



# **l'actualité chimique**

**Janvier  
Février  
1995**

**N°1**

ISSN 01519093

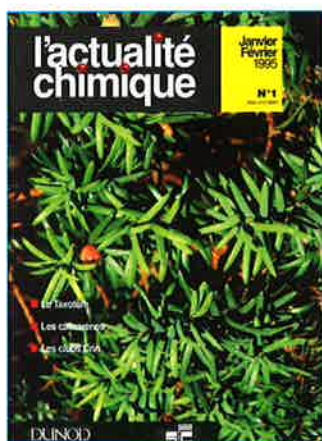
- **Le Taxotère**
- **Les catixarènes**
- **Les clubs Crin**

DUNOD



# S O M M A I R E

|                       |  |    |
|-----------------------|--|----|
| ÉDITORIAL             | ■ La science peut ne pas être «médiatiquement correcte», par R. Hamelin  | 3  |
| COURRIER DES LECTEURS | ■  | 4  |
| RECHERCHE             | ■ Recherche et découverte de nouveaux médicaments antitumoraux :<br>la Navelbine et le Taxotère, par P. Potier   | 5  |
|                       | ■ Les calixarènes : de la Bakélite aux édifices supramoléculaires,<br>par Z. Asfari, J. Vicens   | 10 |
|                       | ■ Membranes organiques bidimensionnelles, par S. Palacin   | 17 |
|                       | ■ Les clubs Crin : des partenaires précieux pour promouvoir les échanges<br>entre les entreprises et la recherche publique   | 20 |
|                       | ■ En bref  | 22 |
| ENSEIGNEMENT          | ■ Les nouveaux programmes de chimie et la formation des maîtres.<br>Évolution ou révolution ?, par A. Dumon  | 23 |
|                       | ■ Application du modèle CBH à l'étude de la conductivité d'un matériau<br>amorphe : cas d'un chalcogénure, par Y. Bensimon, J.-C. Giuntini, A. Guida,<br>J. Joffre, D.A. Lerner, A. Mollicone, J.-L. Olivé | 26 |
|                       | ■ Il est possible d'intéresser les jeunes à la chimie, par F. Carrière   | 32 |
|                       | ■ La chimie décourageante, par P.-G. de Gennes   | 34 |
|                       | ■ 2e Rencontre européenne sur l'évaluation et la certification des formations<br>et des qualifications d'ingénieur, par G. Montel  | 35 |
|                       | ■ Durée des doctorats en chimie et en Belgique, par H. Sarlet, J.-P. Pedé  | 36 |
|                       | ■ Les ingénieurs chimistes et les PME de l'industrie chimique  | 37 |
|                       | ■ Documentation pédagogique n° 7 : Hydrogène par électrolyse de l'eau  | 39 |
| HISTOIRE DE LA CHIMIE | ■ Sur la thèse de doctorat de Marie Curie, par J. Hurwic   | 43 |
|                       | ■ Il y a cent ans  | 48 |
| HYGIÈNE - SÉCURITÉ    | ■ Instabilité de dérivés oxygénés du chlore : chlorites, chlorates<br>et perchlorates, par J.-P. Alazard, A. Picot   | 49 |
|                       | ■ En bref  | 54 |
| LIVRES                | ■  | 55 |
| SFC 94                | ■ Lyon - Villeurbanne, 26-30 septembre 1994 (reportage photos), par M. Helou   | 59 |
|                       | ■ Journée «Jeunes» : l'avenir de la chimie et l'emploi des jeunes, par M. Helou  | 61 |
| SFC INFO              | ■ Activités  | I  |
|                       | ■ Manifestations   | IV |



Branche d'if d'Europe (*Taxus baccata* L.). La 10-désacétyl-baccatine III est extraite des feuilles de cet if. C'est la matière première pour la préparation du Taxotol et du Taxotère, médicaments prometteurs dans la lutte contre le cancer (cf. l'article de Pierre Potier, p. 5) (DR).

### Index des annonceurs

|                                    |  |
|------------------------------------|--|
| Dunod                              | II <sup>e</sup> , III <sup>e</sup> , IV <sup>e</sup> couv. |
| Université d'été                   | p. 25  |
| École interactions chimie-biologie | p. 53  |
| CNRS                               | p. 64  |

### Rédaction

Rédacteur en Chef

Raymond Hamelin

Rédacteur en chef adjoint

Thérèse Chaudron

Rédacteur

Miren Hélou

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page  
Evelyne Girard

Comité de rédaction

G. Balavoine (CNRS, Toulouse)

G. Bram (GHDSO, Orsay)

J. Buendia (Roussel Uclaf)

P. Caro (Cité des Sciences)

A. Chauvel (IFP)

D. Decroq (IFP)

J.-P. Foulon (Lycée Henri IV)

G. Gaillard (GFGP)

J.-P. Guetté (CNAM)

R. Hamelin (SFC)

J.M. Lefour (Polytechnique)

J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem)

G. Montel (INP, Toulouse)

R. Ouliac (Rhône-Poulenc)

G. Ourisson (ULP, Strasbourg)

A. Picot (Prévention des risques

chimiques, Gif-sur-Yvette)

Publication analysée ou indexée par

Chemical abstracts

la base de données PASCAL.

### Édition

DUNOD Éditeur

15, rue Gossin

F. 92543 Montrouge Cedex

Tél. : (33-1) 40 92 65 00

Fax : (33-1) 40 92 65 97

Coordination éditoriale  
et fabrication

J.-F. Timmel

Maquette

Andréas Streiff

Imprimerie

AGP - 28240 La Loupe

ISSN 0151 9093

Commission paritaire en cours

Publicité

Groupe Media Communication

23bis bd de la Varenne

94100 St Maur-des-Fossés

Tél. : (33-1) 41.81.01.12

Fax : (33-1) 41.81.01.50

Abonnements

Dunod-Abonnements

15, rue Gossin

F. 92543 Montrouge Cedex

Tél. : (33-1) 40 92 65 00

Fax : (33-1) 40 92 65 97

Prix de vente au numéro : 200 FF

La revue *Actualité Chimique* est une publication de Gauthier-Villars, société anonyme, constituée pour 99 ans au capital de 3 089 600F. Siège social, 17 rue Rémy-Dumoncel, 75014 Paris. P.D.G.: J. Lissarrague. Actionnaire: Bordas S.A. (99,8 % des parts). Direction de la publication: J. Lissarrague.



SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

### L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,

Tél. : (33-1) 43 25 20 78,

Fax : (33-1) 43 25 87 63,

éditée par Dunod.

### Tarifs

L'Actualité Chimique  
(7 numéros par an)  
1995

Particuliers/Institutions

|        |         |
|--------|---------|
| France | 1000 FF |
| Export | 1200 FF |

Etudiants\*

|        |        |
|--------|--------|
| France | 400 FF |
| Export | 600 FF |

\* Sur présentation de la carte d'étudiant

Membres de la SFC

Tarif préférentiel

pour tous renseignements  
contacter la SFC

© DUNOD, 1995

Tous droits réservés

Dépôt légal : Janvier 1995

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

La science n'est pas interdite de télévision. Il lui arrive même d'apparaître à une heure de grande écoute lors qu'un événement fournit l'occasion : découverte, accident, prix Nobel, premier homme sur la Lune...

