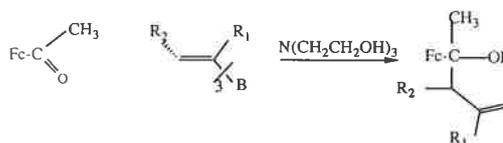
La thiophosphorylation du ferrocène dans des conditions d'oxydation électrochimique en présence de $(EtO)_2PHS$ conduit au diéthyléther de l'acide ferrocénylthiophosphinique $FcC_5H_4P(S)(OEt)_2$.

De nombreux rapports sont consacrés à la synthèse et à l'étude de la réactivité des alcools métallocéniques. L'alkylation du ferrocène par des dérivés du type $CF_3C(O)R$ conduit à l'alcool selon : $Fc + CF_3COR \rightarrow Fc-CCF_3ROH$.

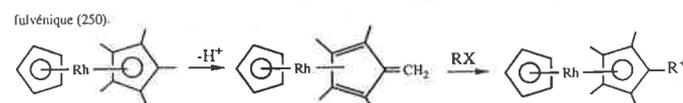
La réduction énantiosélective des acylmétallocènes par $LiAlH_4$ en présence du (2S, 3R)4diméthylamino-3-méthyl-11,2-diphényl butane 2-ol permet d'obtenir l'alcool métallocénique optiquement actif. Les cations correspondants à ces alcools sont aussi optiquement actifs. L'oxydation dans l'éther de ces dérivés ferrocéniques, optiquement actifs sous l'action de benzoquinone en présence de $HCl/FeCl_3$ ou $AgBF_4$, a permis de synthétiser des cations ferricinium optiquement actifs. Une nouvelle méthode générale de synthèse de dérivés α substitués du ferrocène ruthénocène et osmocène a été décrite.



Dans un autre travail, les σ -ferrocényls carbinols ont été utilisés comme agents de ferrocénoalkylation sur des molécules organo-métalliques variées (ferrocène, cymantène, $Fe(CO)_5$, azafferrocène...). La synthèse du 2 alkénylferrocényl carbinol est possible par allylboration de cétones ferrocéniques.



Les complexes de pentaméthylrhodocène du type $[Rh(C_5Me_5)Cp]PF_6$ réagissent facilement avec le tertibutylate de potassium avec formation d'un complexe neutre déprotoné possédant un ligand fulvénique.

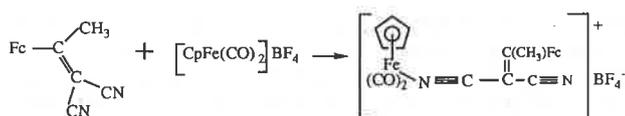


L'action de ce complexe avec des électrophiles (Me_3SiCl , PhCH_2Cl) donne des produits cationiques. La formation de complexes η^4 fulvènes a été postulée au cours de la décomposition de complexes méthylcyclopentadiényles de nickel sous l'action d'un flux électronique.

Des complexes π et σ de la phénolphtaléine ont été obtenus pour la première fois. Ils représentent une nouvelle classe de catalyseurs organométalliques.

Les chromogènes organométalliques à base d'amino- et oxy-9,10, anthraquinone ont été synthétisés par métallation de dérivés 1,4 et 1,5 disubstitués des 9,10-antraquinones avec les complexes de Hg (II), Au (I), et Ru (II). Les complexes avec le fragment $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru}$ sont capables de se transformer dans une réaction de protonation déprotonation.

Les 1-ferrocényl 2,2-dicyanoléfinés, qui ont trois centres de coordinations (2 groupes CN et une liaison C = C) réagissent avec $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{BF}_4$, en se coordonnant seulement par l'azote avec formation de complexes cationiques mono- et dimétalliques.

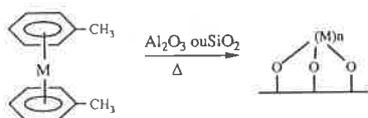


L'adénine et même les formes oxydées et réduites de nicotinamidadényldinucléotide (NAD⁻ et NADH) réagissent avec $(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2$, en formant des complexes monomères $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\text{L})]\text{Cl}$ dans lesquels l'adénine est coordonnée avec l'atome N₇ et un groupe amino.

Les carboxylates de fer et de ruthénium de type $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{OCOR}$ avec $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ ont été étudiés par les méthodes spectroscopiques, de même que les carboxylates de nickel où le ligand carboxylique est monodentate. On a étudié la possibilité pour les carboxylates de former des liaisons hydrogène, les données spectroscopiques et thermodynamiques mettent en évidence des liaisons de type $\text{OH}\cdots\text{OCOM}$. Les aspects cinétiques de la thermolyse, des nickelocènes ont été étudiés. La décomposition thermique de $\text{Cp}_2\text{Ni}, (\text{C}_5\text{D}_5)_2\text{Ni}, (\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}, (\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ni}, (\text{Et}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}, (\text{iso-Pr}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}; (\text{iso-Bu}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}, (\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ni}$ se produit en phase gazeuse dans l'intervalle 593-693 K. Le processus suit une loi de 1^{er} ordre. Les paramètres d'activation de ce processus ont été calculés. L'introduction de substituants alkyles abaisse la stabilité cinétique et thermique et augmente la constance de vitesse de décomposition. A l'inverse le remplacement total des hydrogènes par les groupes méthyles augmente la stabilité thermodynamique en faisant écran au centre réactif métallique.

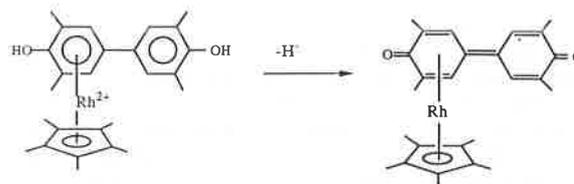
Complexes aréniques et arène cyclopentadiényle

Les complexes bis aréniques du Fe, Co, Ni ont été utilisés pour l'obtention de catalyseurs métalliques supportés.



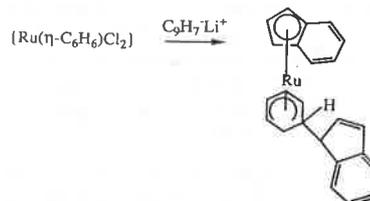
La préparation du complexe arénique (arène-toluène) instable se fait suivant une méthode cryochimique. Cet intermédiaire perd un ligand en formant des liaisons covalentes avec les oxygènes de SiO_2 ou Al_2O_3 . Le catalyseur obtenu présente une très haute activité pour la réaction de dimérisation de l'éthylène. Il a été montré que le complexe (arène Fer Cp) X joue le rôle de photocatalyseur dans l'oxydation du cyclohexane. La réaction passe par le départ du ligand arénique avec formation d'un dérivé peroxydique du fer qui arrache un atome d'hydrogène de l'alcane.

Des complexes biphényliques et biphénoles du rhodium ont été synthétisés.



L'action de $\text{Cp}^*\text{Ph}(\text{acétone})(\text{BF}_4)_2$ sur le ligand aromatique conduit au complexe attendu qui sous l'action de tBuOK ou K_2CO_3 se déprotonne. Le potentiel redox de ces dérivés a été étudié.

Quelques rapports traitent des complexes des fluorènes. L'action du bis (benzo) dichlorure de ruthénium sur les lithiens fluorényl et indényl conduit aux cations attendus du ruthénium. Dans le cas où l'on ajoute un excès de réactif lithien, on a une attaque nucléophile des anions $\text{C}_{13}\text{H}_9^-$ ou C_9H_7^- avec formation d'espèces neutres η^5 :



L'oxydation chimique et électrochimique du 6-fluorène 5-cyclopentadiényle fer a été étudiée avec les méthodes de la voltampérométrie cyclique et de l'électrolyse à potentiel contrôlé. Il a été mis en évidence, à basse température, des complexes radicaux cations à 17 électrons qui, dans des conditions chimiques oxydantes, se dismutent avec formation de complexes binucléaires du fer possédant des ponts formés par le ligand fluorène.

Les complexes de type $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{M}(\mu\text{-}\sigma\text{-}\eta^5)\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ avec le cyclopentadiényle ponté ont été obtenus par l'action de $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}$ avec le BuLi suivi de l'action de $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{MHal}$ où $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{W}$.

Complexes dicarbollyles

Le dianion $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ est analogue sur le plan électronique à l'anion cyclopentadiényle, il est capable de former des complexes dans lesquels l'atome métallique se trouve entre deux surfaces pentagonales C_2B_3 des anions $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$. L'état chimique des métaux est ainsi semblable aux métallocènes.

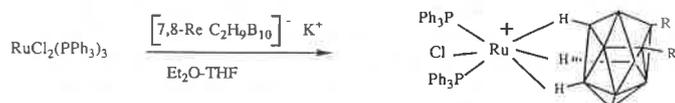
Les structures de tels complexes avec le Fe, CO, Ni ont été étudiées par rayons X.

En passant du complexe 1,2 au complexe isomère 1,7, l'énergie de liaison des électrons de l'atome de cobalt augmente ; dans les complexes neutres, cette énergie est encore plus élevée. Les spectres de vibration du $(1,7\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Ni}$, en solutions dans l'alcool ou l'acétone, permettent de mettre en évidence la formation d'associations moléculaires ; ce processus s'accompagne d'un changement de conformation du sandwich dicarbollyle.

De nouveaux complexes bis(polyfluoro-7, 8-dicarbollyle) du fer et du cobalt ont été obtenus. L'introduction d'un atome de fluor dans le ligand dicarbollyle ouvre de grandes possibilités d'étude de la structure électronique des métallocarbocènes par RMN du fluor ^{19}F . Les premières données spectrales ont permis de proposer l'existence d'isomères cis et trans par rapport à l'atome de fluor. L'oxydation sous l'action de H_2O_2 des complexes obtenus donne des espèces paramagnétiques du fer (III) ; les spectres RMN ^1H , ^{11}B et ^{13}C des espèces non fluorées paramagnétiques présentent, pour les déplacements chimiques du proton, une large gamme de fréquence anormale pour le proton (plus de 150 ppm). L'expérience de double résonance sélective a permis de mettre en évidence la relation de correspondance entre les protons et les atomes de bore et de carbone du squelette du

cluster. Les dicobalto carboranes $[(C_2B_9H_{11})Co(C_2B_8H_{10})Co(C_2B_9H_{11})]Co^{2+}$ se transforment sous l'action de bases, puis sont oxydés par H_2O_2 . Le chemin réactionnel passe par le départ du fragment BH_2^+ l'un des ligands dicarbollyle avec formation du ligand closo $CoC_2B_8H_{10}$ qui possède un sommet de moins que dans le complexe de départ. A 150 °C, le complexe subit une isomérisation avec migration d'un atome de carbone dans le polyèdre carborane.

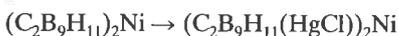
De la même façon, par chauffage, le complexe $Cl(PPh_3)_2Ru(7,8-R_2C_2B_9H)$ se transforme en closo $Cl(PPh_3)_2Ru(1-2R_2C_2B_9H_{10})$:



La structure des complexes de départ a été déterminée par rayons X. Ils ont été synthétisés pour la première fois par la réaction de $(PPh_3)_3RuCl_2$ avec $K(nido-7,8-R_2C_2H_9B_{10})$. En solution, il existe sous forme d'un mélange équimoléculaire d'isomères. Le processus d'isomérisation est le résultat de la rupture d'une des liaisons Ru-H-B avec migration de l'hydrogène sur le ruthénium et la formation d'une liaison RuB.

L'action de $[closo-7,8-C_2B_9H_{11}]K_2$ avec les complexes norbornadiènes du rhodium conduit à la formation de closo carborane rhodium dans lequel l'atome de métal possède un ligand dicarbollyle de type η^5 et un ligand bicyclique de type $\eta^2:\eta^3$. A cause de l'asymétrie du ligand carborane les complexes obtenus sont un mélange de diastéréoisomères. L'influence du 2,2-bipyridyle sur l'électrosynthèse du bipyridyl 3, 1, 2 nickel dicarbododécaborane a été étudiée. Il a été établi que le 2,2 dipyridyl facilite la réduction du O-carborane et, si l'on augmente le rapport bipyridyle/carborane de 1 : 1 jusqu'à 2 : 1, le rendement en complexe de nickel est multiplié par deux. Au-delà de ce rapport, il n'y a aucune influence sur le rendement.

La mercuration directe des complexes Ni (IV) et Co (IV) dicarbollyles par action de HgO dans CF_3CO_2H bouillant conduit au produit de dimercuration :



Il est proposé que les atomes de mercure entrent en position 9 et 9' de chacun des ligands dicarbollyles. Dans les dérivés $CpCoR_2C_2B_9H_9$, la mercuration ne touche que le ligand dicarbollyle.

Les clusters

Les dérivés dicarbollyles examinés précédemment sont déjà des clusters, mais les "vrais" clusters de métaux de transition seront examinés séparément pour ce qui concerne leur structure et leurs particularités chimiques. Bien que la chimie des clusters fasse l'objet de sessions scientifiques régulières, il n'y en avait pas moins de 20 affiches sur la synthèse et l'étude des clusters. Quelques unes de ces affiches ont déjà fait l'objet de commentaires, par exemples :

- la formation des clusters $CpMn_2(CO)_2$ en phase gazeuse,
- la réactivité, les paramètres thermodynamiques de formation et la transformation des clusters bimétalliques de l'acétylène,
- les clusters de di- et tri-or avec le diphenylméthane,
- les clusters de rhénium avec des ponts σ et π -vinylnaphtalyl,
- les clusters trimétalliques du fer.

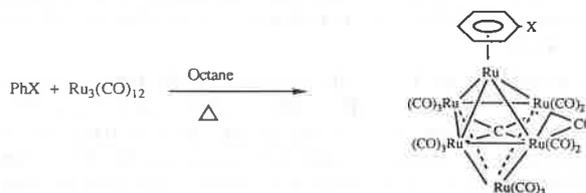
Nous discuterons donc les autres affiches non encore présentées ici. Nous commencerons par deux travaux qui, à première vue, ne rentrent pas dans la thématique de la conférence. Il s'agit de la synthèse de métallo siloxanes par action de $[PhSi(O)OM]_n$ ($M = Na, K$) avec des sels de Ni, Mn, Cd et Cu. Les dérivés obtenus ont des structures de réseaux complexes composées de macrocycles de type $-[OSi(Ph)(O)]_6-$ ou $-[Si(Ph)(O)O]_{12}$ coordonnés

par des ions Ni, Mn, Cd et Cu, qui se trouvent à "l'intérieur" et par des ions Na et K à "l'extérieur".