Mais la science ne se réduit pas à des événements médiatisables. Elle est intuition, analyse, étude, réflexion, mise au point, essais, échecs. Elle est pleine de nuances, de probabilités, d'outils abstraits, de vocabulaires ésotériques. Rien de tout cela ne peut « passer » à l'écran. Ce ne sont que des *non-événements*.

Les rares émissions scientifiques ont des horaires peu accessibles. Grâce au talent des réalisateurs, très souvent remarquables, elles s'efforcent de contourner ces nombreux obstacles, n'y parviennent pas toujours, et n'obtiennent que des taux d'écoute réduits. Ces remarques sont provoquées par l'émotion ressentie dans les milieux scientifiques et techniques à la suite d'une émission de télévision de grande audience\* partiellement consacrée à l'emploi des polychlorodiphényles (PCB) dans les appareils électriques et aux risques encourus en présence de traces de dioxines.

L'accident de Seveso (10 juillet 1976) fut, somme toute, assez banal : heureusement aucun décès ne lui a été attribué. Ce fut un « événement » dont l'importance a été gonflée par les médias au rang des grandes catastrophes. Depuis lors, PCB et dioxines ont été l'objet de

nombreux rapports, recherches de laboratoire, enquêtes épidémiologiques et, plus encore, de tracts, pamphlets et discours s'autoqualifiant écologiques.

Abordant ces deux problèmes, d'ailleurs fallacieusement confondus lors de l'émission, à partir de l'explosion d'un transformateur EDF à Reims en 1985, la réalisatrice a privilégié le point de vue très partial de l'association des « victimes » de cet accident. Pas un mot ne fut dit sur les réponses apportées aux erreurs et excès de cette association, pas même une allusion aux conclusions des rapports des experts du Cadas et de l'Académie des

sciences\*\*. Pourtant, nous dit-on, ces rapports étaient bien connus de la réalisatrice. Les PCB et dioxines accusés n'eurent pas le droit de se défendre.

Précisons bien : ne sont mis en cause ni la qualité technique (remarquable) de l'émission, ni la légitimité de l'association des « victimes » désireuses de défendre leurs intérêts, même au prix d'exagérations.

Alors qu'on aurait pu espérer, 10 ans après l'accident, un essai d'objectivité, nous n'avons vu qu'une suite de témoignages fondés sur l'émotion, comme celle d'une mère craignant que ses enfants soient victimes d'un cancer dans quelques années, émotion naturelle et sympathique qui contribuait à convaincre le téléspectateur que les dioxines induisent des cancers chez l'Homme, ce qu'aucune étude scientifique n'a prouvé à ce jour.

L'inquiétude d'une mère est un « événement » télégénique, les rapports documentés nuancés, prudents mais rassurants des experts ne sont que des « non-événements ». L'émotion se vend beaucoup mieux que l'analyse scientifique.

Comment peut-on définir l'objectivité d'une information destinée au grand public lorsqu'elle relève d'un domaine technique complexe ? Qu'en disent les journalistes soucieux de l'éthique de leur profession ?

**Raymond Hamelin**

*Rédacteur en chef*

\* *Envoyé spécial*, chaîne A2, 19 janvier 1995.

\*\* Sur les PCB, voir le rapport de l'Académie des sciences publié dans les *Comptes Rendus de l'Académie des sciences, série générale*, 1988, tome 5, 1, p. 31-38.

Sur les dioxines et ses analogues, voir le rapport commun n° 4 du Cadas et de l'Académie des sciences (sept. 1994) dont les conclusions et recommandations ont été reproduites dans *L'Actualité Chimique*, 1994, 6, p. 81-83.

La science peut  
ne pas être  
«médiatiquement  
correcte»

### Automatisation des laboratoires

J'ai lu avec intérêt l'article de M. Alain Naudi sur «l'automatisation des laboratoires» (*L'Actualité Chimique*, juillet-août 1994, p. 28). Cependant, cette discipline couvre aujourd'hui un domaine très large allant bien au-delà de la seule robotique. Il est dommage que cet article soit partiel puisqu'il envisage surtout l'aspect traditionnel de l'automatisation sous forme d'idées générales sans considérer les grandes applications actuelles et l'automatisation à base de logiciels. Il ne parle pas des tendances majeures pour le futur proche, telles que la miniaturisation ou l'utilisation des réseaux de neurones.

*L'Actualité Chimique* se doit de publier des articles traitant de synthèse chimique automatisée, de screening de masse, de conduite automatique de réaction...

C. Mordini

Paris

### La chimie à Lyon

Responsable des enseignements technologiques «chimie» du lycée La Martinière Terreaux à Lyon, je ne peux que vous faire part de ma surprise, mais aussi de mon irritation à la lecture du numéro de septembre-octobre de *L'Actualité Chimique* consacré à la chimie à Lyon.

En effet, aucun article ne fait référence à notre établissement et aux formations qui y sont dispensées. Premier établissement en France à avoir organisé une formation professionnelle de techniciens chimistes, nous ne figurons même pas en page 14 dans la rubrique «Adresses utiles - formation professionnelle».

Pour votre information, et celle de vos lecteurs, dans notre établissement fonctionnent :

- deux sections de bac technologique sciences et techniques de laboratoire option chimie de laboratoire et des procédés (ex-BT<sub>N</sub>F6), une section analogue fonc-

tionne dans un lycée privé, également oublié ;

- une section de BT<sub>N</sub> STL option physique de laboratoire et des procédés (ex-F5),

- de nombreuses actions de formation continue pour techniciens, soit sur sites industriels, soit dans nos locaux,

- depuis douze ans, et avec le soutien actif de la Société de Chimie Industrielle, une formation post-DUT, en analyse industrielle et informatique d'une durée d'un an, sous la forme de contrat de qualification.

Cette formation doit être de qualité si l'on en juge par les offres d'emploi dont font l'objet nos étudiants.

Dans l'espoir de vous avoir convaincu que, contrairement à l'assertion de l'auteur de l'un des articles, l'enseignement secondaire n'est ni pauvre (sauf malheureusement en crédits), ni effacé, en tout cas pour ce qui concerne l'enseignement technologique, je vous prie de croire, etc.

A. Jullien

Lyon

**L'Actualité Chimique n'a pas l'ambition de présenter toutes les activités chimiques de la région lyonnaise, mais simplement de donner quelques exemples significatifs à défaut d'être exhaustifs. Le rôle de pionnier de La Martinière a été souligné par J. Tournier dans sa revue historique (p. 57).**

### Polymères/recyclage

L'article paru dans le n°3 de *L'Actualité Chimique* (mai/juin 1994) est excellent et se situe bien dans la ligne de bons nombre d'articles de *L'Actualité*

*Chimique* : accessible au non-spécialiste, idées force et une certaine originalité.

Cependant, la dernière partie consacrée au recyclage me paraît très contestable. J'y apporterai donc les critiques suivantes :

1) L'auteur met en parallèle, schéma à l'appui d'une part, les 45 MJ/kg récupérables par incinération de déchets de films PE, et d'autre part les 20 MJ/kg (cas le plus favorable) à moins quelques MJ/kg (cas défavorables) correspondant aux économies permises par un recyclage matière à la place de la polymérisation de l'éthylène/mise en forme. Et de brandir les «impératifs de la thermodynamique» face aux «hallucinations écologiques». Non! c'est là comparer deux choses non comparables, ou bien si on suit cette «logique thermodynamique», c'est, dès le départ, qu'il faudrait brûler les granulés de PE fabriqués par l'industrie chimique - et donc gagner 45 MJ - au lieu de perdre «bêtement» 5 MJ à les mettre en forme pour fabriquer des films !!

2) En vérité, la thermodynamique justifie, dans les cas pas trop défavorables, le recyclage : plus faible contenu énergétique de la poudre à mouler recyclée, donc gain, certes modeste, mais gain énergétique. De plus, comme il n'existe pas de mines d'éthylène, ce n'est pas 20 MJ qu'il faut dépenser pour arriver à 1 kg de polyéthylène, mais quelques 60 MJ, le surplus provenant de l'extraction du pétrole, son transport, les traitements chimiques nécessaires.

3) La problématique du recyclage ne saurait se réduire à la seule thermodynamique. Il convient d'intégrer les aspects économiques, écologiques, et la faisabilité

de matériaux effectivement utiles et utilisables, à partir de polymères provenant tout ou partie de déchets. Une telle discussion aurait été bien dans la lignée des trois premiers quarts de l'exposé.

4) Je ne comprends toujours pas la frilosité, voire le blocage, des chimistes en général et des polyméristes en particulier, face au recyclage. Il ne s'agit pas d'être pour ou contre, mais d'ouvrir les yeux. On ne peut plus, en 1994, reculer. Les matériaux seront recyclables (et la valorisation énergétique en est une forme) ou disparaîtront ! Il serait bien dommage que les matériaux polymères, fruits de l'ingéniosité et des efforts de recherche considérables des hommes disparaissent parce qu'ils n'auraient pas su négocier le dernier virage. Certes, cette dernière bataille n'est pas facile, car ils deviennent victimes des défauts de leurs qualités, mais des progrès sensibles se dessinent chaque jour. Certes, cette dernière activité est scientifiquement moins belle que celles décrites dans les trois premiers quarts de l'article. Mais l'enjeu est gros, ne nous retranchons pas derrière la politique de l'autruche.

G. Tersac

Châtenay Malabry

# Recherche et découverte de nouveaux médicaments antitumoraux : la Navelbine et le Taxotère

Pierre Potier\* membre de l'Institut

**L**es maladies tumorales (cancers, leucémies, etc.) constituent la seconde cause de décès de l'espèce humaine. Certains cancers sont liés à l'âge, aux conditions de vie ; d'autres sont «constitutifs» et peuvent apparaître de manière précoce.

Le traitement des maladies tumorales repose sur l'utilisation, unique ou en association, de

- la chirurgie, quand elle est possible ;
- la radiothérapie quand les tumeurs y sont sensibles ;
- la chimiothérapie, après utilisation éventuelle des deux traitements précédents ou quand ceux-ci sont inapplicables ;
- enfin, les traitements immunothérapeutiques, utilisés depuis longtemps (1965) avec plus ou moins de succès, mais qui connaissent des développements récents : interférons, lymphokines, etc.

C'est de la chimiothérapie que je vous entretiendrai. De nombreux composés, le plus souvent d'origine naturelle, plus rarement de synthèse, sont utilisés dans le traitement chimique des cancers et des leucémies. On les classe généralement en :

- Agents «alkylants» : cyclophosphamide, «moutardes à l'azote» ( $\beta$ -chloroamines), aziridines, mitomycine, etc.
- Agents «intercalants» : adriamycine, ellipticine, quinones aromatiques, dérivés du platine, etc., qui s'insèrent entre les paires de bases des acides nucléiques.
- Antimétabolites : C-nucléosides, 5-fluorouracile, méthothrexate. Ces produits s'intercalent dans une séquence métabolique importante et la perturbent.
- «Poisons du fuseau» : ils perturbent la formation du fuseau durant la division cellulaire (mitose ou méiose) en interagissant avec la tubuline, protéine constitutive de ce fuseau.
- Enfin, de nombreux autres produits possèdent des activités importantes mais leurs mécanismes d'action, quand ils sont connus, sont singuliers : les espérAMYCINES et composés appa-

rentés, la bléomycine, etc. qui agissent sur les structures nucléiques en s'y intercalant (*vide supra*) et en réagissant, ensuite, avec ces structures. Ils les disloquent et/ou se fixent à elles en les empêchant de fonctionner correctement.

Nous avons choisi, dès 1968, dans notre laboratoire, de consacrer une partie de nos efforts à la recherche et, si possible, à la découverte de nouveaux agents antitumoraux médicalement importants. C'est dans le domaine des poisons du fuseau que nous avons surtout travaillé. Et, ce, pour au moins deux raisons :

- La première, évidente, est qu'un processus cancéreux est, avant tout, basé sur une série de divisions «anarchiques» d'une certaine lignée cellulaire. En quelque sorte, une cellule tumorale ressemble davantage à une cellule embryonnaire qu'à une cellule adulte différenciée. Le cycle cellulaire est contrôlé par des facteurs cellulaires dont certains, les facteurs de division puis de croissance, souvent analogues à des «oncogènes», sont encore mal connus dans leur mécanisme d'action et dans leurs structures.
- La seconde est que nous préférons rechercher des produits qui agiraient au stade de la division cellulaire et pas à celui de la synthèse de l'ADN ou en s'intercalant à lui (ou à l'ARN). On peut, en effet, sans doute s'attendre à davantage d'effets secondaires délétères de la part de produits susceptibles d'agir au niveau des acides nucléiques (effets mutagènes).

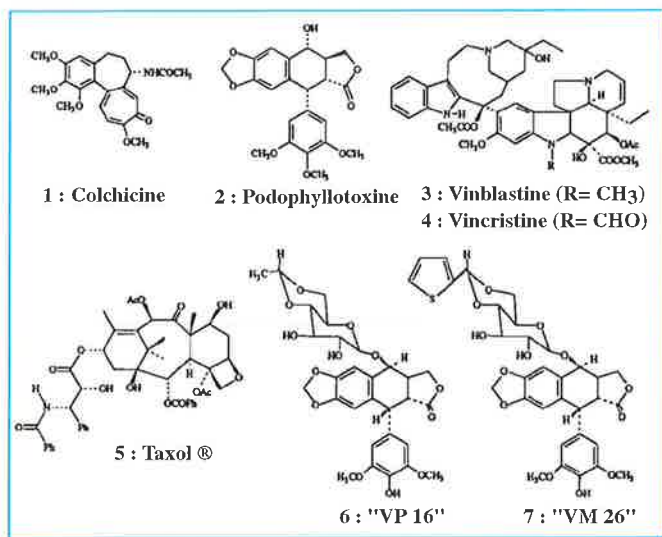
Quoi qu'il en soit, nous nous sommes lancés à la recherche de nouvelles substances antitumorales. Plusieurs «poisons du fuseau» étaient connus. Le premier d'entre-eux, la colchicine **1**, extraite de la colchique, connue depuis longtemps pour ses propriétés thérapeutiques dans le traitement de la goutte et pour son action sur la division cellulaire : la colchicine a été utilisée, depuis longtemps, pour préparer des cellules polyploïdes, pour doubler le nombre des chromosomes (de  $n$  à  $2n$ ) des cellules haploïdes (multiplication végétative d'espèces sans reproduction sexuée pour conserver le patrimoine génétique). C'est la colchicine qui a permis d'isoler, par chromatographie d'affinité, sa cible biologique : la tubuline, protéine d'une importance capitale que l'on trouve chez tous les organismes eucaryotes. C'est cette protéine (un dimère de  $2 \times 55\,000$  daltons) qui est à la base, par polymérisation (GTP asique), de la formation des microtubules puis, finalement, du fuseau. La colchicine **1**, comme d'autres poisons du fuseau, la podophyllotoxine **2** (extraite de la podophylle et utilisée pour le traitement des verrues), les alcaloïdes de la pervenche de Madagascar : vinblastine **3** et vincristine **4** ont, en commun, d'inhiber la polymérisation de la tubuline en microtubules. Un autre type de produit est connu pour

\* Directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN) du CNRS, directeur général de la Recherche et de la Technologie au ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. ICSN, avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : (1) 69.82.30.95. Fax : (1) 64.46.00.67.

Conférence présentée à SFC 94 (Lyon-Villeurbanne, 26/30 septembre 1994).

inhiber la dépolymérisation des microtubules en tubuline et empêcher ainsi la disparition du fuseau à la fin de la division cellulaire : le Taxol **5**, extrait des écorces des ifs et, en particulier, de l'if d'Europe, *Taxus baccata* L. Le Taxol, provoque également l'assemblage des microtubules.

Tous ces produits sont des produits naturels. La colchicine (ou ses dérivés) n'a pas encore conduit à des applications en chimiothérapie des cancers, alors que les autres produits cités, podophyllotoxine (ou ses dérivés VP16, **6** et VM26, **7**), vinblastine **3**, vincristine **4**, taxol **5**, sont des médicaments antitumoraux (formules 1 à 7).



La cible biologique unique (ou principale) de tous ces produits étant la tubuline, il fut facile de mettre au point dans notre laboratoire un test biologique de sélection de produits qui pourraient alors constituer de nouveaux poisons du fuseau et, éventuellement, de nouveaux médicaments antitumoraux.

La tubuline qui est utilisée pour ces tests, facile à mettre en œuvre dans un laboratoire de chimie tel que le nôtre, est préparée à partir de cerveaux de porc, bœuf ou mouton par des cycles successifs de polymérisation-dépolymérisation [1]. Cette préparation peut être conservée plusieurs semaines au froid.

L'évaluation biologique des produits examinés doit se faire la même journée et en utilisant la même préparation de tubuline de façon à éviter des variations incontrôlées. On mesure simplement le pouvoir inhibiteur éventuel des produits examinés de la polymérisation (ou de la dépolymérisation) du système tubuline  $\leftrightarrow$  microtubules.

L'utilisation de ce simple test nous a permis de retenir pour des études pharmacologiques ultérieures : la Navelbine et le Taxotère, devenus des médicaments antitumoraux importants.

## La Navelbine (ou nor-5' anhydro( $\Delta^{15',20'}$ ) vinblastine)

En 1957, les recherches entreprises indépendamment par les chercheurs de l'université du Western Ontario à London (Canada) et ceux de la firme industrielle Eli Lilly à Indianapolis (États-Unis) [2] débouchèrent sur l'isolement, l'analyse structurale et le développement, en chimiothérapie des cancers, de deux alcaloïdes complexes isolés de la pervenche de Madagas-

car : *Catharanthus roseus* G. Don (Apocynacées) : la vinblastine **3** et la vincristine **4**. Ces deux alcaloïdes rentrent, encore de nos jours, plus de trente-cinq ans après leur découverte, dans beaucoup de mélanges de produits utilisés en chimiothérapie des cancers. Du fait de leur complexité chimique, la synthèse de ces produits a résisté, jusqu'en 1974, aux efforts de nombreux groupes de recherche. Cette année-là, nous avons, dans notre laboratoire, résolu ce problème en utilisant une synthèse biomimétique qui consiste à unir les deux précurseurs de ces alcaloïdes complexes que sont la catharanthine **8** et la vindoline **9** [3]. Cette union s'effectue en utilisant la réaction de Polonovski modifiée, également découverte dans notre laboratoire : (schéma 1).

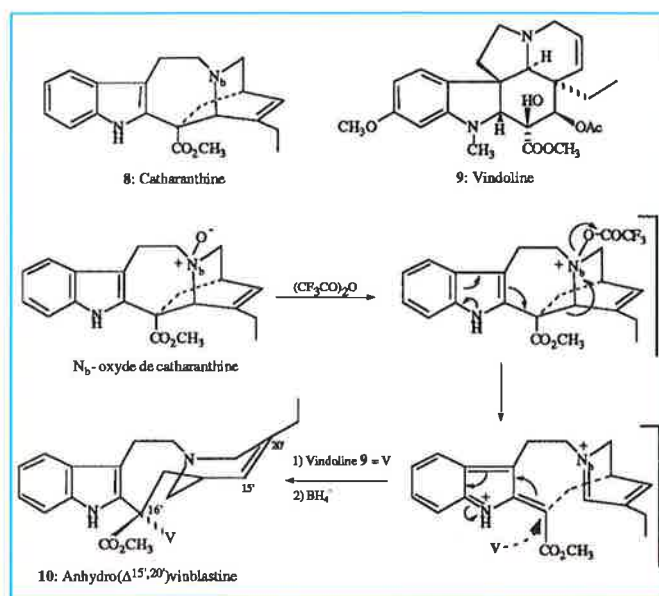


Schéma 1.

Une fois obtenue l'anhydro( $\Delta^{15',20'}$ ) vinblastine **10**, celle-ci est à nouveau soumise aux conditions de la réaction de Polonovski modifiée [4]. Il en résulte la formation d'un dérivé nor : la nor(5') anhydro( $\Delta^{15',20'}$ ) vinblastine **11** à laquelle nous avons donné le nom de Navelbine, qui est devenu, par la suite, son nom de marque déposée, la dénomination commune étant vinorelbine. Ce médicament a été développé en collaboration avec les laboratoires Pierre Fabre et, bientôt, Burroughs-Wellcome et Kyowa-Hakko (sous licence Pierre Fabre) (schéma 2).

La Navelbine **11** s'est révélée un puissant médicament antitumoral utilisé dans le traitement des cancers pulmonaires dits «non à petites cellules» et dans les cancers du sein [5]. D'autres tumeurs y sont également sensibles. De plus, la Navelbine semble être active par voie orale. La Navelbine vient d'être agréée aux États Unis.

## Le Taxotère

En 1962, le National Cancer Institute (NCI) aux États-Unis et le département fédéral de l'Agriculture (USDA), dans le cadre d'un vaste programme qui consistait en la récolte de plantes de toute origine et l'évaluation de leurs propriétés antitumorales éventuelles, récoltent, pour la première fois, les différentes parties d'une espèce d'if croissant dans les forêts du Nord-Ouest des États-Unis (États de Washington, Oregon, Montana, etc.). Cette espèce est identifiée à *Taxus brevifolia*.