Des complexes tri- et tétramétalliques de type $CpM_2(CpRh)(CO)_3$; $M = Fe, Ru, Cp_4(CO)_2, Cp_4Rh_3(CO)_2, Cp_4(O_4)(CO)_2$ ont été synthétisés par action de complexes bimétalliques $Cp_2M_2(CO)_2$ avec $[Rh(C_2H_4)_2(Cl)]_2$. D'autres clusters du même type ont été obtenus $RhCp_3(CO)_2AgPPh_3, [(Rh_3Cp_3(CO)_2ML)^+, (ML = CpFe, CpRu \text{ et } Cp^*Ru)$ et étudiés en voltamétrie cyclique.

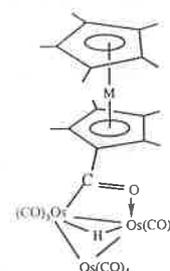
Les dérivés du thioéthylène glycol contenant 2 ou 3 atomes d'or ont été synthétisés et leurs structures déterminées par rayons X ; de même les dérivés de diverses amines ont été étudiés. Dans le premier cas l'action de $HSCH_2CH_2OH$ avec $ClAuPPh_3$ conduit au dérivé attendu $OHCH_2-CH_2SAu(PPh_3)$ qui, sous l'action de $(Ph_3PAu)_3O^+BF_4^-$, conduit au cluster $BF_4^-, HOCH_2CH_2S^+Au_2(PPh_3)_2(d Au-Au = 3,160 \text{ \AA})$. Dans le second cas, il se forme des sels trimétalliques de l'ammonium, pour les éthylénimine et tolylaminoquinométhane, cette réaction s'accompagne de la rupture de la liaison carbone-azote.

L'action du cluster $Rh_6(CO)_{16}$ avec l'acétonitrile, la pyridine et le bis(diphénylphosphino) éthane conduit au remplacement de ligands carbonylés par des ligands N donateurs. Le cluster $Rh_6(CO)_{15}(C_8H_{14})$, ($C_8H_{14} =$ cyclooctène) a été obtenu par action de $Rh_4(CO)_{12}$ avec le cyclooctène. Il s'agit d'un catalyseur actif d'hydroformylation du but-2-ène. Par chauffage de $Ru(CO)_{12}$ avec des arènes substitués dans l'octane il se forme des clusters possédant un squelette à 6 atomes de ruthénium.



Quelques rapports traitent les clusters triatomiques de l'osmium. L'action de $Os_3(\mu-H)(\mu-OH)(CO)_{10}$ avec l'aminoadamantane, l'acide acrylique, la 4-vinylpyridine et l'allylamine conduit à la formation de clusters de tri-osmium avec des ligands. μ -adamantyl, μ -2- σ , N-pyridinyl et μ -carboxylates. La structure de ces deux derniers clusters a été déterminée par rayons X. Les données structurales de ces clusters ont permis de tirer des conclusions sur le mécanisme de décarbonylation par les amines. Il semble que les amines oxydent un des groupes CO de l'atome d'osmium lié avec l'atome le plus négatif du ligand ponté asymétrique.

Les complexes de tri-osmium avec des ligands μ - σ O-métalloccénylacyl ont été synthétisés par action de $Os_3(CO)_{10}(MeCN)_2$ avec les formyl métalloccènes.

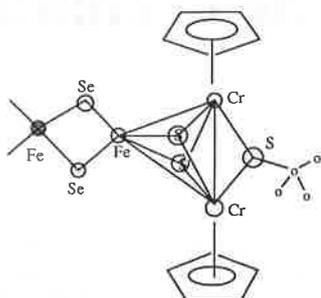


Leurs spectres, IR, UV et RMN ont été étudiés et leur propriété redox a montré que l'oxydation passe par l'atome de métalloccène et leur réduction par le fragment triosmium.

La réaction d'extension des clusters de palladium de Pd_4 à Pd_{10} a été menée. L'oxydation de $Pd_4(CO)_5L_4$ et $Pd_{10}(CO)_{12}L_6$ sous l'action de Me_3NO en présence de $AcOH$ ou Me_3N permet d'obtenir le cluster $Pd_{16}(CO)_{13}L_9$. Une oxydation analogue de $Pd_{10}(CO)_{12}L_6$ ou l'action de $Pd_4(CO)_5L_4$ avec $AcOH$ donne le cluster $Pd_{23}(CO)_{22}L_{10}$. Toutes les réactions d'extension ont été

réalisées sans excès de CO. Dans une atmosphère de CO, il y a décomposition des clusters avec reformation des produits de départ. De cette façon a été réalisée la transformation "papillon" icososaèdre, octaèdre \rightleftharpoons icososaèdre, octaèdre \rightleftharpoons octaèdre.

Des clusters nouveaux de type fer, chromachalcogènes ont été synthétisés. La réaction de $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)(\mu\text{-S})_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ avec le sélénium donne des clusters hétérométallo hétéroligands avec des métallosquelettes de type "aviron de canoë" :



La réaction thermique de $\text{Cp}_2\text{Cr}_2(\mu\text{-SCMe}_3)_2\text{S}$ avec $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{SPh})_2$ conduit à la formation de deux clusters l'un avec une structure de géométrie linéaire Cr-Fe-Cr, l'autre avec un squelette triangulaire Fe_2Cr . L'ensemble de ces structures a été déterminé par rayons X.

La transformation de différentes molécules organiques en clusters a été le thème de quelques affiches. Dans une série de clusters avec des ligands μ -azobenzène, on met en évidence la transformation d'azobenzène en nitrène. Ces transformations modélisent la réduction du diimine en ammoniac. La réaction du triméthylsilyl propyne avec $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ conduit au produit de condensation de l'alkyne, qui est coordonné avec 3 ruthéniums sous forme $\sigma:\sigma:\eta^2$ et $\eta^3:\eta^3$. La transformation du phénylacétylène et du diphenylacétylène dans des clusters de Ni_2Mo_2 - Mo_4CO_3 - Re_3Fe , Re_3Fe_2 , Re_2Ni_2 a été étudiée comme modèle pour l'activation des acétyléniques dans différents processus catalytiques. On observe que, dans le processus de la rupture des liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{O}$, le phénylacétylène subit une dimérisation et une hydrogénation.

La thermolyse des clusters carbonylés du palladium $\text{Pd}_4(\text{CPh}_2)_4(\text{OAc})_4$ conduit à la formation de benzophénone de diacétyl et de CO. La formation de Ph_2CO se produit par insertion du diphenyl carbène dans liaison Pd-O suivi de l'arrachement d'un atome d'oxygène du groupe carboxylate par un ligand neutre.

La thermolyse $\text{Pd}^+(\text{CO})_4(\text{OAc})_4$ conduit à l'oxydation de CO en CO_2 qui s'insère dans la liaison CH du solvant (benzène) et conduit à l'acide benzoïque. L'oxydation d'une phosphine ligandée se produit sous l'action de $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ avec l'acide for-

mique, l'un des produits formés est $\text{Pd}(\mu\text{-OOPPh}_2)(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2$. Il s'agit d'une attaque nucléophile de HCOO^- sur l'atome de phosphore du ligand PPh_3 . On a montré que l'orientation de la réaction de $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnPt}(\text{C}=\text{CHPh})\text{L}_2$ avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ dépend de la nature des ligands de l'atome de platine. Dans le cas de ligands monodentates PPh_3 , $\text{P}(\text{OEt})_3$ il se forme des clusters triatomiques MnPtFe avec des ligands $\mu^3\text{-}\sigma:\sigma:\eta^2$ 2-phénylvinilydène, dans le cas de ligands bidentates il se forme des clusters tétraatomiques avec la structure PtFe_3 .

L'application des organométalliques dans l'économie nationale

Ces problèmes ont été évoqués dans 20 rapports. L'essentiel touche la question de l'obtention de ces dérivés avec l'objectif de découvrir des catalyseurs efficaces dans différents processus chimiques.

Différentes méthodes de purification et d'analyse du diméthylcadmium ont été décrites, ainsi que sa pyrolyse en phase gazeuse dans des conditions protonantes avec la formation de petites molécules H_2 et CH_4 . Les possibilités de synthèse électrochimique d'alkyl métaux ont été étudiée pour Al, In, Cd. Leurs décompositions cathodique et thermique, l'influence de la température et de la vitesse du gaz vecteur sur la production de vapeur ont été étudiées avec l'objectif d'obtenir des structures épitaxiales. La décomposition en phase gazeuse et en phase hétérogène de Et_4Sn a été utilisée pour obtenir des revêtements de pellicules de bioxyde d'étain. La synthèse de E_2Te , utilisée en micro-électronique pour produire des semi-conducteurs de type $\text{A}_{II}\text{B}_{IV}$, a été étudiée. Les problèmes de la synthèse et de la purification de Et_4Sn , Et_2Zn ont été étudiés. Parmi les travaux sur les métaux de transition, il faut mentionner le placage à basse température de polyorganosiloxanes, la sédimentation et l'obtention de pellicules de SmS par thermodissociation de diéthylcarbonate de samarium. L'exposé a été consacré à l'étude du dépôt de couches métalliques à partir de dérivés organométalliques divers. L'activité biologique de combinaison organostannique a été étudiée, ainsi que des dérivés ferrocéniques photosensibles. Des moyens efficaces d'extinction des feux de composés organoaluminiques phosphorés ont été élaborés.

Des catalyseurs à base d'halogénures d'alkyl magnésium et de complexes de métaux de transition ont été obtenus et étudiés. Un nouveau type de catalyseur d'hydrogénation hétérogène a été obtenu par réduction de complexes allyliques du palladium.

Le matériel considéré témoigne que la chimie organométallique en URSS se développe avec succès comme une discipline scientifique indépendante. La majorité des travaux présente un caractère original et correspond au niveau actuel du développement de la chimie organométallique.

Vient de paraître

La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie

par André Picot, Philippe Grenouillet

préface de Sir Derek Barton

Technique et Documentation - Lavoisier (Paris)

448 p., 1992

Améliorer l'image de la chimie dans le public *

W. Fritsche

"Celui qui se présente au monde ne peut espérer ni implorer indulgence".

Cette citation est tirée des "aphorismes" du merveilleux poète allemand Marie Von Ebner-Eschenbach. Écrite il y a plus de cent ans, elle demeure très actuelle !

La démocratisation de tous les processus importants pour la société et le fait que ces processus soient accessibles au public grâce à des réseaux mondiaux de communication pour le grand public et les individus ne permettent pas aux gens d'avoir une activité intellectuelle ou pratique sans être observés et perturbés. Chaque individu, et chaque groupe d'individus, doit prendre conscience qu'il est confronté au grand public.

Ces contraintes plus ou moins lourdes sont compensées par le fait que l'individu ou le groupe désire montrer au public ses activités qu'il considère importantes et utiles à la société.

Les mots du poète s'appliquent à chacune des situations : nous ne pouvons ni espérer ni implorer indulgence lorsque nos actes ne sont d'aucun intérêt pour la société, même si la société ou une partie de la société à l'impression qu'ils sont importants.

Celui qui se singularise volontairement aux yeux du public ou est forcé de prendre position ne devrait jamais être "lynché". Il doit jouer le jeu et en accepter les règles même si, parfois, le jeu est injuste.

Les chimistes se trouvent exactement dans cette situation depuis plusieurs années. Nous reposant sur l'impression que la société nous estimait, impression que nous avons trouvée agréable en période d'euphorie générale et d'acceptation de la science et du progrès, nous n'avons pas perçu à temps la volte-face de l'opinion publique. Pendant de nombreuses années nous avons fait très peu d'efforts pour décrire et expliquer notre travail au grand public. Il est vrai aussi que, dans le passé, pour étudier et fabriquer de nouveaux produits, nous ne nous sommes pas suffisamment souciés de l'homme et de sa planète, de ce que l'on appelle de nos jours l'environnement.

Ce fut un réveil terrible pour ceux qui s'étaient enfermés dans un comportement élitiste et ceux qui s'étaient réfugiés dans le travail. Le public exprima son manque de confiance sans indulgence et, tout en prenant en compte nos réussites, l'avis public changea pour de nouvelles optiques. A cette époque, dans l'opinion publique, les désavantages de la chimie apparurent plus importants que les avantages.

Si cette situation est réelle dans les pays industrialisés, nous, chimistes et sociétés de chimie, devons familiariser le plus grand nombre de nos compatriotes avec la chimie. Cela ne diminuera pas forcément leur appréhension vis-à-vis des accidents chimiques, et certainement cela n'enlèvera pas leur animosité contre ce risque qu'on leur impose, mais permettra au moins à l'homme

de la rue de mieux mesurer le risque quotidien lié à l'obtention de produits chimiques. De telles actions sont indispensables si l'on considère les conséquences économiques, sociales et politiques que pourrait avoir un rejet général de la chimie par le grand public.

En Allemagne Fédérale, le niveau de vie de l'Allemand moyen a augmenté considérablement jusqu'à un point où une nouvelle augmentation n'est plus ressentie comme prioritaire. Au contraire, les gens aspirent maintenant à ce qu'ils appellent une meilleure qualité de vie. Le niveau de vie est, en général, défini par des biens matériels auxquels la plupart des gens peuvent maintenant accéder, tandis que la qualité de vie est ressentie dans la santé, le bien-être et la sécurité. Tout le monde est d'accord pour dire que l'augmentation du niveau de vie est due aux progrès des sciences et de la technologie, y compris de la chimie. Malgré tout, l'effet bénéfique du progrès sur la qualité de vie est souvent discuté. L'élévation considérable de l'espérance de vie n'est pas généralement reconnue comme faisant partie des effets bénéfiques du progrès, de même, le changement des causes de mortalité et, notamment, l'augmentation du nombre des cancers ne sont pas reconnus comme étant dus au contrôle des maladies infectieuses et à l'augmentation de la longévité. La pollution et la chimie sont perçues comme responsables de tous les problèmes.

L'image de la chimie a été étudiée chez les Allemands au cours de ces dernières années. Il ressort de ces études que la chimie est perçue à la fois positivement et négativement :

- positivement puisque ses exploits sont reconnus par la plupart des gens,
- négativement, puisqu'il semble que la chimie présente, de nos jours, plus de désavantages que d'avantages, puisqu'elle endommage et détruit, même à long terme, notre environnement et qu'elle constitue donc un danger grandissant pour l'homme.

Beaucoup de gens se sentent concernés par le fait que de nombreux produits contiennent des substances synthétiques ou sont des produits chimiques manufacturés et, environ, les deux-tiers ont voté contre le projet de construction de nouvelles usines chimiques par souci de protection de l'environnement.

L'image que se font les gens de la chimie est bien évidemment influencée par ce que représente la chimie pour le public : les industries chimiques avec leurs usines et leurs produits. La chimie en temps que science ne joue qu'un très faible rôle dans la conscience du grand public. Des enquêtes récentes ont même montré que la recherche réalisée au sein de l'industrie chimique est moins bien appréciée que dans le passé.

L'image de la chimie, et par conséquent l'image du chimiste, est très influencée par l'image de l'industrie chimique, indépendamment

CChem, HON FRSC, FICI, ancien secrétaire général de la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh).

* Conférence présentée à l'occasion de la 11^e Réunion des présidents des sociétés chimiques, 31 août-1^{er} septembre 1987, La Nouvelle Orléans, États-Unis.

ment de son lieu de travail dans l'industrie, dans la recherche ou dans sa propre entreprise.

Autrement dit, l'image de la chimie en tant que science et celle de la chimie en tant qu'activité économique ne peuvent pas être séparées l'une de l'autre. La Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) doit tenir compte de ce fait dans l'élaboration de sa politique de relations publiques.

Les relations publiques de la GDCh ont commencé en 1967 lorsque j'ai recruté notre premier responsable de presse. Celui-ci n'était pas employé à plein temps mais tout juste payé à la pige. Aux yeux des chimistes, le monde était toujours "en ordre" à cette époque et les activités de notre petit service des relations publiques consistaient à établir (avec succès !) des contacts institutionnels et personnels avec des représentants des médias. Le service faisait aussi connaître la GDCh comme la société scientifique représentant la chimie dans notre pays. Depuis 1980, le directeur de notre service des relations publiques est un expert, employé à plein temps, qui possède une expérience personnelle considérable.

Vous savez tous que l'image de la chimie se dégradait fortement en Europe vers la fin de 1986 après l'incendie d'un dépôt de pesticides dans les entrepôts de la société Sandoz à Bâle. D'importantes quantités d'eau polluée, utilisée pour éteindre le feu, se sont déversées dans le Rhin, causant la mort de nombreux poissons. Cet événement qui occupa les médias pendant de nombreux mois se ressent encore aujourd'hui dans l'opinion publique bien qu'une expertise de la division Chimie de l'eau de la GDCh ait montré que les conséquences de l'accident avaient été maîtrisées.

Depuis cet événement, l'industrie chimique d'Allemagne Fédérale a fait évoluer ses relations publiques dans le sens d'une plus grande ouverture au public afin de compenser la perte de confiance que cet accident avait provoqué dans les pays avoisinants. Investissant des millions de DM, elle utilise la publicité classique et les spots publicitaires à la télévision.

La GDCh ne peut avoir qu'une influence limitée car ses moyens financiers sont limités, et nous concentrons principalement nos efforts pour compenser les attaques injustifiées dont font l'objet les chimistes depuis cet accident. Toutefois, il est clair que nous ne défendons pas un chimiste qui agirait professionnellement de manière irresponsable. Cela a été souligné par une résolution du comité de notre société qui a été diffusée dans le grand public et bien sûr, à tous les membres de notre société.

Malgré tout, les principes de base et les buts des relations publiques de la GDCh n'ont pas été modifiés par les événements actuels.

Ces buts sont les suivants :

Pour un membre de notre société

- d'informer les chimistes des activités de la GDCh,
- de rendre les chimistes solidaires au-delà des limites strictement professionnelles,
- d'inciter les chimistes à s'identifier personnellement à leur profession,
- de mettre les chimistes en position favorable pour discuter avec le public, en leur fournissant des informations recouvrant des domaines plus larges que celui de leur propre spécialité et de leur expérience.

Pour le public

- de présenter de façon crédible la chimie comme une science dont les effets bénéfiques pour l'homme sont plus importants que n'importe quelle autre discipline,
- de mettre en évidence le sens des responsabilités des chimistes,
- de supprimer les préjugés et les craintes injustifiées en relation avec la chimie,

- de contribuer aux débats publics, bien souvent très émotionnels, en apportant des déclarations neutres et s'appuyant sur des données scientifiques,

- de contrecarrer les campagnes de diffamation de la chimie lancées pour des raisons politiques ou idéologiques,

- de souligner l'importance internationale de la chimie allemande tant sur le plan scientifique que sur le plan économique.

Les contributions d'une société de chimie à l'amélioration de l'image de la chimie peuvent avoir un réel impact, dès lors que la société de chimie renforce son image et son poids en tant qu'institution. La GDCh développe les activités suivantes pour atteindre ce but :

De façon interne

- Appel aux membres.

Les membres doivent être plus souvent contactés en ce qui concerne l'information, la solidarité et la motivation. Ceci peut-être fait par le journal de la société "*Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*". L'introduction d'un éditorial, il y a quelques années, constitua un premier pas dans cette direction. Nous avons aussi introduit dans la section scientifique du journal des articles concernant les recherches entreprises au sein des sociétés industrielles.

- Fourniture de documentation

De nombreux membres utilisent la possibilité qu'ils ont de consulter les communiqués de presse de la GDCh. Ces communiqués de presse sont tous annoncés dans le journal. Les enseignants en chimie utilisent ce matériel, certains sont même des souscripteurs très réguliers. Il existe, en effet, un très net intérêt pour ces informations de la part des enseignants, c'est pourquoi nous avons créé une lettre d'information spéciale basée sur notre presse d'information scientifique et destinée à ce groupe important. Elle est distribuée trois ou quatre fois par an à tous les enseignants de la chimie qui sont membres de notre division de l'Éducation en Chimie.

Nous attirons aussi l'attention sur les informations intéressantes provenant d'autres sources telles que "Des nouvelles de la chimie" et autres rapports par l'Association de l'Industrie Chimique. Elles sont très bien reçues à en croire les fréquentes demandes de renseignements complémentaires.

Pour atteindre le public

- *Les services de presse*

C'est évidemment le point central de l'activité de nos relations publiques, destinée aux journaux quotidiens. Ce qui veut dire que les informations doivent être rédigées dans un langage compréhensible sans pour autant contenir des incorrections scientifiques.

Tous les communiqués de presse sont rassemblés sous le titre "GDCh - Information scientifique à la Presse" pour insister sur les compétences scientifiques de notre société. Cela aussi différencie clairement notre service des publications émanant des domaines économiques de la chimie.

Ce service a été bien perçu par les médias qui n'hésitent pas à citer les informations qui leur sont ainsi proposées.

La résonance dans les médias varie beaucoup. Nous avons souvent l'impression que les bonnes nouvelles ne sont pas vraiment désirées. Les quotidiens, magazines, radios et télévisions semblent en effet préférer les mauvaises nouvelles : désastres concernant l'environnement, catastrophes probables... Mais il y a des exceptions à ce comportement général. Notre information intitulée : "Le Rhin a surmonté les conséquences de l'accident de Bâle, nouvelle très positive, a été bien acceptée et est parue dans un nombre record de quotidiens !

- Conférences de presse

Le contact personnel avec les journalistes est un facteur important des relations publiques. Le contact personnel engendre la confiance et le désir de continuer l'opération.

Cette année-ci, nous avons mis au point un programme considérable dans ce domaine. Il y a eu une conférence de presse au début de 1987 dans laquelle nous avons insisté sur l'importance d'un programme d'éducation continue de notre Société. D'autres conférences de presse ont traité, en particulier, de la chimie analytique, de la chimie des hétérocycles. Bien évidemment, il y aura une conférence de presse sur un certain nombre de problèmes actuels à l'occasion de notre Assemblée générale en septembre, à Berlin, à laquelle s'ajoutera une conférence de presse spéciale concernant la chimie alimentaire.

- Invitation aux activités régionales

Depuis quelques années, le service des relations publiques de la GDCh a invité des représentants des journaux locaux à des symposiums de nos sections locales lorsque des sujets d'intérêt public sont à l'ordre du jour. Ceci a été bien perçu et sera donc poursuivi.

Avec l'aide de nos 45 sections locales, nous espérons publier une brochure "Le chimiste dialoguant avec le public" qui sera présentée lors de notre Assemblée générale, à Berlin. Cela incitera nos sections locales à se mettre en contact avec le public - non seulement avec les médias régionaux mais aussi avec des groupements politiques, des associations et des sociétés tels que le Rotary ou même des clubs de femmes au foyer...

La brochure contiendra de brèves suggestions pratiques, et je suis convaincu que cela débouchera sur de nouvelles activités. Mais nous n'allons pas laisser les sections locales rédiger seules la brochure. Au contraire, nous allons les aider dans l'effort de rédaction par des suggestions et des informations.

- Éducation des journalistes et des chimistes

Nous essayons aussi d'élargir notre programme d'éducation permanente en y insérant des cours de base pour les jeunes journalistes. Un autre cours sera mis en place pour aider les chimistes à acquérir un style journalistique qui soit compréhensible pour l'homme de la rue. Notre terminologie si particulière constitue, en effet, une difficulté majeure pour faire passer nos messages à nos concitoyens non-chimistes.

- Distribution de matériel à des groupes politiques, des administrations ou des groupes bien définis.

Ceci peut contribuer à promouvoir le sérieux et l'image de la GDCh au-delà d'un groupe restreint mais important de personnes qui reconnaissent et estiment la compétence et l'image de marque de la GDCh.

En 1984, par exemple, la confiance du président de la GDCh, lors d'un congrès de Nuremberg, portait le titre "Les problèmes du futur ne peuvent être résolus que par les sciences et la technologie". Le texte de cette conférence fut envoyé à tous les membres du parlement fédéral, aux membres du parlement des états fédéraux ainsi qu'à tous les rédacteurs en chef de la République Fédérale d'Allemagne.

- Rayonnement

L'impact des relations publiques de la GDCh est difficile à évaluer. On peut obtenir des informations à travers les services répertoriant les articles de presse. Le nombre de publications qui ne sont pas répertoriées est, malgré tout, assez important. En 1986, on pouvait être sûr d'une diffusion de 13,7 millions d'exemplaires des communiqués de la GDCh dans les quotidiens. Le nombre réel est bien évidemment beaucoup plus élevé. En plus, il y avait aussi des communications dans 132 journaux spécialisés.

Prix de la GDCh pour les journalistes et écrivains

Il y a quelques années, la GDCh a créé un prix pour les journalistes et les écrivains qui rapportaient, en toute neutralité et de façon correcte, les faits en rapport avec la chimie. Ce prix s'élève à 10 000 DM et a été attribué 4 fois depuis sa création.

Notre destin, à nous chimistes, n'est donc pas d'être les bêtes noires du public. Les chimistes devraient être encouragés à lutter pour rehausser leur image et non pas à boudier dans leur coin comme ils ont fait autrefois en s'enfermant dans leur tour d'ivoire. La GDCh fera son devoir en n'abandonnant pas ses membres et donc la profession de chimiste. Il va encourager le public à comprendre et à apprécier ses membres, et nous allons montrer aux chimistes comment atteindre cet objectif.

Division « Enseignement de la chimie »

Réédition (avec remise à jour) :

LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ORGANIQUE ET INORGANIQUE, par M. Bernard et D. Plouin.

- La nomenclature en chimie organique : hydrocarbures saturés et insaturés, acycliques, cycliques et polycycliques, hétérocycliques ; fonctions oxygénées, azotées, soufrées ; composés organométalliques ; dérivés halogénés.

- La nomenclature en chimie inorganique : éléments, corps simples et composés, ions et radicaux, acides, sels, composés de coordination, composés non stoechiométriques.

De nombreux exemples sont traités.

74 pages : 45 FF TTC.

Déjà paru :

ABC DE LA CHIMIE THÉORIQUE, POSTULATS ET APPLICATIONS, par R. Lissilour, A. Botrel, F. Corre et F. Texier-Boullet.

- Premier postulat et probabilité : probabilité de présence ; densité de probabilités ; les fonctions hydrogénéoïdes ; état : fonction 1s ; états excités de l'électron : fonction 2s et 2p.

- Deuxième postulat et mesure : les opérateurs ; le deuxième postulat ; interprétation de la mesure ; les inégalités de Heisenberg.

- Postulats de Planck, Einstein et de Broglie : les postulats fondamentaux ; principe de correspondance ; écriture des opérateurs ; l'équation de Schrödinger.

Annexes et bibliographie.

63 pages : 28 FF TTC.

Les commandes sont à adresser, avec le chèque correspondant, à la Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 PARIS.

INFORMATIONS

Jean-René Fourtou, manager de l'année 1992



Jean-René Fourtou, président-directeur général de Rhône-Poulenc.

Le 29 octobre dernier, le Premier ministre Pierre Bérégovoy a remis à Jean-René Fourtou, président-directeur général de Rhône-Poulenc, la distinction de meilleur manager de l'année décernée pour la 17^e fois par *Le Nouvel Économiste*.

Rhône-Poulenc s'est profondément transformé au cours de ces six dernières années. Au 12^e rang en 1986 à l'arrivée de J.R. Fourtou, C'est aujourd'hui le 7^e groupe pharmaceutique et chimique mondial avec 83,8 GF de chiffre d'affaires et 6,3 GF de résultat opérationnel.

Grâce aux acquisitions réalisées ces dernières années, Rhône-Poulenc s'est considérablement renforcé au niveau international. Présent dans 140 pays, le groupe réalise désormais plus des trois-quarts de son chiffre d'affaires hors de France, dont 23,5 % en Amérique du Nord (l'Amérique du Nord ne représentait que 3 % du chiffre d'affaires du groupe en 1986).

Moins implanté en Asie, Rhône-Poulenc y dispose néanmoins de têtes de pont solides et continue d'investir dans cette zone géographique qui connaît la croissance la plus forte du monde.

En Europe, le groupe intensifie ses efforts commerciaux dans les pays de l'Est et dans la CEI. De nouveaux bureaux commerciaux ont été ouverts et les implantations industrielles démarrent, sous forme de sociétés en partenariat, notamment dans les secteurs Santé et Agro.

Dès 1986, J.R. Fourtou a préconisé de sélectionner les activités susceptibles de figurer aux tout premiers rangs mondiaux, de renforcer la présence industrielle aux États-Unis, de désendetter et d'unifier le groupe tout en décentralisant le plus possible les décisions et la gestion au niveau des métiers et des sites.

Rhône-Poulenc s'est alors fixé un triple objectif stratégique :

- se classer, métier par métier, parmi les cinq premiers mondiaux,
- renforcer la part des sciences de la vie et des spécialités chimiques dans son portefeuille d'activités,
- accroître son implantation aux États-Unis, le premier marché du monde en chimie et en pharmacie.

Aujourd'hui, le défi a été largement relevé : grâce à une politique d'acquisitions (pour plus de 40 GF), d'investissements (58 GF de R et D), la cession de quelque 80 entreprises et participations, et grâce à une nouvelle organisation décentralisée pour favoriser la réactivité sur les marchés. Cette organisation s'est renforcée avec un comité exécutif mis en place par J.R. Fourtou, un comité d'orientation, des directions fonctionnelles et des délégués pays.