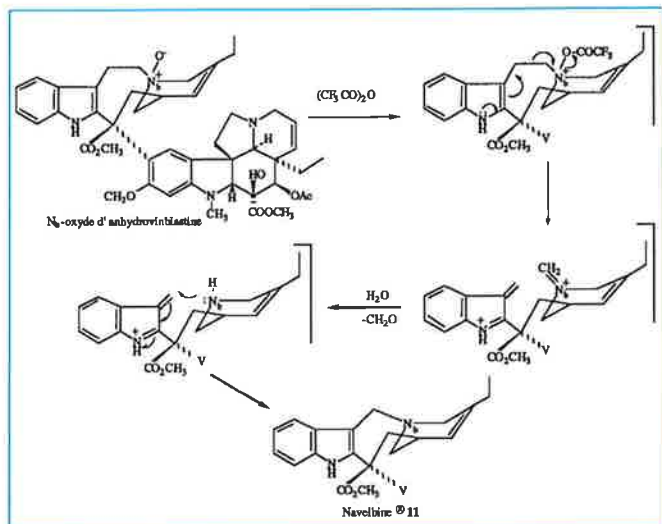


Schéma 2.

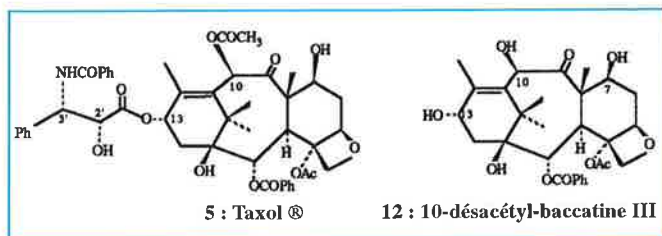
Rapidement, les extraits des différentes parties de ces arbres sont évalués pour leurs propriétés cytotoxiques et antitumorales éventuelles, au Research Triangle Institute (Dr M.E. Wall).

On découvre alors les propriétés intéressantes de certains de ces extraits, en particulier celui préparé à partir des écorces du tronc de cet arbre. Le produit responsable de cette activité est isolé, appelé Taxol 5, sa structure établie et publiée en 1971 par Monroe Wall et collaborateurs [6]. Il s'agit d'un diterpène tricyclique portant un quatrième cycle oxétanique et abondamment fonctionnalisé. Malheureusement, le Taxol est très peu soluble dans les excipients généralement utilisés pour les injections. C'est probablement l'une des raisons pour lesquelles, malgré sa puissante activité, il n'est pas développé avec toute la célérité désirable. Sans doute, aussi, y avait-il, à cette époque, des produits concurrents plus faciles à administrer ? De plus, la teneur des écorces de tronc est très faible (environ 0,1 g/kg).

Le mode d'action original du Taxol fut élucidé, en 1979, par Susan Horwitz [7] : le Taxol empêche la disparition du fuseau à la fin de la division cellulaire et favorise l'assemblage des microtubules (formules 5 et 12).

Nous décidions, dès 1979, d'ouvrir ce domaine de recherche dans notre Institut. L'occasion fait quelquefois le larron, comme l'on dit. Cette occasion se présenta à l'occasion du percement d'une route dans le parc de notre campus à Gif-sur-Yvette ; plusieurs ifs furent abattus. Nous récupérâmes alors des quantités importantes de toutes les parties de ces arbres. Il s'agissait, là, de l'If d'Europe : *Taxus baccata* L. C'est un très bel arbre (ceux, anglais, qui contribuèrent à nos défaites de Crécy et d'Azincourt !), il est encore utilisé pour la confection de meubles magnifiques.

L'un des problèmes majeurs qui pouvait freiner le développement thérapeutique éventuel du Taxol était sa faible abondance (voir plus haut). Cet aspect primordial des choses ne nous avait, évidemment, pas échappé. En effet, les ifs sont des



arbres à croissance très lente : ceux qui sont utilisés pour leur écorce sont centenaires ou pluricentenaires. Il faut abattre trois arbres pour le traitement d'un patient pendant un an.

Malgré cela, le NCI et les laboratoires Bristol-Myers-Squibb (BMS) ont signé un accord selon lequel BMS produira 25 kg de Taxol à partir des ifs des forêts du Nord-Ouest des États-Unis. Bien entendu, cette affaire a fait beaucoup de bruit dans ce pays car ce sont des dizaines de milliers d'arbres qu'il faudrait abattre. Les ligues écologistes se sont organisées à ce sujet, mais aussi pour protéger une espèce de hibou tacheté qui a l'habitude de nicher dans les ifs ! Nous nous sommes donc attaqués à cet ensemble de problèmes.

Le rendement en Taxol des écorces de tronc des ifs européens est tout aussi faible; de plus, le Taxol qui en est obtenu est difficile à purifier car il est accompagné d'un composé analogue : la céphalomanine, également actif.

Devant ces difficultés, nous avons décidé d'examiner toutes les autres parties de l'arbre : bois, racines et, bien sûr, feuilles (aiguilles)(photo 1), et de suivre, avec le test à la tubuline (voir plus haut), l'activité des extraits obtenus. C'est ainsi qu'une activité biologique fut notée dans un extrait de feuilles. Le fractionnement de cet extrait conduisit au produit pur responsable de l'activité : la 10-désacétyl-baccatine III 12 [8]. Ce composé est présent dans les feuilles à la concentration de 0,5 à 1 g/kg. Sa structure chimique est celle du Taxol qui aurait perdu sa chaîne latérale estérifiant l'alcool secondaire placé en C<sub>13α</sub> et un groupe acétate en C<sub>10</sub> (le dérivé ayant conservé le groupe acétate en C<sub>10</sub> peut, également, être isolé quoique avec un plus faible rendement).

La 10-désacétylbaccatine III 12 a donc été isolée grâce à l'activité sur la tubuline qu'elle conférerait aux extraits de feuilles d'if qui la contenait. Elle est, toutefois, pratiquement inactive *in vivo*. En effet, nous avons établi, d'après l'évaluation *in vitro* et, surtout, *in vivo* effectuée sur plusieurs dizaines de composés préparés dans la série du Taxol, que la présence de la chaîne latérale en C<sub>13α</sub>, peu ou pas modifiée, était, toutes choses étant égales par ailleurs, nécessaire à l'activité *in vivo*.

La 10-désacétylbaccatine III 12 allait donc constituer une matière première importante pour la préparation du Taxol. Elle est isolée, avec un rendement cinq à dix fois supérieur à celui du Taxol, des écorces de tronc et, qui plus est, à partir des feuilles d'if, ressource renouvelable et quasiment inépuisable ce qui constitue un progrès décisif en regard :

- des difficultés d'approvisionnement du Taxol lorsqu'il est isolé des seules écorces de tronc ;
- des difficultés écologiques provenant de l'abattage intensif des arbres dans les forêts.

Et puis, comme nous l'allons voir, les recherches entreprises sur l'hémisynthèse du Taxol allaient conduire à un produit encore plus intéressant que le Taxol : le Taxotère 14.

En effet, disposant de quantités de 10-désacétylbaccatine III 12 seulement limitées par la récolte des feuilles d'if européen, nous nous sommes intéressés à la synthèse du Taxol.