Les activités de Rhône-Poulenc s'articulent autour de trois grands axes étroitement complémentaires : les sciences de la vie (santé humaine et animale, protection des cultures), la chimie de spécialités et les grands intermédiaires organiques et minéraux.

Peu soumises aux fluctuations de la conjoncture, les sciences de la vie assurent désormais 50 % du chiffre d'affaires et 75 % du résultat opérationnel. La chimie de spécialités, qui

Jean-René Fourtou président-directeur général de Rhône-Poulenc

Né le 20 juin 1939 à Libourne (Gironde). Marié et père de 3 enfants. Jean-René Fourtou est ancien élève de l'École Polytechnique.

Jean-René Fourtou a commencé sa carrière comme ingénieur conseil en organisation chez Bossard et Michel (OBM) en 1963. Directeur général de Bossard Consultants en 1972. Il en devient président en 1977. Il développera son activité de conseil en pharmacie et chimie fine.

Il est nommé président-directeur général du groupe Rhône-Poulenc en 1986. Il a été reconduit dans ses fonctions en 1989 et en 1992.

Jean-René Fourtou est président du Mouvement Français pour la Qualité, et président de l'Association Française des Entreprises pour l'Environnement. Il est également membre du conseil d'administration de plusieurs grandes entreprises et banques, et co-fondateur d'Entreprise & Cité.

offre un fort potentiel de croissance, a été considérablement développé. Quant aux intermédiaires organiques et minéraux, base de grandes filières industrielles, les efforts ont été concentrés sur les fabrications les moins cycliques, à fort contenu technologique, ou alimentant d'autres secteurs du groupe.

Cinq grands secteurs ont été mis en place par J.R. Fourtou : les secteurs Santé, Agro, Spé-



Le comité exécutif de Rhône-Poulenc. De gauche à droite : Michel de Rosen, Jean-Marc Bruel, Jean-Pierre Tiroulet, Jean-René Fourtou, Edson Musa, Igor Landau, Philippe Demarescaux.

cialités chimiques, Fibres et polymères et Intermédiaires organiques et minéraux.

Secteur Santé

Rhône-Poulenc Rorer, l'un des dix premiers de la pharmacie mondiale, et Pasteur-Mérieux-Connaught, numéro un mondial des vaccins, poursuivent leur développement international grâce à des produits reconnus, et ceux issus de la recherche s'annoncent prometteurs.

Six domaines thérapeutiques sont privilégiés :

- les maladies cardio-vasculaires,
- les maladies infectieuses et le sida,
- les troubles du système nerveux central et la douleur,
- le cancer,
- l'asthme et les allergies,
- les troubles du métabolisme osseux.

Enfin, Rhône-Poulenc Animal Nutrition, leader mondial en méthionine et l'un des trois premiers pour la production de vitamines, explore maintenant des voies nouvelles pour l'alimentation des ruminants.

Secteur Agro

Grâce aux recherches engagées dès le début des années 80, le secteur Agro (n° 3 mondial) lancera en moyenne une nouvelle molécule par an d'ici l'an 2000. Rhône-Poulenc est aussi leader en Europe des produits d'entretien pour le jardin.

Secteur Spécialités chimiques

Le secteur a choisi de concentrer ses efforts dans deux directions prioritaires :

- la mise au point de nouveaux produits offrant à la fois des performances accrues et une bonne protection de l'environnement,
- le développement de nouvelles technologies plus compétitives.

Secteur Fibres et polymères

Rhône-Poulenc concentre son action sur trois grandes chaînes industrielles où ses positions sont déjà fortes :

- le polyamide pour fils, fibres et plastiques techniques (n° 2 mondial pour le polyamide 6.6),

- le polyester (fils, fibres et films) utilisé pour l'habillement, l'ameublement, les pneumatiques, les bandes audio et vidéo...,

- le câble acétate pour filtres à cigarette (n° 3 mondial).

Secteur Intermédiaires organiques et minéraux

Dans ce secteur, le marché et la compétition se situent au niveau mondial. Rhône-Poulenc occupe des positions de premier plan pour bon nombre de produits. Le secteur IOM est, notamment, n° 1 mondial de la régénération d'acide sulfurique, utilisé par les pétroliers comme catalyseur dans la fabrication des carburants sans plomb, le n° 2 pour la production de TDI, la matière première des mousses souples polyuréthanes.

Le secteur IOM développe de plus en plus une chimie au service de l'environnement grâce à la mise au point de produits et de procédés propres, et par l'ouverture de ses installations d'incinération à d'autres industriels.

Sécurité, hygiène et santé sur le lieu de travail dans l'industrie chimique

En 20 ans, de 1970 à 1990, alors que la production a doublé, l'industrie chimique française a réduit de moitié la fréquence des accidents dans ses usines ; elle se trouve aujourd'hui dans le peloton des secteurs d'activités professionnels les plus sûrs avec le vêtement, le commerce et le livre (figures 1 et 2).

En mai 1990, a été signé par près de 400 entreprises l'engagement de progrès, les industriels s'engageant à mettre en place une politique de sécurité, tous les niveaux hiérarchiques étant impliqués et chacun étant mis

en face de ses responsabilités. L'industrie a relevé le défi, mais des efforts sont encore à faire dans les PME et PMI pour lesquels l'UIC lancera des actions d'ici un an ou deux.

Actions de l'Union des Industries Chimiques

Trois grandes actions ont déjà été développées par l'Union des Industries Chimiques (UIC) :

- pour le personnel propre des entreprises (en 20 ans, le nombre des accidents du tra-

vail a été divisé par 3, le taux de fréquence par 2 et la gravité des accidents a été aussi divisée par 1,5),

- pour le personnel des entreprises extérieures,
- pour les clients qui utilisent les produits chimiques.

Notons que les entreprises les plus performantes ont des résultats trois fois meilleurs que la moyenne et qui sont comparables à ceux des autres sociétés européennes et américaines.

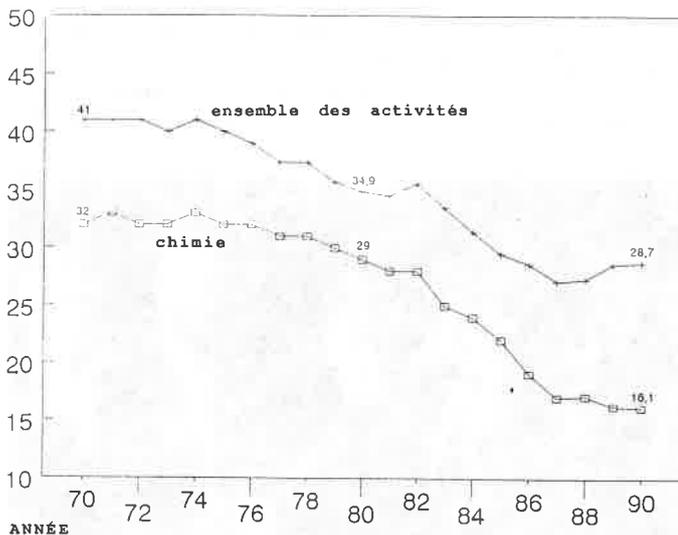


FIGURE 1. - Taux de fréquence des accidents avec arrêt (nombre d'accidents avec arrêt x 1 000 000) / nombre d'heures travaillées

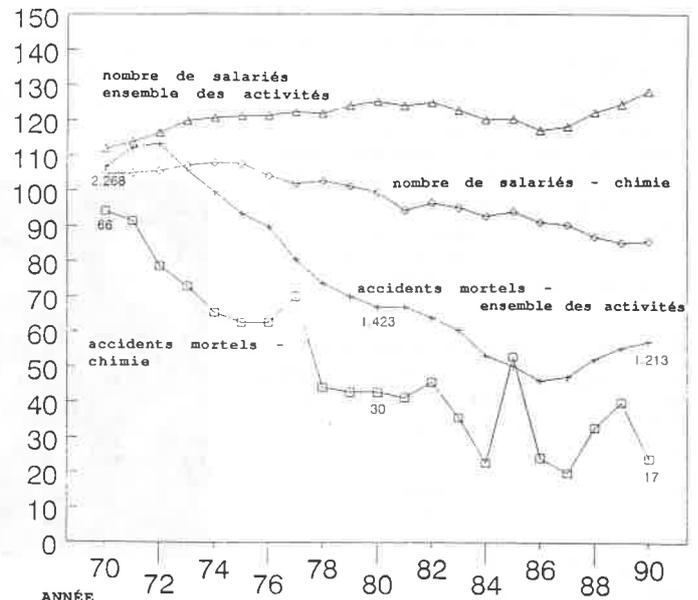


FIGURE 2. - Accidents mortels (indice annuel 100 en 1965).

Il y a 4 ou 5 ans, on a constaté une montée alarmante des accidents dans les entreprises intervenantes ; l'industrie chimique a relevé ce défi pour améliorer sans cesse les résultats en matière de santé et de sécurité sur le lieu de travail, c'est pourquoi, les actions de l'UIC concernent, d'une part, les entreprises extérieures :

- l'Union a élaboré, à l'usage de ses adhérents, une série de recommandations reprises dans le Guide pratique de sécurité pour le recours à des entreprises intervenantes dans l'industrie chimique,

- elle a suscité pour ces entreprises des formations spécifiques aux risques chimiques,

- elle a mis en œuvre le décret du 20 février 1992 relatif aux mesures de sécurité applicables aux travaux effectués dans un établissement par une entreprise extérieure, en complétant les dispositions de ce décret par un accord avec les syndicats pour la sélection des intervenants et la formation de leur personnel.

Pour les entreprises clientes, l'UIC a, en 1975, lancé des fiches de données de sécurité (avec recommandations), ce système ayant été repris au niveau européen, puis au niveau mondial par l'intermédiaire du Bureau International du Travail. L'Union a également produit : "Sachez vivre avec les produits chimiques" (diffusé à 200 000 exemplaires), le "Guide pour l'utilisateur de produits chimiques" et un guide d'études épidémiologiques en milieu professionnel.

Il existe également une collaboration étroite entre la profession et les pouvoirs publics, la CNAMTS (Caisse Nationale de l'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés) et l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité).

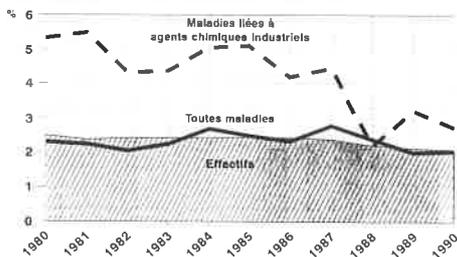


FIGURE 3. - Maladies professionnelles (% des résultats de la chimie sur les résultats de l'ensemble des activités).

Un exemple : Exxon Chemical

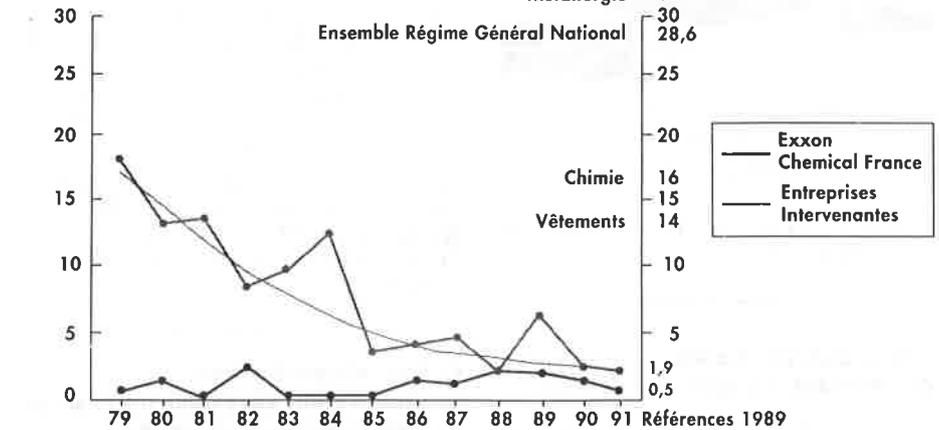
Dans le domaine de la sécurité, Exxon Chemical France a obtenu des résultats remarquables. La société n'a pas attendu la signature de l'Engagement des progrès (un des premiers signataires en mai 1990) pour se pencher sur ce point. En effet, depuis quelques années, elle s'est dotée d'une politique de sécurité et de la santé qui a donné des résultats concluants. Déjà, la diminution du niveau des émissions de 50 % sur cinq ans, décidé en 1989, est en voie de réalisation.

La politique suivie en sécurité s'applique à la société même, mais aussi aux entreprises

intervenantes. Elle s'articule autour de cinq points :

- préserver la sécurité des personnes et des biens,
- incorporer la prévention dès l'appel d'offre,
- apprécier les entreprises intervenantes sur leur capacité à travailler en sécurité,
- responsabiliser les entreprises intervenantes en matière de formation de leur personnel,
- faire appliquer strictement les règles et les procédures. Les résultats sont concluants comme le montre la figure 4.

Taux de fréquence



Taux fréquence : nb. d'accidents ramenés à 1 million d'heures travaillées

FIGURE 4. - Accidents avec arrêt chez Exxon Chemical.

Citons, par exemple, le chantier de Notre-Dame-de-Gravenchon de construction de deux usines de matières plastiques (polyéthylène et polypropylène) (4^e chantier de France) : durée du chantier deux ans (1990-1991), 50 entreprises majeures, avec des pics de 1 300 personnes, y ont travaillé. C'est le plus faible taux de fréquence des travaux du groupe : seulement trois accidents avec arrêt (taux de fréquence 1) pour un taux de fréquence de soixante-dix pour les travaux publics.

En 1989, Exxon a lancé au niveau mondial les "Safety management practices", d'une approche assez semblable à celle des certificats de qualité, ces recommandations écrites ont été codifiées pour le personnel.

Lors de la "rencontre des médias et de la chimie" du 9 octobre dernier, organisée par la Société de Chimie Industrielle, le président-directeur général d'Exxon Chemical France (anciennement Esso Chimie), Jean-Pierre L'Hermitte, a fait état des réalisations entreprises et des résultats obtenus, mais il a rappelé que l'industrie chimique restera dangereuse avec toujours des rejets, donc il est nécessaire de faire en sorte que ceux-ci soient minimales, ce qu'Exxon réussit parfaitement.

L'engagement de progrès en Rhône-Alpes

Les industriels de la chimie Rhône-Alpes ont lancé, en mars 1992, l'Engagement de progrès Rhône-Alpes. Il s'inscrit dans le cadre de l'Engagement de progrès national, mais au plan régional.