La première synthèse a consisté à greffer l'acide cinnamique sur l'hydroxyle secondaire en C<sub>13α</sub> après avoir correctement protégé les hydroxyles en 7 et 10, (composé 13). L'hydroxyamination de la double liaison cinnamique a été effectuée de différentes manières ; la méthode finalement retenue a été celle de B. Sharpless. Elle conduit aux quatre diastéréoisomères attendus [9]. Après déprotection des fonctions





Figure 1 - If d'Europe (*Taxus baccata* L.).

carbonates en C<sub>7</sub> et C<sub>10</sub>, le composé **14** portant l'hydroxyle en 2' et la fonction carbamate en 3' et de configuration 2'R, 3'S, possède la configuration absolue du Taxol [10], telle qu'elle a été établie par Monroe Wall [6]. Ce composé, le Taxotère **14** (dénomination commune docétaxel) fut sélectionné grâce au test tubuline [11]. Il franchit, ensuite, l'un après l'autre, tous les tests de sélection biologiques, toxicologiques et, après les phases d'évaluation clinique I et II, il est maintenant en phase clinique III. Le développement tant chimique (synthèse industrielle) que pharmacologique ou médical a été réalisé en collaboration avec les chercheurs, ingénieurs, techniciens, biologistes et médecins de Rhône-Poulenc Rorer. Ce développement est assuré au plan mondial et représente, comme dans le cas de la Navelbine, un bel exemple d'interaction entre la recherche publique et la recherche industrielle (schéma 3).

Le Taxol **5** peut être également obtenu par cette voie d'hydroxyamination, après déprotection de la fonction carbamate du composé **14** acétylé en C<sub>10</sub> et benzylation [11].

La seconde synthèse du Taxol **5** et du Taxotère **14**, applicable au niveau industriel, consiste à estérifier l'alcool secondaire du C<sub>13α</sub> par la chaîne latérale correspondante [12], obtenue par synthèse totale.

Le Taxotère, présente, sur le Taxol plusieurs avantages :

- il est plus actif (jusqu'à 2,5 fois *in vitro*). En clinique, cette supériorité d'action se retrouve mais il faudra attendre la fin de l'évaluation clinique (phase III) pour la mesurer avec précision ;
- il est plus soluble et sa biodisponibilité est meilleure. Le Taxol doit, en effet, être administré dans un excipient émulsif

fiant appelé «Cremophor» qui peut provoquer certains accidents secondaires ;

- la dose thérapeutique utilisée est environ moitié moindre que celle du Taxol ;
- enfin, il précède de deux étapes le Taxol lors de l'hémisynthèse du Taxol. En effet, le Taxotère est déprotégé de son groupe t-Boc remplacé par un groupe benzoyle et l'hydroxyle en C<sub>7</sub> est acétylé ; on obtient ainsi le Taxol.

## Relations structure-activité dans la série du Taxol

La préparation et l'évaluation biologique de plusieurs dizaines de produits originaux préparés dans la série du Taxol permettent de se faire une idée des éléments structuraux qui sont nécessaires à la manifestation d'une activité antitumorale :

- La chaîne latérale, telle qu'on la trouve dans le Taxol, peu modifiée, est indispensable, liée au restant de la molécule ; elle est, en elle-même, dépourvue d'activité.
- La partie principale de la molécule de Taxol, diterpénique, est également inactive *in vivo* (bien que certains composés voisins, telle la 10-désacétylbaccatine III, se lient avec la tubuline).
- Il faut donc, à la fois, la chaîne latérale et la structure diterpénique pour obtenir des produits actifs.
- Le cycle oxétanne est nécessaire ; son ouverture conduit à des produits inactifs.
- La structure de la chaîne latérale, en particulier sa conformation et la configuration absolue de ses substituants en 2' et 3', est essentielle.

– La partie supérieure (Nord) de la molécule de Taxol (ou de Taxotère) constitue la partie (relativement) hydrophile alors que la partie inférieure (Sud) représente la partie (relativement) hydrophobe. Cet aspect des choses est certainement très important pour la fixation du Taxol (ou Taxotère) sur la tubuline ; quant à la chaîne latérale, elle doit sans doute participer à accroître la fixation des «taxoïdes» sur la tubuline.

Des études de modélisation moléculaire jointes aux résultats des études cristallographiques réalisées sur le Taxotère montrent le rôle important du substituant t-Boc qui affine encore la conformation active optimale dans cette série [13]. Cette conformation active est, pour l'instant et à notre connaissance, optimale pour le Taxotère. Elle se répercute sur la réponse biologique et, mieux, thérapeutique.

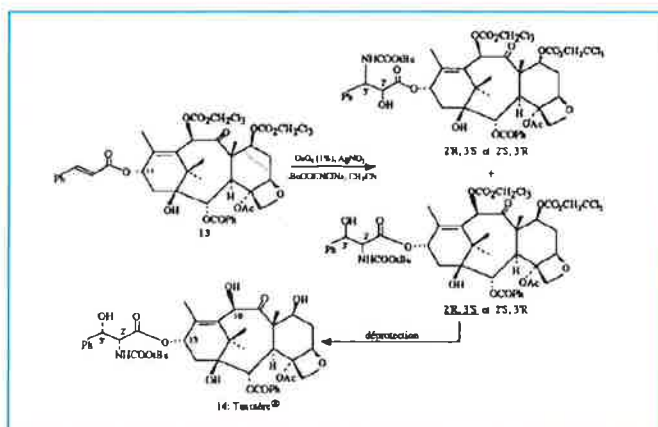


Schéma 3.

## Activités thérapeutiques

Le Taxol et le Taxotère représentent un progrès important dans le domaine de la chimiothérapie des cancers [14] ; il reste à évaluer, avec plus de précision, la grandeur de ce progrès.

Les résultats thérapeutiques les plus spectaculaires ont été obtenus dans le traitement des cancers de l'ovaire résistants à tout traitement, en particulier ceux devenus chimio-résistants. Le taux de réponses positives est, dans ces cas, de l'ordre de 40 %. Ce qui est un résultat exceptionnel. Il semble que Taxol et le Taxotère soient également actifs dans le traitement des tumeurs du sein, des poumons, du pancréas. Mais il faut attendre les résultats de l'évaluation clinique (phase III) pour se prononcer avec certitude.

De plus, il est très probable que l'association du Taxol ou Taxotère avec d'autres agents antitumoraux, comme cela est le cas de tous les agents antitumoraux actuellement utilisés, augmentera considérablement la portée thérapeutique de ces nouveaux médicaments. L'association Taxotère (ou Taxol)-Étoposide 6 devrait, à cet égard, être intéressante : l'Étoposide est un dérivé hémisynthétique de la podophyllotoxine préparé par les laboratoires Sandoz. Il a été reconnu comme un inhibiteur de la topoisomérase-II qui joue un rôle très important lors de la division cellulaire où elle concourt à la réplication des chromosomes. Il n'est pas impossible que cette topoisomérase (au même titre que certains autres facteurs qui contrôlent le bon déroulement de la division cellulaire) fasse partie des protéines associées aux microtubules, abrégées, de l'anglais, en MAP. Il y a là un très beau sujet de recherche qui pourrait déboucher sur des aspects importants de la biologie cellulaire.