Dans cette région, certains thèmes principaux ont été particulièrement mis en avant : les fumées, les odeurs et l'aspect esthétique. Des améliorations concrètes sur les sites de production devraient être apportées collectivement sur cinq ans. Des actions ont déjà été réalisées dans le cadre de l'Engagement de progrès pour environ 18 MF, d'autres sont en cours.

Parallèlement, pour mesurer l'évolution de la perception des nuisances auprès des personnes qui résident à proximité des sites, la Mai-

son de la Chimie Rhône-Alpes a mis en place un indicateur de progrès collectif. Les zones d'interrogations portent sur l'étude de sites pour les odeurs, les fumées et l'esthétique. Les personnes interrogées sont des volontaires, choisis au hasard sur la liste des abonnés au téléphone, résidant à proximité des sites chimiques et répondant à certains critères.

La mise en place de cet outil de référence et de mesure, baptisé Indicateur de progrès collectif, est une des premières actions réalisées dans le cadre de cet engagement collectif.

BCRD 1993 : + 5,25 %

Le projet de budget civil de recherche et développement (BCRD) a été présenté, en octobre, à la presse par Hubert Curien. Il progresse de 5,25 % en moyens d'engagement et atteint 53,7 GF en 1993 (contre 51 GF en 1992). Dans un contexte budgétaire marqué par la volonté du gouvernement de maîtriser la progression des dépenses publiques, ces évolutions sont du même ordre que la croissance du PIB et confirment la priorité donnée depuis 1988 à la recherche.

Rhône-Poulenc avant la privatisation partielle

Le 29 octobre dernier, le ministère de l'Économie et des Finances a annoncé l'intention

de céder une partie de la participation de l'État dans le capital du groupe Rhône-Poulenc. Environ 10,6 % du capital devraient être cédés par les pouvoirs publics, l'État restant majoritaire.

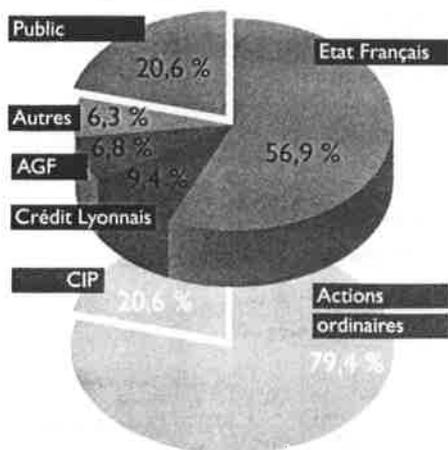


FIGURE 5. - Le groupe-Poulenc avant la privatisation partielle.

Faible taux de réussite des étudiants français à la licence

En France, l'OCDE vient de publier "Regards sur l'éducation". Les indicateurs publiés par l'OCDE montrent que la réussite à l'Université, exprimée par le taux de survie dans l'enseignement supérieur, s'élève à 55,3 %, un mauvais résultat comparé aux résultats des 24 autres pays faisant partie de l'OCDE, l'Organisation de Coopération et de Développement Économique.

Pour la France, le diplôme pris en considération pour cet indicateur est la licence obtenue en trois ans en 1988. Il est bien évident que, aujourd'hui, les résultats seraient légèrement différents, mais ils donnent cependant une bonne indication de la situation, situation qui est valable pour l'Université mais qui ne peut pas être étendue aux grandes écoles.

Le taux de survie dans l'enseignement supérieur est défini par l'OCDE comme étant la proportion d'une génération qui, inscrite *n* années auparavant dans l'enseignement supérieur, obtient un diplôme d'un type universitaire en 1988 dans les établissements publics et privés.

TABLEAU. - Taux de survie de quelques pays membres de l'OCDE (source OCDE, 1988).

Pays	Diplôme	%
Suède	Undergraduate Bachelor	109,3
Royaume-Uni	Bachelor	93,8
Japon	Gakushi	88,5
Pays-Bas	Doctoraal examen	87,2
Allemagne	Staats-Diplomprüfung	82,7
Belgique	Licence	61,2
France	Licence	55,3
Italie	Laurea	31,3

Cependant, le nombre de jeunes Français, qui obtiennent leur diplôme à la fin de leurs études secondaires, était déjà élevé en 1988. Pour une moyenne de 76,9 % pour les pays membres de l'OCDE, la France obtient un taux de réussite de 84,4 % en proportion de la population d'âge correspondant (source OCDE).

Notons également que les Français ont un taux d'obtention d'un diplôme de type universitaire par rapport à la population d'âge correspondant (établissements publics et privés et toujours pour l'année 1988) de 12,1 % pour la licence.

Ces indicateurs de l'OCDE sur l'éducation ont été réunis par le Centre pour la Recherche et l'Innovation dans l'Enseignement. Il concernent aussi bien le contexte démographique, économique et social, les coûts, ressources et processus scolaires que les résultats de l'enseignement.

"Regards sur l'éducation. Les indicateurs de l'OCDE" est illustré par 35 tableaux et 42 graphiques. Librairie de l'OCDE, 33, rue Octave Feuillet, 75016 Paris. Tél. : (1) 45.24.81.67.

Le Prix Rhône-Poulenc de l'innovation 1992 pour un procédé de lutte contre les salmonelles et pour un nouveau concept de la détergence

Lors des 15^e Journées scientifiques de Rhône-Poulenc qui se sont tenues à l'École Normale Supérieure de Lyon les 25-27 novembre 1992, Jean-Marc Bruel, vice-président et représentant le président Jean-René Fourtou, et Philippe Desmarescaux, directeur général, et en présence de Claude Hélène (directeur scientifique du groupe) et de Jacques Villermaux, président du conseil technologique, ont remis le Prix Rhône-Poulenc de l'innovation, prix décerné tous les ans depuis 1984, à deux équipes à l'origine d'une innovation répondant à une demande du marché et donnant une réponse rapide à des problèmes de santé et d'environnement. Il s'agit de la mise au point d'un produit, un nouveau cogranulé carbonate-silicate de sodium pour la détergence, et du procédé AvGard TSP pour le traitement contre les salmonelles et autres bactéries existant dans les volailles, les viandes (de boeuf, par exemple) et les poissons.

Rhône-Poulenc joue la détergence de demain avec le cogranulé carbonate-silicate de sodium, un "builder", composant majeur d'une nouvelle génération de lessive, qui se présente sous la forme d'un granulé blanc améliorant les performances de lavage. C'est un produit soluble, au contraire des zéolithes qui génèrent des boues dans les stations d'épuration ; c'est aussi un matériau minéral, n'augmentant donc pas la demande biologique et chimique en oxygène (DBO et DCO). C'est également un adjuvant actif qui facilite l'élimination du calcium et du magnésium et qui empêche le phénomène de redéposition des salissures tout en respectant l'environnement. Mis au point par une équipe d'IOM

(le secteur Intermédiaires organiques et minéraux de Rhône-Poulenc) appartenant au centre de recherches d'Aubervilliers, le produit est déjà sur le marché, associé ou non à des zéolithes. RP pense avoir un marché potentiel de l'ordre de plusieurs millions de tonnes.

Le procédé AvGard TSP, mis au point par deux équipes américaines du secteur Spécialités chimiques de Rhône-Poulenc Inc. (Cranbury, NJ, et Washington, PA), est l'autre prix de l'innovation 1992. Il permet d'éliminer les salmonelles par un simple trempage des volailles dans le TSP, un phosphate alimentaire trisodique, cette opération étant sans incidence sur le goût ou sur la texture de la volaille. Le seul autre procédé existant est l'irradiation, mais cette dernière n'évite par une recontamination ultérieure. L'utilisation du TSP a été autorisée par le ministère américain de l'agriculture (USDA) et par la FDA (Food and Drug Administration) américaine. Les demandes d'autorisation sont en cours pour les pays européens. Le marché potentiel est important quand on sait que 30 millions de tonnes de volailles ont été consommées en 1991.

Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie

Ce Grand Prix, d'un montant de 150 000 FF pour 1994, 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.

Les candidatures doivent être obligatoirement présentées par une société savante ou par un organisme scientifique national ou international. Elles devront parvenir au secrétariat du Grand Prix avant le 15 mai 1993.

Secrétariat du Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75341 Paris Cedex 07. Tél. : (1) 47.05.10.73.

Industrie de procédés : concours de la meilleure réalisation IA

Organisé par le groupe mixte "Informatique et procédés" (IEP) et patronné par le GFP (Groupe Français de Génie des Procédés) et la SCI (Société de Chimie Industrielle), ce concours de la meilleure réalisation industrielle de systèmes IA (intelligence artificielle) appliquée à une industrie des procédés est doté d'un prix de 20 000 FF. Le prix sera remis lors du 4^e Congrès français de génie des procédés (Grenoble, 21-23 septembre 1993).

Les candidatures doivent être adressées, pour le 15 mars, à M. le président du jury, Concours intelligence artificielle, Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 45.55.69.46.

Le 9^e Symposium franco-japonais de chimie fine et thérapeutique

Environ 100 Japonais et 30 Français (dont 50 % de chercheurs industriels) ont participé à ce symposium de très haut niveau scientifique qui s'est tenu du 18 au 21 mai 1992 à Sapporo (Japon).

Les exposés ont traité de problèmes fondamentaux de chimie (nouvelles méthodes de synthèse, synthèse asymétrique, modèles de métalloenzymes), de biochimie ou de pharmacologie (communication cellulaire, produits naturels biologiquement actifs, enzymes d'intérêt pharmacologique, vaccins synthétiques, polymères artificiels à but thérapeutique). Des résultats récents obtenus en recherche industrielle sur plusieurs familles de drogues (antibiotiques, anti-inflammatoires, immunosuppresseurs, antagonistes du calcium, hypocholestérolémiants, anxiolytiques...) ont été également présentés.

De nombreux posters ont été discutés, couvrant eux aussi le vaste domaine de la pharmacochimie qui va de la découverte de nouvelles méthodes de synthèse et des recherches biochimiques de base au développement de molécules actives.

Le prochain symposium aura lieu près de Strasbourg, du 13 au 16 septembre 1993.

Searle renforce son implantation en France

En 1993, Searle, la filiale du groupe chimique américain Monsanto, mettra en service son unité de production à vocation européenne d'Évreux, unité qui s'inscrit dans un plan de développement d'une durée de cinq ans et représente un investissement de 250 MF.

Le marché européen de Searle (spécialités pharmaceutiques et produits grand public : Canderel) représente un tiers de son chiffre d'affaires mondial, soit plus de 3 GF. Le chiffre d'affaires réalisé par Searle en France s'élève à 900 MF.

La production d'Évreux sera exportée à 35 % en 1993 et l'objectif est d'atteindre les 50 % en 1995. Searle France prévoit le lancement de quatre nouveaux produits au cours des deux prochaines années : un anti-inflammatoire non stéroïdien, un antibiotique urinaire de la famille des fluoroquinolones, un anti-arythmique et un nouveau dérivé des spironolactones indiqué dans le traitement de l'insuffisance cardiaque.

Les centres de recherche et de développement de Searle se trouvent aux États-Unis, au Japon, en Belgique et en Inde. La société possède 15 sites de production dont les plus importants sont basés aux États-Unis, à Puerto Rico, au Royaume-Uni et en France.

Monsanto parachève son développement en France avec, en 1993, la mise en service de l'usine d'aspartame de sa filiale NutraSweet à Gravelines. L'opération se réalise dans le cadre d'une joint venture avec le Japonais Ajinomoto.

Créée en 1985, NutraSweet est spécialisée dans les produits alimentaires diététiques, en particulier l'aspartame, un édulcorant utilisé dans le Canderel de Searle. La firme a choisi Paris pour son siège européen et Gravelines pour y implanter son unité de production.

Nouvelles brèves

- Rhône-Poulenc crée en Allemagne un nouveau centre de développement pour les plastique techniques. L'activité de ce secteur - 1,2 GF de chiffre d'affaires en 1991, dont 50 % réalisés hors de France - constitue un des maillons de la chaîne polyamide 66, domaine dans lequel Rhône-Poulenc est le deuxième producteur mondial. Le centre sera situé à Freiburg sur le site de Rhodia AG de RP.
- Procatalse, filiale française commune de Rhône-Poulenc et d'Isis, elle-même filiale de l'Institut Français du Pétrole, vient de signer avec la société américaine Engelhard un accord de coopération mondiale dans le domaine des catalyseurs utilisés par l'indus-

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CNRSFormation

au service de l'Entreprise

Spectrométrie de masse en chimie et biologie
du 10 au 14 mai 1993 à ORSAY (91)

Formation de la Personne Compétente à la radioprotection - Option IIB : sources non-scellées
du 10 au 14 mai et du 26 au 27 mai 1993 à ORSAY (91)

Microscopie analytique
du 24 au 26 mai 1993 à PARIS (75)

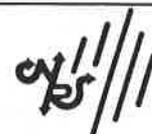
Spectrométrie d'absorption atomique : initiation
du 24 au 28 mai 1993 à BONDY (93)

RMN et ses applications : initiation
du 24 au 28 mai 1993 à NANTES (44)

Catalogue, programmes et inscriptions :

CNRSFormation

1 place Aristide Briand - 92195 MEUDON Cédex
Tél. : (33-1) 45 07 56 72 - Fax : (33-1) 45 07 59 00



trie pétrolière dans le secteur des procédés de traitement sous hydrogène.

Les deux partenaires ont pour objectif de mettre en commun, dans ce domaine, leurs gammes de produits très complémentaires et de développer, au plan mondial, leur coopération en matière de marketing, de commercialisation et de services.

- Elf Atochem et Rhône-Poulenc annoncent leur projet de s'associer dans le domaine de la production de films complexes principalement destinés à l'emballage alimentaire en regroupant dans Soplaril, filiale d'Elf Atochem, les activités de Fanocel, du groupe Rhône-Poulenc.

- BASF Corporation, filiale américaine de BASF, va renforcer l'unité de compoundage de plastiques techniques de son site de Wyandotte, dans le Michigan. Cet investissement de 18,2 millions de dollars permettra de tripler les capacités de l'usine d'ici à 1994.

- Dow Europe va démarrer l'exploitation d'une nouvelle unité ultramoderne de production de MDI (méthylène diphényldiisocyanate) sur son site de Stade (Allemagne) au 4^e trimestre 1992. L'usine aura une capacité initiale de 65 000 tonnes de MDI par an.

- Elf Atochem annonce que l'alliance envisagée dans le domaine du verre acrylique (polyméthacrylate de méthyle - PMMA -) avec la société américaine Rohm and Haas vient d'être créée et est opérationnelle, en date du 1^{er} octobre 1992.

- Du Pont de Nemours célèbre le vingtième anniversaire du Kevlar, la fibre para-aramide à haute ténacité. Découvert en 1965, il a été fabriqué pour la première fois en 1972 à Richmond (Virginie). Actuellement, plus de 100 000 t ont été utilisés dans le monde.

Les archives de l'Académie des sciences changent de locaux

Le 4 novembre 1992, MM. Paul Germain et François Gros, secrétaires perpétuels de l'Académie des sciences, ont inauguré officiellement les nouveaux locaux des archives de l'Académie des sciences, situés dans l'aile Le Vau de l'Institut de France.

En 1990, l'Académie des sciences a mis en chantier un ambitieux programme de rénovation de ses locaux et il fut alors décidé de regrouper, sur une superficie de près de 500 m², la salle de consultation, les bureaux du personnel et les collections de documents. Les lecteurs peuvent consulter directement les principales publications imprimées et pourront prochainement accéder à une base de données informatisée en cours de constitution.

L'Académie des sciences conserve des collections prestigieuses qui remontent souvent à sa création, en 1666 : registres de procès-verbaux des séances, mémoires, rapports, lettres, manuscrits de toute sorte, dossiers bio-

graphiques concernant tous ses membres depuis ses origines, prix, dépôts cachetés, fonds d'archives personnelles de savants illustres tels que Lavoisier, Ampère, Dumas, de Broglie, Réaumur ou Roberval.

Les Archives de l'Académie des sciences sont ouvertes aux chercheurs, sur autorisation des secrétaires perpétuels, du lundi au vendredi, de 9 h 30 à 15 h 30 sans interruption.

La saga des verres spéciaux

"Le tour de Schott en 17 histoires" est une brochure de Schott qui nous invite à visiter l'univers des verres spéciaux. Ces petites histoires sont inspirées de faits réels extraits du monde des verres spéciaux et sont présentées sous forme d'anecdotes, du reportage à l'enquête policière en passant par le pastiche littéraire.

Schott France, 8, rue Fournier, 92110 Clichy. Tél. : (1) 40.87.39.00.

Le catalogue Bioblock Scientific 1993

Depuis 20 ans dans la distribution de matériel scientifique et de laboratoire et leader français de la vente assistée par catalogue pour ce secteur, Bioblock Scientific vient de sortir son catalogue pour l'année 1993. Avec 30 % de pages réécrites, il détaille 18 200 articles en 1 350 pages. Parmi les nouveautés : un agitateur magnétique chauffant, une pompe péristaltique à moteur pilotable, une génération de cryostat à vase d'expansion, une nouvelle méthode d'archivage pour les utilisateurs de microscopes, un doseur unique de vitamine C...

Bioblock Scientific, BP 11, 67403 Illkirch Cedex.

Un guide pour la préparation des échantillons métallographiques

Metalog Guide est un ouvrage de référence pour la préparation des échantillons métalliques ou de matériaux nouveaux en vue de leur examen au microscope. Il est distribué gratuitement par Struers.

Struers SA, ZI du Parc, BP 114, 93130 Noisy-le-Sec. Tél. : (1) 48.43.83.54.

Appareils et produits

- D'une utilisation très facile, conçu pour une productivité élevée, le système 2000R de Perkin-Elmer est un spectromètre FT-Raman ayant également la possibilité de travailler en IR.

- Merck-Clévenot vient de sortir un nouveau test enzymatique pour la détection des pesticides, test basé sur le principe de l'inhibition de la cholinestérase. Sensibilité jusqu'à 2 µg/l

pour une lecture sans préparation et jusqu'à < 0,1 µg/l après préconcentration.

- La société Flygt, société dont le siège est en Suède, présente une deuxième génération d'agitateurs, l'agitateur 4 600 qui permet de réaliser les cuves et les équipements selon la nécessité des procédés, puis d'installer l'appareil submersible exactement là où il est le plus efficace. C'est un agitateur à moteur multi-pôles, à entraînement direct, à double étanchéité intégrale et à effet de jet.

La formation continue à l'ESCIL

- Principaux types de réactions en chimie organique : 7, 14, 28 janvier 1993 ; 4, 11, 18 février 1993 ; 11, 18, 25 mars 1993.

- Principes fondamentaux de la chimie organique : 10, 18 mars 1993 ; 1, 8, 15 avril 1993 ; 6, 13, 27 mai 1993.

- Méthodologie de la synthèse organique : 7, 14, 21, 28 janvier 1993 ; 4, 11, 18 février 1993 ; 11, 18 mars 1993.

- Détermination des structures des composés organiques à l'aide de la RMN : 18-21 janvier 1993 ; 10-13 mai 1993.

- Détermination des structures des composés organiques à l'aide des techniques spectrographiques : 7-8 avril 1993 ; 1-2 juin 1993.

- Détermination des structures des composés organiques à l'aide de la spectrographie de masse : 1-2 juin 1993.

- Détermination des structures des composés organiques à l'aide de la spectrographie infrarouge : 7-8 avril 1993.

- Electrochimie appliquée à la synthèse : 1-4 juin 1993.

- Recherche de l'information scientifique et technique : 11 mars 1993.

Renseignements : B. Viannay. Tél. : 72.44.84.59.

Formation continue dans la transformation des plastiques

Ces sessions sont organisées au CESAM, Faculté des sciences et techniques de Saint-Étienne :

- Rhéologie des polymères fondus, les 1-4 juin 1993.

- Application à l'extrusion, les 15-18 juin 1993.

Renseignements : CESAM, Faculté des sciences, 23, rue du Dr Paul Michelon, 42100 Saint-Étienne. Tél. : 77.42.15.01.

E.N.S.I.C.

1, rue Grandville - B.P. 451
54001 NANCY Cedex
Tél. : 83.17.50.00
Télécopieur : 83.35.08.11
Telex : 869 000 W 23645 ENSICNCY



L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

1er Pôle Français en
Génie des Procédés

UNE ECOLE DYNAMIQUE DE FORMATION D'INGENIEURS

- Recrutement ENSI "M" et Chimie Centre P', P.
- Admission sur titre
- Une formation d'Ingénieurs de haut niveau, spécialisés en Génie Chimique et Génie des Procédés et possédant de solides compétences en Chimie et Chimie-Physique.

UNE EXCELLENTE IMAGE DANS L'INDUSTRIE

- Des débouchés nombreux et de haut niveau : 180 000 - 200 000 F/an
- Des débouchés très diversifiés :
Recherche - Développement - Production -
Bureau d'études dans de nombreuses branches dont principalement :
Chimie - Energie (Pétrole, Gaz, Nucléaire) -
Pharmacie - Alimentaire - Ingénierie - Métallurgie.

UNE RECHERCHE SCIENTIFIQUE ACTIVE

- 250 chercheurs.
- 3 unités de recherche associées au CNRS.
- 1 unité propre CNRS.
- 1 chaire industrielle de Génie Chimique des Milieux Complexes (GEMICO).

UNE FORMATION A LA RECHERCHE

- DEA - Génie des Procédés.
- Doctorat de l'I.N.P.L. en Génie des Procédés
- Réseau FIRTECH "Ingénierie et Procédés" entre NANCY, TOULOUSE et COMPIEGNE.

UNE SOLIDE EXPERIENCE EN FORMATION CONTINUE (depuis 25 ans)

- 500 Ingénieurs européens recyclés chaque année.

UNE LARGE OUVERTURE SUR L'ETRANGER

- Stages à l'étranger, cursus de 3ème année et études ultérieures aux U.S.A., Japon, R.F.A., G.B.,...
- (40 % des élèves passent au moins 4 mois à l'étranger).

Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy

Nominations

- *Édouard Brézin, président du Conseil d'administration du CNRS*

Édouard Brézin, professeur à l'université de Paris VI et à l'École Polytechnique, est nommé président du Conseil d'administration du Centre National de la Recherche Scientifique sur proposition du ministre de la Recherche et de l'Espace, par décret en Conseil des ministres du 4 novembre. Il succède à René Pellat nommé président du Conseil d'administration du Centre National d'Études Spatiales (CNES).

- *François Lagrange, président de l'IFP*

M. François Lagrange, directeur du Crédit national depuis 1985, a été nommé à la présidence de l'Institut Français du Pétrole, en remplacement de M. Jean Méo, atteint en avril dernier par la limite d'âge.

Ancien élève de l'École Nationale d'Administration, François Lagrange s'est occupé, en particulier, des questions énergétiques lors d'un passage au Commissariat général du Plan en 1978. En 1984, il devient conseiller auprès de M. Laurent Fabius à Matignon, avant d'être nommé, un an plus tard, à la direction du Crédit National.

LIVRES

Patai's 1992 Guide to the Chemistry of Functional Groups

S. Patai

J. Wiley & Sons, 1992

Après la parution de 73 volumes traitant de 50 titres différents, la collection "Chemistry of Functional Groups" dirigée par S. Patai vient de s'enrichir d'un guide détaillé.

Une première partie, courte, présente les titres et contenus des différents volumes parus jusqu'à maintenant (1964 - 1991). La deuxième partie qui constitue l'essentiel de l'ouvrage, comporte le résumé, chapitre par chapitre, de tous les sujets traités dans la collection.

Deux index, par auteur et par matière, viennent compléter ce livre.

Comme son nom l'indique, ce guide facilitera sûrement l'utilisation de la prestigieuse collection de Patai. Il aidera le lecteur à s'orienter vers tel ou tel volume de la série et à cerner un sujet qui peut être traité dans des volumes différents.

Ce livre est recommandé particulièrement à ceux qui disposent de la collection complète.

I. Hanna

Matériau carbone - Des céramiques noires aux fibres de carbone

André Legendre

Eyrolles, 1992

Cet ouvrage de 200 pages décrit les principales variétés du matériau carbone ainsi que leurs modes de préparation, leurs propriétés et leurs utilisations.

Après avoir rappelé l'existence des deux formes cristallines du carbone (diamant et graphite), ainsi que le comportement anisotrope et réfractaire du graphite, l'auteur donne une description générale (chapitre 3, 10 pages) des processus de carbonisation et de graphitisation.

Le chapitre 4 (75 pages) intitulé "Céramiques noires" donne un aperçu de la chronologie du développement des matériaux depuis les électrodes utilisées dans les piles Volta au milieu du XIX^e siècle jusqu'à ceux utilisés aujourd'hui dans les industries de l'électronique, aéronautiques et spatiales. L'auteur en décrit la fabrication, les principales proprié-

tés et utilisations comme matériaux réfractaires et conducteurs, matériaux pour le génie atomique.

Sous le nom de "Néo-céramiques" (chapitre 5 - 13 pages), l'auteur classe des matériaux obtenus par pyrolyse d'hydrocarbures gazeux ou de polymères, sans passage par l'état : pyrocarbone, pyrographite, carbone vitreux, liquide, composites carbone-carbone.

Les procédés de fabrication et les propriétés des fibres de carbone (ex. polyacrylonitrile, ex. brai et ex. mésophase) ainsi que leur utilisation dans les composites sont décrits dans un chapitre de 43 pages.

L'auteur décrit brièvement le graphite souple et ses utilisations.

Il conclut par quelques chiffres relatifs à la production industrielle et par les perspectives d'amélioration des matériaux actuels et de développement de matériaux nouveaux. Un index alphabétique facilite l'utilisation de l'ouvrage dont on peut regretter l'absence d'un chapitre sur l'industrie des noirs de carbone dont le chiffre d'affaires mondial annuel est de 20 milliards de francs.

Cet ouvrage, fort bien écrit et bien structuré, est essentiellement destiné aux non-spécialistes. Cependant, nul ne pouvant être spécialiste de l'ensemble des domaines relatifs au carbone, sa lecture peut être recommandée à tous ceux qui ont un intérêt à l'étude ou à l'utilisation des carbones.

J. Lahaye

Dictionnaire de sigles (domaines économiques et sociaux)

Réalisé par le Conseil Économique et Social avec le concours du CNRS et de l'INaLF
La Maison du Dictionnaire, 1991

Cet éditeur complète la liste de ses dictionnaires avec ce dernier ouvrage consacré aux domaines économiques et sociaux. Il paraît après le Dictionnaire des abréviations scientifiques et techniques, le Dictionnaire des sigles nationaux et internationaux, le Dictionnaire des abréviations courantes de la langue française, le Dictionnaire des sigles scientifiques, techniques et économiques et le Dictionnaire des sigles médicaux.

Dans cet ouvrage, plus de 30 000 sigles sont recensés, explicités, avec pour la plupart l'adresse de la société, de l'association, de l'organisation, du comité, de la fédération, de l'Institut, du syndicat, du groupement, etc. Chaque sigle est également accompagné de son ou de ses domaines d'emploi.

Cold Fusion : The Scientific Fiasco of the Century

J.R. Huizenga

University of Rochester Press, 1992

La fusion froide revient. Deux signes, contradictoires et fortuits font revivre un épisode récent d'un événement scientifique qui fut un cauchemar pour les uns, une farce pour les autres, un espoir fou pour ceux qui restent. Un nouveau livre vient de paraître violemment critique de ce que l'auteur considère comme le "fiasco scientifique du siècle" ; en même temps, la 3^e Réunion annuelle sur la fusion froide s'est tenue à Nagoya, au Japon, du 20 au 25 octobre 1992. Où va-t-on ? Un peu d'histoire d'abord.

On se souvient que le 23 mars 1989, deux électrochimistes, M. Fleischman et B.S. Pons annonçaient, au cours d'une conférence de presse organisée par l'université de l'Utah aux États-Unis, qu'ils avaient obtenu, au cours d'une électrolyse de l'eau lourde à la température ambiante, la fusion des atomes de deutérium dans des électrodes de palladium. La réaction, parfaitement connue, conduit essentiellement à la formation d'hélium ³He, ⁴He et de tritium avec production de neutrons, rayons γ et de protons et dégagement d'énergie considérable (4 watts récupérés par watt fourni) ; d'où l'intérêt industriel et fondamental fantastique de cette découverte si la réaction était produite à froid car, à chaud (des centaines de millions de degrés), seul l'intérêt fondamental demeure.

On se souvient peut-être des polémiques furieuses et des expériences répétées qui suivirent l'annonce de Fleischman et Pons. Très rapidement les expériences de comptage de tritium et de neutrons originelles furent mises en cause y compris par les avocats de la fusion froide lesquels ne remettaient pas en cause pour autant le fondement du phénomène. La non-reproductibilité des résultats positifs entraîna rapidement des désillusions sans arrêter complètement les recherches qui se sont poursuivies, de fait, jusqu'aujourd'hui. Le livre d'un physicien américain, Frank Close, relate en 1991, de manière vivante et documentée, l'ensemble de la controverse [2]. Cet ouvrage a été analysé en son temps ici-même [3].