## Conclusion

La recherche de nouvelles substances antitumorales entreprise dans notre laboratoire, il y a plus de vingt ans, a débouché sur la mise à la disposition du corps médical de deux produits nouveaux et importants :

– La Navelbine, active dans le traitement des cancers pulmonaires (non à petites cellules) et de cancers du sein et mise sur le marché.

– Le Taxotère, actif dans les cancers du sein et du poumon, et dont les études cliniques sont pratiquement achevées.

Il s'agit de deux produits d'origine naturelle, modifiés dont les spectres d'activité thérapeutique s'élargiront encore.

Les retombées, en biologie fondamentale, des études portant sur ces deux types de produit seront probablement importantes, en particulier dans le domaine de la physiologie cellulaire (contrôle de la division) et dans celui des fonctions de la tubuline et des microtubules.

Ces travaux représentent d'excellents exemples qui montrent, sans contestation possible que les ressources naturelles sont encore immenses. Près de 90 % des têtes de séries de médicaments ont pour origine un produit naturel. 10 %, à peu près, du «magasin du Père Bon Dieu» ont été inventoriés. Il y a donc encore beaucoup de travail !

## Remerciements

Les travaux qui sont résumés ci-dessus ont été effectués à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles et dans de nombreux laboratoires extérieurs impliqués dans leur développement ; ils sont dus à des dizaines de

chercheurs de tous grades et de toutes nationalités. Leurs noms figurent dans les publications qui sont citées dans l'index bibliographique qui suit qui n'a pas pu, faute de place, être présenté de manière complète. Que tous ces collaborateurs soient remerciés : notamment Mme Nicole Langlois qui fut à l'origine de la percée vers la Navelbine, en réalisant, pour la première fois, la synthèse des alcaloïdes du type de la vinblastine ; Daniel Guénard et Françoise Guéritte-Voegelein qui, dans le domaine du repérage des substances actives par le «test à la tubuline», permirent de «pêcher» Navelbine et Taxotère. Et tous leurs nombreux et enthousiastes collaborateurs. Enfin, bien sûr, tous les collègues biologistes et médecins : Georges Mathé et les chercheurs de l'Institut de Cancérologie et d'Immunogénétique de Villejuif (et Mlle Chenu) ; les biologistes du Laboratoire de Toxicologie Fondamentale du CNRS à Toulouse : S. Cros, M. Wright et leurs collaborateurs.

Last but not least, F. Lavelle et ses collègues de Rhône-Poulenc Rorer (chimistes, biologistes et médecins) pour le développement du Taxotère. Les laboratoires Pierre Fabre et leurs chercheurs et «développeurs» pour la Navelbine. Et le Dr J.-L. Fabre «project-leader» du Taxotère, chez Rhône-Poulenc Rorer.

Enfin, une fois encore, je voudrais remercier Françoise Guéritte-Voegelein pour son aide précieuse à la confection de cette publication.

## Références

- [1] Shelanski M., Gaskin F., Cantor C.R., Microtubules assembly in the absence of added nucleotides, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1973**, *70*, p. 765-768.
- [2] a) Johnson I.S., Wright H.F., Svoboda G.H., Lantis J., Antitumor principles derived from *Vinca rosea* Linn., Vincaléukoblastine and Leurosine, *Cancer research*, **1960**, *76*, p. 882-894. b) Noble R.L., Beer C.T., Cutts J.H., Role of chance observations in chemotherapy : *Vinca rosea*, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **1958**, p. 882-894.
- [3] Langlois N., Guéritte F., Langlois Y., Potier P., Application of a modification of the Polonovski reaction to the synthesis of Vinblastine-type Alkaloids, *J. A. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, p. 7017-7024.
- [4] Mangeney P., Andriamialisoa R. Z., Lallemand J.-Y., Langlois N., Langlois Y., Potier P., 5'-Nor anhydrovinblastine, prototype of a new class of vinblastine derivatives, *Tetrahedron*, **1979**, *35*, p. 2175-2179.
- [5] a) Depierre A., Lemarie E., Dabouis G., Garnier G., Jacoulet P., Dalphin J.-C., Efficacy of Navelbine (NVB) in non-small cell lung cancer (NSCLC), *Sem. Oncol.*, **1989** (suppl. 4), p. 26-29. b) Canobbio L., Boccardo F., Pastorino G., Brema F., Martini, Resasco M., Santi L., Phase II Study of Navelbine in advanced breast cancer, *Sem. Oncol.*, **1989** (suppl. 4), p. 33-36.
- [6] Wani M. C., Taylor H. L., Wall M. E., McPhail A. T., Plant antitumor agents VI. The isolation and structure of taxol, a novel antileukemic and antitumor agent from *Taxus brevifolia*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, p. 2325-2327.
- [7] Schiff P. B., Fant J., Horwitz S. B., Promotion of microtubule assembly *in vitro* by taxol, *Nature*, **1979**, *277*, p. 665-667.
- [8] Chauvière G., Guénard D., Picot F., Senilh V., Potier P., Structural analysis and biochemical study of isolated products of the yew : *Taxus baccata* L, *C. R. Acad. Sci. ser 2*, **1981**, *293*, p. 501-503.
- [9] Mangatal L., Adeline M.-T., Guénard D., Guéritte-Voegelein F. and Potier P., Application of the vicinal oxyamination reaction with asymmetric induction to the hemisynthesis of taxol and analogues, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, p. 4177-4190.
- [10] Guéritte-Voegelein F., Guénard D., Mangatal L., Potier P., Guilhem J., Cesario M., Pascard C., Structure of a synthetic taxol precursor : N-tert-butoxycarbonyl-10-deacetyl-N-debenzoyltaxol, *Acta Cryst.*, **1990**, *C46*, p. 781-784.
- [11] Guéritte-Voegelein F., Guénard D., Lavelle F., Le Goff M.-T., Mangatal L., Potier P., Relationships between the structure of taxol analogues and their antimetabolic activity, *J. Med. Chem.*, **1991**, *34*, p. 992-998.
- [12] Denis J.-N., Greene A. E., Guénard D., Guéritte-Voegelein F. and Potier P., Highly efficient, practical approach to natural taxol, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, p. 5917-5919.
- [13] Guénard D., Guéritte-Voegelein F., Potier, P. Taxol and Taxotère : Discovery, Chemistry and Structure-Activity relationships, *Accounts of Chemical Research*, **1993**, *26*, p. 160-167.
- [14] Pazdur R., Kudelka A. P., Kavanagh J. J., Cohen P. P., Raber M. N. The taxoids : paclitaxel (Taxol) and docetaxel (Taxotère), *Cancer Treatment Reviews*, **1993**, *19*, p. 351-386.