On pouvait donc se poser la question de la nécessité de cette nouvelle publication sur cet épisode si récent de la vie scientifique. Mais, dès les titres, on sait que les enjeux des deux livres sont différents. Celui de F. Close pouvait se traduire (en conservant le sens et

perdant sur le double sens) : "qui s'y frotte s'y pique : la course à la fusion froide". Le sous-titre était ambigu pour un "non-croyant" et le titre clairement ironique. Celui de J.R. Huizenga, comme on l'a vu, n'est pas du même tonneau. On est 700 articles parus et 50 à 100 millions de dollars dépensés plus loin.

J.R. Huizenga a été le co-président de la commission qui conseilla le département de l'Énergie des États-Unis sur la fusion froide. C'est un physicien et chimiste réputé. S'il ne croit pas aux résultats de Fleischman et Pons, il les dissocie nettement des expériences de catalyse par muons du physicien S. Jones (université de Brigham Young). Il a interrogé (avec les 22 membres de sa commission) les scientifiques qui ont travaillé et publié sur ce sujet en tant que personnage officiel et non comme simple collègue (l'épisode des deux frères montant un calorimètre dans la cave de la maison de l'un d'entre eux et présentant leurs résultats (négatifs) à la première conférence annuelle sur la fusion froide est étonnant). Il demande des preuves, sinon des comptes. Tous les résultats positifs sont systématiquement réfutés. Si les expérimentateurs sont d'abord tançés, les théoriciens ne perdent rien pour attendre.

A lire J.R. Huizenga, ces gens-là ne connaissent pas leur physique élémentaire. Il soupçonne des fraudés ; donne les noms. C'est un accusateur public. "La fusion froide, en tant que source d'énergie, entrera sûrement dans l'histoire comme une absurdité colossale du progrès scientifique" (p. 206). Il rappelle le mot d'Edward Teller (p. 157) invoquant une particule nouvelle pour expliquer les résultats de Fleischman et Pons : le Meshugatron (meshuga = fou, en hébreu). Le rapport de la Commission (critique évidemment) présidée par l'auteur de ce livre, remis officiellement en novembre 1989, n'arrête pas les polémiques. Sa question fondamentale (page 212) : "Comment est-il possible que des personnes différentes examinant les mêmes résultats expérimentaux puissent parvenir à des conclusions opposées", demeure sans réponse. Aussi, le lecteur quelque peu déçu comprend qu'il devra conclure pour lui-même à partir de sa propre pratique scientifique des conditions d'occurrence de fiascos (séculaires ou hebdomadaires).

En juin 1991, J.R. Huizenga prédisait que des résultats en faveur de la fusion froide seraient encore publiés pendant quelque temps (p. 209). La prédiction est exacte, ainsi qu'en témoigne la réunion d'octobre 1992 au Japon. Matériaux et conditions expérimentales nouvelles sont testés. Des résultats positifs sont effectivement annoncés même si les ordres de grandeurs des énergies obtenues ne sont plus celles publiées il y a encore deux ans ; la presse s'en fait l'écho [4].

J.R. Huizenga propose, à la fin de son livre, un code de bonne conduite scientifique : juste et un peu naïf. Il fustige la "science pathologique" celle, selon Langmuir, "des choses qui ne sont pas". Il rappelle l'affaire du rayon N en 1903, celle de l'eau polymé-

sée des années 1960 et de la "Mémoire de l'eau" dans années 1980 pour fustiger les croyants de l'épisode actuel. Cette partie du livre est moins convaincante : certaines brebis étaient égarées pour F. Close, elles sont galeuses pour J.R. Huizenga, mais, pour tous deux, la science se porte bien. C'est un peu rapide mais il fallait faire une fin.

A comparer les deux versions de l'historique de la fusion froide, on peut préférer celui de J.R. Huizenga pour sa documentation et la précision de ses réfutations et celui de F. Close pour son flegme et ses apports anecdotiques (on peut s'étonner d'ailleurs que l'ouvrage de F. Close ne soit cité qu'incidemment par son collègue). Les deux livres sont à lire, à méditer, à conserver pour le prochain fiasco dont on peut espérer repousser l'avènement jusqu'au siècle prochain. Et quant à ceux qui penseront qu'une polémique aussi rude que celle évoquée dans ces ouvrages est improbable en France, on peut rappeler que les vents d'Ouest ici sont dominants.

[1] J.R. Huizenga, *Cold Fusion : the Scientific Fiasco of the Century*, University of Rochester Press, 259 pages (1992).

[2] F. Close, *Too Hot to Handle : the Race for Cold Fusion*, Princeton Press, 376 pages (1991).

[3] *L'Actualité Chimique*, n° 5, septembre-octobre 1991.

[4] par exemple : *Libération*, 23 octobre 1992.

C. Treiner

Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes

F. Rouessac

avec la collaboration de A. Rouessac

Masson, 1992

"...il était bien difficile jusqu'ici de pouvoir miser sur un livre d'introduction générale en chimie analytique. Le "R", le Rouessac, va pouvoir combler cette lacune". C'est ainsi que Guy Ourisson, dans la préface recommande aux étudiants cet ouvrage sur l'analyse chimique de la collection Enseignement de la chimie chez Masson,.

Ce cours présente les méthodes d'analyse chimiques rencontrées dans des secteurs aussi variés que l'industrie chimique, l'agro-alimentaire, l'environnement, la pollution et le médical. Il traite des procédés actuels les plus utilisés en analyse chimique, quantitative et structurale.

S'adressant aussi bien aux élèves de classes de techniciens supérieurs et étudiants des premiers cycles universitaires (DUT, DEUG, DEUST), de pharmacie qu'aux agents de maîtrise de l'industrie, ce manuel est abondamment illustré. "Un livre réussi, réussi aussi par le soin qu'il met à ses explications", nous ne pouvons que le recommander,

même à tous ceux qui veulent mettre à jour leurs connaissances de base.

CHEMISTRY & INDUSTRY

The SOCIETY OF CHEMICAL INDUSTRY (London) offers its international science and business magazine to members of the SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE at a low personal subscription price.

Chemistry & Industry covers all of the application areas of chemistry, along with related environmental, economic and political topics. News, reviews, highlights of current research and patent literature, original scientific communications, and opinion articles are featured.

**PUBLISHED TWICE
EVERY MONTH**

For a free trial copy of the magazine, and further information, send your name and address to:

**Chemistry & Industry
Personal Subscriptions
14/15 Belgrave Square
London SW1X 8PS UK
TELEFAX 19 44 71 235 9410**

Scanning Tunneling Microscopy I

H.J. Güntherodt, R. Wiesendanger

Scanning Tunneling Microscopy II

R. Wiesendanger, H.J. Güntherodt

Springer-Verlag

Le développement considérable, durant ces dernières années, des nouvelles techniques d'analyse des surfaces que constituent la microscopie à effet tunnel (ou STM, pour "scanning tunneling microscopy") et, plus généralement, les microscopies à champ proche qui en sont plus ou moins dérivées, justifie la parution d'ouvrages qui leur soient consacrés. C'est ainsi que deux volumes viennent d'être publiés par Springer-Verlag dans "Springer Series in Surface Sciences". Ils sont constitués d'une collection de mises au point sur les applications de la microscopie à effet tunnel, principalement, mais aussi des autres microscopies à champ proche.

Le premier volume a trait aux applications de la STM aux métaux et à l'adsorption sur des surfaces métalliques, aux semi-conducteurs, matériaux lamellaires, supraconducteurs et à la visualisation à l'échelle atomique de molécules organiques supportées par des surfaces conductrices (par exemple, polymères, cristaux liquides, couches de Langmuir-Blodgett).

Le second volume donne des exemples d'application de la STM en électrochimie et en biologie, et présente les autres techniques microscopiques à champ proche telles que la microscopie à force atomique (AFM), à force magnétique (MFM) et la microscopie optique à champ proche (ou SNOM, pour scanning near-field optical microscopy).

Enfin, le dernier chapitre de ce volume montre comment ces techniques peuvent être utilisées pour modifier des surfaces à l'échelle atomique (applications en nanotechnologie).

Les mises au point sur les différents résultats expérimentaux obtenus sont généralement bien écrites, agrémentées de nombreuses images, avec une présentation typographique qui en rend la lecture agréable. Le nombre de travaux cités (au moins jusqu'au début 91) en fait un ouvrage de référence que tous ceux qui s'intéressent à ces techniques consulteront avec intérêt.

S. Flandrois

Chirality and Optical Activity in Organometallic Compounds

V.I. Sokolov

Gordon and Breach, 1990

Les termes de "chiralité" et "composé optiquement actif" ne sont plus uniquement associés à la chimie organique. La chimie organométallique est maintenant riche de

molécules dans lesquelles on a su lier au métal des ligands organiques chiraux ou dans lesquels le cœur métallique (un ou plusieurs atomes) est lui-même le centre de chiralité. Ce sont ces aspects que V.I. Sokolov a voulu traiter dans son livre - qui ne couvre en fait que les complexes des métaux de transition. L'auteur, qui a lui-même beaucoup contribué à ce domaine de recherche, a eu le mérite de faire le point sur ce sujet important et de rassembler différents aspects comme l'approche spectroscopique et théorique, les considérations structurales et la réactivité chimique.

Le premier chapitre (12 pages) présente une bonne introduction au domaine (la description des complexes du type $(\eta-C_5H_5)ML_3$, comme tétraédriques ne sera pas du goût des tenants de l'octaèdre).

Le deuxième chapitre, écrit par A.P. Klyagina (44 pages), met l'accent sur l'activité optique et la structure électronique des composés organométalliques. Après avoir rappelé les méthodes d'analyse et les modèles théoriques de l'activité optique, l'auteur examine quelques classes de composés ayant fait l'objet de telles études : dinucléaires du molybdène et du rhodium, clusters carbonyles, complexes oléfiniques du platine, métallocènes et composés dans lesquels le métal de transition est centre de chiralité. Cette

dernière section aurait mérité un traitement plus complet, couvrant en particulier les aspects dynamiques, bien que le chapitre 3 y revienne.

On retrouve, dans le chapitre 3 (61 pages), une classification des types structuraux auxquels appartiennent les complexes optiquement actifs. Dans certains cas, la synthèse de ces composés est rappelée et leur réactivité évoquée.

Enfin, l'application en synthèse organique des complexes organométalliques optiquement actifs est traitée dans le chapitre 4 (23 pages). Ceci a d'autant mieux sa place dans cet ouvrage que ce domaine a connu des développements importants et nombreux au cours des dernières années. Quelques exemples de réactions catalytiques sont mentionnés, dans la mesure où un fragment organométallique est source de chiralité (ex. les ligands de Kumada). On aurait pu insister sur le transfert de chiralité d'un ligand optiquement actif sur le centre réactionnel et les études de mécanisme correspondantes.

Par la diversité de son contenu, son actualité et ses références bibliographiques (allant jusqu'à 1989), ce livre sera utile à tous ceux (chercheurs, enseignants) qui s'intéressent à ce domaine important.

P. Braunstein

Livres parus

High Pressure Phase Behaviour of Multi-component Fluid Mixtures, par R.J. Sadus. 408 p.

Elsevier Science Publishers, 1992.

Mixing in Polymer Processing, sous la direction de C. Rauwendaal.

Relié, 483 p.

Marcel Dekker, 1991.

Drying '91, sous la direction de A. Mujumdar, I. Filková. 658 p.

Elsevier Science Publishers, 1991.

Le séchage chimique des peintures, par J. Sanson.

Relié, 125 p.

EREC éditeur, 1991.

France Composites 1992 (matières premières, équipements et services, transformations et applications, répertoire général des entreprises et des hommes, documentation), édité avec le concours du GPIC, du SNPTVT, du SPMP et du CPC.

Annuaire de 513 p.

France-Plastiques, 1992.

Radiologie industrielle, tome 2, par P.A. Ruault.

Relié, 380 p.

Publications de la Soudure Autogène, 1992.

Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaires, sous la direction de J.L. Multon. 800 p.

Technique et Documentation, 1992.

A Semiempirical Life, par M.J.S. Dewar. Relié, 202 p.

American Chemical Society, 1992.

Some Recollections of Gap Jumping, par Sir D.H.R. Barton. Relié, 143 p.

American Chemical Society, 1991.

De l'idée au produit, Guide de la valorisation industrielle de la recherche, par P. Maître, J.-D. Miquel, P. Brenet. Broché, 230 p.

Éditions Eyrolles, 1992.

Catalysis of Organic Reaction (Chemical Industries Series 47), sous la direction de William Pascoe.

Relié, 408 p.

Marcel Dekker, 1992.

Manuel des corps gras, coordonnateur A. Karleskind.

Relié, 1 580 p. (2 vol.).

Technique et Documentation-Lavoisier, 1992.

Thermodynamique générale, tome 1 : **Thermodynamique générale**, tome 2 : **Le deuxième principe** (collection Flash-U), par M. Thelliez, A. Bachellerie, J. Ben-Aim.

Broché, 144 p. et 152 p.

Armand Colin, 1992.

Actifs et additifs en cosmétologie, coordonnateurs M.C. Martini, M. Seiller. 440 p.

Technique et Documentation-Lavoisier, 1992.

Dictionary of Inorganic Compounds (avec une publication annuelle de suppléments).

Relié, 6 000 p. (5 vol.).

Chapman & Hall, 1992.

- Les industries de la chimie** (collection Sciences d'Avenir), par G. Gaillard, E. Borenfreund. Éditions pour la Science, 1992.
- Technologie des métaux précieux. Identification et récupération des métaux nobles à partir des déchets industriels**, par M. Fargeon. Cartoné, 648 p. Masson éditeur, 1992.
- Hazards in the Chemical Laboratory** (5^e édition), sous la direction de S.G. Luxon. Environ 700 p. Royal Society of Chemistry, 1992.
- Sax's Dangerous Properties of Hazardous Materials** (8^e édition), par R.J. Lewis, Sr. Relié, 4 400 p. (3 vol.). Chapman & Hall, 1992.
- Ozone : un trou pour rien**, par R. Maduro, R. Schauerhammer. 278 p. Éditions Alcuin, 1992.
- Matériaux composites. Comportement mécanique et analyse des structures** (collection Enseignement de la physique), par J.M. Berthelot. Broché, 644 p. Masson éditeur, 1992.
- Metal Ions in Biological Systems**, sous la direction de H. Sigel, A. Sigel. Relié, 614 p. Marcel Dekker, 1992.
- Anionic Surfactants. Biochemistry, Toxicology, Dermatology, 2^e édition**, sous la direction de C. Gloxhuber, K. Kénstler. Relié, 479 p. Marcel Dekker, 1992.
- Les lubrifiants dans les industries agro-alimentaires. Guide de choix et d'utilisation**, sous la direction de S. Brun, G. Diab, J. Botrel. Broché, 80 p. *Technique et Documentation - Lavoisier*, 1992.
- Nonlinear Chemical Waves**, par P.J. Ortoleva. Relié, 312 p. John Wiley and Sons, 1992.
- Physique et mécanique des polymères amorphes**, par Jo Perez. 384 p. *Technique et Documentation - Lavoisier*, 1992.
- Cycloaddition Reactions in Carbohydrate Chemistry** (ACS Symposium series n° 494), sous la direction de R.M. Giuliano. Relié, 182 p. American Chemical Society, 1992.
- Macromolecular Assemblies in Polymeric Systems** (ACS Symposium series n° 493), sous la direction de P. Stroeve, A.C. Balazs. Relié, 355 p. American Chemical Society, 1992.
- Transport and Remediation of subsurface Contaminants. Colloidal, Interfacial, and Surfactant Phenomena** (ACS Symposium series n° 491), sous la direction de D.A. Sabatini, R.C. Knox. Relié, 252 p. American Chemical Society, 1992.
- Studies of High Temperature Superconductors** (vol. 9), par A. Narlikar. 414 p. Nova Science Publishers, 1992.
- New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis** (actes du Congrès de Louvain-la-Neuve, avril 1992), sous la direction de P. Ruiz, B. Delmon. 500 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- Hazardous Metals in the Environment** (Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, vol. 12), sous la direction de M. Stoeppler. 552 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- Progress in Catalysis** (Actes du Symposium de Banff, mai 1992), sous la direction de K.J. Smith, E.C. Sanford. 422 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- Crown Ethers and Analogous Compounds** (Studies in Organic Chemistry, vol 45), sous la direction de M. Hiraoka. 496 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- Chemical Sensor Technology, vol 4**, sous la direction de S. Yamauchi. 288 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- Chemically Modified Surfaces** (Actes du congrès de Chadds Ford), sous la direction de H.A. Mottola, J.R. Steinmetz. 416 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- TrAC - Trends in Analytical Chemistry : Reference Edition, vol. 10 : 1991.** 382 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- Recent Advances in Heat Transfer** (Actes de la conférence de Göteborg, août 1991), sous la direction de B. Sundén, A. Zukauskas. 1290 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- Catastrophe Theory**, par A. Okninski. 300 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- The Chemistry of Inorganic Ring Systems**, sous la direction de R. Steudel. 508 p. Elsevier Science Publishers, 1992.
- Le guide de l'eau**, édition 1992-1993. Relié, 820 p. Pierre Johanet et Fils Éditeurs, 1992.
- Les vitamines. Du nutriment au médicament**, par J.C. Guiland, B. Lequeu. 360 p. *Technique et Documentation - Lavoisier*, 1992.
- Guidelines for Hazard Evaluation Procedures, 2e édition.** Relié, American Institute of Chemical Engineers, 1992.
- Plant Guidelines for Technical Management of Chemical Process Safety.** Relié, 382 p. American Institute of Chemical Engineers, 1992.
- Introduction aux procédés sol-gel** (monographie), par A.C. Pierre. 210 p. Éditions Septima, 1992.
- Céramiques composites à particules. Cas du frittage-réaction** (monographie), sous la direction de F. Thevenot. 108 p. Éditions Septima, 1992.
- Phenolic Compounds in Food and their Effects on Health, vol. I et II** (ACS Symposium series n° 506), sous la direction de Chi-Tang Ho, Chang Y. Lee, Mou-Tuan Huang. Reliés, 352 et 387 p. American Chemical Society, 1992.
- Lipid-Soluble Antioxidants : Biochemistry and Clinical Applications**, sous la direction de A.S.H. Ong, L. Packer. Relié, 656 p. Birkhäuser Verlag, 1992.
- Mixed Surfactant Systems** (ACS Symposium Series n° 501), sous la direction de P.M. Holland, D.N. Rubingh. Relié, 451 p. American Chemical Society, 1992.
- Synthesis and Chemistry of Agrochemicals III** (ACS Symposium Series n° 504), sous la direction de D.R. Baker, J.G. Fenyes, J.J. Steffens. Relié, 456 p. American Chemical Society, 1992.
- Transuranium Elements. A Half Century**, sous la direction de L.R. Morss, J. Fuger. Relié, 590 p. American Chemical Society, 1992.
- Xenobiotics and Food-Producing Animals. Metabolism and Residues** (ACS Symposium Series n° 503), sous la direction de D.H. Hutson, D.R. Hawkins et al. Relié, 240 p. American Chemical Society, 1992.
- Harnessing Biotechnology for the 21st Century**, sous la direction de M.L. Ladisch, A. Bose. Relié, 640 p. American Chemical Society, 1992.
- Isotope Effects in Gas-Phase Chemistry** (ACS Symposium Series n° 502), sous la direction de J.A. Kaye. Relié, 422 p. American Chemical Society, 1992.
- Actions biologique et chimique des radiations ionisantes, vol. 2**, sous la direction de

- B. Tilquin.
164 p.
Teknea Edition, 1992.
- Regulation of Isopentenoid Metabolism** (ACS Symposium Series n° 497), sous la direction de W.D. Nes, E.J. Parish, J.M. Trzaskos.
Relié, 270 p.
American Chemical Society, 1992.
- Theilheimer's Synthetic Methods of Organic Chemistry**, 10^e série, vol. 46 (année 1992, compilé par A.F. Finch, P.R. Mitchel.
relié, 528 p.
Karger, 1992.
- Orbital Symmetry and Reaction Mechanism**, par E.A. Halevi.
relié, 332 p.
Springer-Verlag, 1992.
- Fillers**, par G. Wypych.
289 p.
ChemTec Publishing, 1992.
- Compiler's for the Preparation of International Chemical Safety Cards** (1^{re} version).
Office for Official Publications of the European Communities, 1992.
- Catalytic Control of Air Pollution. Mobile and Stationary Sources** (ACS Symposium Series n° 495), sous la direction de R.G. Silver, J.E. Sawyer, J.S. Summers.
relié, 175 p.
American Chemical Society, 1992.
- Les produits alimentaires aux USA** (monographie, tome 1).
70 p.
Laboratoire National d'Essais, 1992.
- Capillary Electrophoresis**, par S.F.Y. Li.
570 p.
Elsevier Science Publishers, 1992.
- Optical and Spectroscopic Properties of Glass**, par F.X. Gan.
Relié, 291.
Springer-Verlag, 1992.
- Drying of Polymeric and Solid Materials. Modelling and Industrial Applications**, par J.M. Vergnaud.
Relié, 356 p.
Springer-Verlag, 1992.
- Complexes, Clusters and Crystal Chemistry** (vol. 79 de **Structure and Bonding**).
Relié, 395 p.
Springer-Verlag, 1992.
- Supramolecular Architecture. Synthetic Control in Thin Films and Solids** (ACS Symposium Series n° 499), sous la direction de T. Bein.
Relié, 469 p.
American Chemical Society, 1992.
- Le guide de l'utilisateur en traitement de surfaces. L'outil de la compétitivité** (guide bilingue français/anglais).
Syndicat général des industries de matériels et procédés pour les traitements de surfaces, 1992.
- Isotope Effects in Gas-Phase Chemistry** (ACS Symposium Series n° 502), sous la direction de J.A. Kaye.
Relié, 422 p.
American Chemical Society, 1992.
- Process Plant Design and Operation : Guidance to Safe Practice**, par D. Scott, F. Crawley.
relié, 130 p.
Institution of Chemical Engineers, 1992.
- France-Plastiques** (annuaire officiel des plastiques).
1 700 p.
CEPP Publications, 1992.
- Lipid Oxidation in Food** (ACS Symposium Series n° 500), sous la direction de A.J.St. Angelo.
Relié, 350 p + index.
American Chemical Society, 1992.
- Biocatalysis at Extreme Temperatures. Enzyme Systems Near and Above 100 °C** (ACS Symposium Series n° 498), sous la direction de M.W.W. Adams, R. M. Kelly.
Relié, 206 p.
American Chemical Society, 1992.
- Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production**, sous la direction de H. Toulhoat, J. Lecourtier.
Relié, 392 p.
Éditions Technip, 1992.
- Catalysis in polymer Synthesis** (ACS Symposium Series n° 496), sous la direction de E.J. Vandenberg, J.C. Salamone.
Relié, 292 p.
American Chemical Society, 1992.
- Frontiers in Molecular Toxicology**, sous la direction de L.J. Marnett.
Relié, 294 p.
American Chemical Society, 1992.
- La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie**, par A. Picot, P. Grenouillet.
Relié, 488 p.
Technique et Documentation - Lavoisier, 1992.

Table des annonceurs

BULLETIN DE LA SCF	4 ^e de couv.
CHEMISTRY AND INDUSTRY	445
CNRSFORMATION	441
CONFÉRENCES MERCK-SFC 93	3 ^e de couv.
EDF/DOPEE	encart entre 440 et 441
EERO	3 ^e de couv.
FÉDÉRATION GAY-LUSSAC	403 et 404
HELVETICA CHIMICA ACTA	391
INTERCHIMIE 93	2 ^e de couv.

PETITES ANNONCES

Paganelli Claude, 24 ans, ingénieur INSA, spécialités : chimie fine et ingénierie (Rouen), DEA en chimie organique (Rouen). Chimie organique et analytique, génie des procédés. Recherche poste ingénieur en recherche appliquée ou R & D en chimie organique. Mobile. Langues : italien (bilingue), anglais courant, allemand (chimie). Tél. : 93.07.59.73.

Directeur de la publication : Jean-Baptiste DONNET

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425). Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.



CONFERENCES MERCK-SFC 1993



Prof. Léo A. PAQUETTE
Ohio State University, Columbus, USA

Conférence 1 : "Unleashing the synthetic potential of oxyanionic sigmatropy"

Lundi 15 Mars 1993 - 16h - Journée de la Division "Chimie Organique"
Amphithéâtre H. Poincaré
Ministère de la Recherche et de l'Espace
25 Rue de la Montagne Sainte Geneviève, 75005 Paris.

Conférence 2 : "Enantiocontrolled Taxane Construction. A complementary Bifurcate Approach to Taxusin and Taxol"

Mardi 16 Mars 1993 - 16h - Université de Champagne-Ardenne, Reims
Amphithéâtre de l'UFR Odontologie
2 rue du Général Koenig, 51100 Reims.

Jeudi 18 Mars 1993 - 16h - Université Claude Bernard, Lyon
Amphithéâtre de la Délégation Rhône-Alpes du CNRS
2 Avenue Albert Einstein, 69622 Villeurbanne.

Vendredi 19 Mars 1993 - 10h30- Université Louis Pasteur, Strasbourg
Faculté de Chimie
Amphithéâtre Forestier

Renseignements : J. Goré, Université Lyon I, Laboratoire de chimie organique
1, bât. 308, 43 bd du 11-Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél :
78.94.19.94. Télécopie : 72.43.12.14.

EERO (Organisation Européenne de Recherches sur l'Environnement):

L'EERO accorde des bourses post-doctorales pour travail dans le domaine de l'environnement, dans un pays européen autre que le pays d'origine. 1 à 3 ans, bourse, subvention de voyage et subvention au laboratoire d'accueil. Dépôt des candidatures avant le 15 février 1992.

L'EERO accorde aussi des bourses de 1 semaine à 3 mois, pour initier des collaborations ou apprendre de nouvelles techniques dans un autre pays européen. Pas de date limite.

Enfin, l'EERO organise des cours de perfectionnement. Prochains cours: Ecotoxicologie, 9 - 12 mars 1993 - Texel (Pays-Bas) et Ecologie des Estuaires et Gestion des Côtes, 20 - 23 avril 1993 - La Rochelle.

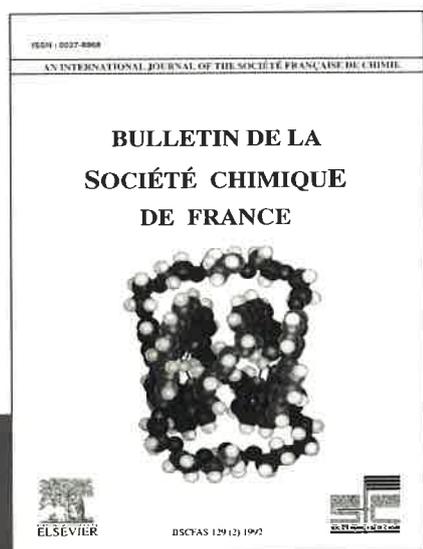
Renseignements: EERO, P.O.Box 191, 6700 AD Wageningen, Pays-Bas.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Publication de la Société Française de Chimie

Le *Bulletin de la Société Chimique de France* publie des contributions originales et des articles de synthèse dans tous les domaines de la chimie moléculaire. 85 % de ses lecteurs résident hors de France : 37 % en Amérique du Nord, 30 % en Europe et 8 % au Japon.

En choisissant le *Bulletin de la Société Chimique de France* pour publier votre prochain article, vous êtes certain de toucher un public très large et international. Les manuscrits peuvent être soumis en français ou en anglais. Le *Bulletin de la Société Chimique de France* paraît 6 fois par an. Il n'y a aucun frais de soumission d'articles et 25 tirés à part gratuits sont remis aux auteurs. Les recommandations aux auteurs sont disponibles auprès de la rédaction.



Rédacteur en chef

F Mathey,
DCFG Ecole polytechnique,
91128 Palaiseau Cedex, France

Rédacteur consultant

J Seyden-Penne

Rédacteurs associés

P Batail, G Bertrand, J Cossy,
JY Lallemand,
I Tkatchenko et
D Ballivet-Tkatchenko

Comité de parrainage

JM Lehn, Président
M Julia, G Ourisson, P Potier

Cité/indexé dans :

Biological Abstracts,
Chemical Abstracts,
CNRS/Pascal,
Current Contents (Physical,
Chemical and Earth Sciences),
Science Citation Index

Le *Bulletin de la Société Chimique de France*, publié depuis 1859, connaît un renouveau en 1992 :

- centré sur tous les aspects de la chimie moléculaire
- nouvelle équipe éditoriale
- nouveau conseil scientifique
- nouvelle politique de relecture (2 referees, dont un au moins réside hors de France)
- nouvelle couverture
- fac-simile d'articles historiques
- analyses de livres

Conditions d'abonnement

1993 - 6 numéros - France 2195 FF. ISSN 0037-8968

Pour plus d'information, contacter :



EDITIONS SCIENTIFIQUES

ELSEVIER

29 rue Buffon, 75005 Paris, France