# Les calixarènes : de la Bakélite aux édifices supramoléculaires

Zouhair Asfari\* docteur, Jacques Vicens\* chargé de recherche

*Grâce à la docilité de l'imagination, les propriétés d'un édifice et celles intimes d'une substance quelconque s'éclairent mutuellement.*

*La méthode de Léonard de Vinci*

*Paul Valéry*

Les calixarènes sont des macrocycles formés de  $n$  unités phénoliques ( $n = 4-8$ ) liées entre elles par des ponts méthyléniques au niveau des positions *ortho* de la fonction hydroxyle. Les calixarènes sont généralement préparés par condensation du formaldéhyde sur un *p*-alkylphénol en présence d'une base à haute température. Ils ont été appelés calixarènes par C. D. Gutsche en raison de l'analogie de forme entre le tétramère cyclique dérivant du *p*-phényl phénol et un vase grec du nom «calix crater». Les tétramères cycliques existent sous quatre conformations : cône, cône partiel, 1,2-alternée et 1,3-alternée. L'association d'une conformation avec l'introduction de substituants fonctionnalisés pour une propriété choisie en font des «plates-formes» de choix pour le chimiste moléculaire et supramoléculaire. L'engouement actuel des chimistes pour ces nouvelles structures et architectures moléculaires provient vraisemblablement de la haute symétrie de ces molécules qui leur confère, en même temps, que la possibilité d'aller vers des édifices de plus en plus sophistiqués par des réactions d'auto-assemblage simples, une beauté intrinsèque allant de pair avec les propriétés espérées. Ils sont l'objet d'études fondamentales dans la chimie, la physique et la biochimie. Depuis peu de temps ils font leurs débuts dans l'industrie.

\* École Européenne des Hautes Études des Industries chimiques de Strasbourg, URA 405, Chimie des interactions moléculaires spécifiques, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.41.68.00. Fax : 88.60.45.39.

## Historique et synthèse

Bien que la chimie des calixarènes se soit développée durant les dix dernières années [1,2], leur existence remonte aux premières condensations d'un phénol sur le formaldéhyde pour donner une résine phénolique. En 1872, A. von Baeyer [3]

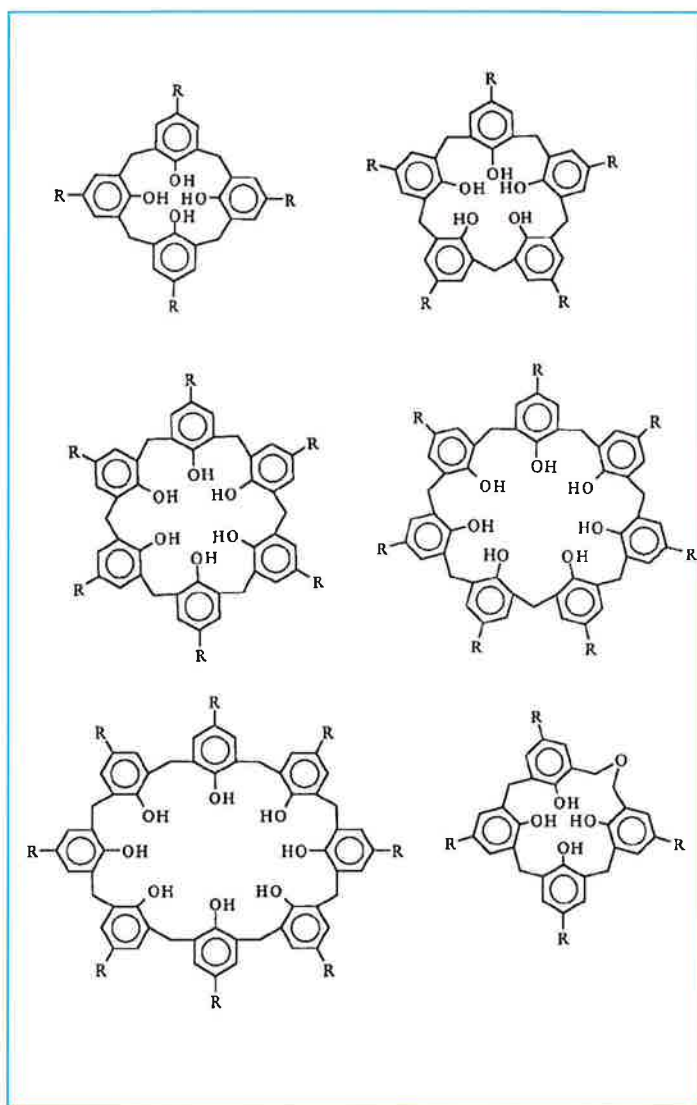


Figure 1 - Les calixarènes, des produits de condensation d'un *p*-alkylphénol avec le formaldéhyde.

condense pour la première fois à Strasbourg du paraformaldéhyde en solution aqueuse sur du phénol en présence de soude. Après chauffage il obtient une résine qu'il ne peut caractériser. Trente ans plus tard, L. Baekeland [4] utilise la même réaction pour fabriquer une résine à la fois élastique et résistante qu'il commercialise sous le nom de «Bakélite» avec le succès que l'on connaît. Afin de réduire le degré de condensation et de réticulation, Zinke et Ziegler [5], en 1944, utilisent des phénols substitués en position *para* et identifient, par le moyen de la microanalyse et de la spectrométrie infrarouge, le tétramère cyclique dérivant du *p-tert*-butylphénol. En 1978, Gutsche et coll. [6] décrivent la synthèse des tétra-, hexa- et octamères cycliques à partir du même phénol et introduisent le nom de calixarènes pour désigner cette famille de macrocycles. La figure 1 montre la mosaïque complète des calixarènes ainsi que la structure d'un bishomooxalix[4]arène (contenant un motif  $-CH_2O-$  supplémentaire dans l'anneau du macrocycle) aussi isolé au cours des réactions de préparation des calixarènes. A la suite des travaux de Gutsche, les calixarènes deviennent des molécules qui entrent rapidement dans le domaine de la chimie supramoléculaire [7] au même titre que les éthers couronnes, les cryptands, les sphérands et les cyclodextrines.

## Études conformationnelles

La représentation spatiale obtenue à partir de modèles moléculaires indique que les calixarènes peuvent adopter différentes conformations et qu'avec une augmentation du nombre de noyaux aromatiques, le macrocycle devient plus flexible. L'analyse conformationnelle des calixarènes s'effectue par les moyens de la RMN et de la cristallographie [8]. Ces deux techniques montrent qu'à basse température ou à l'état solide les calix[4]- et -[5]arènes adoptent une conformation cône [8]. Les calix[6]arènes ont une conformation stable de cône pincé [8]. Les calix[7]arènes ne présentent aucune symétrie [8]. Les calix[8]arènes sont hautement symétriques avec une conformation en couronne ou en anneau plissé [8]. Malgré les différences de taille de cycle, les énergies d'interconversion des calixarènes sont du même ordre de grandeur de ~ 12-14 kcal/mole [8]. Ce même ordre de grandeur est expliqué par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires circulaires entre les fonctions hydroxyles. Ces liaisons hydrogène dirigent le processus d'interconversion [8].

La figure 2 montre les quatre conformations, qui ont été attribuées aux calix[4]arènes que Gutsche a appelées : conformations cône, cône partielle, 1,2-alternée et 1,3-alternée [8]. La conformation cône est la plus stable alors que la conformation 1,2-alternée est la plus rare [8].

## Reconnaissance de molécules neutres

La présence de noyaux aromatiques dans un arrangement cyclique donne aux calixarènes une structure semblable à celle des cyclodextrines. Par exemple, le tétramère dans la conformation cône présente une cavité hydrophobe pouvant accueillir des molécules aromatiques telles que le benzène ou le toluène [9]. La forme de la cavité hydrophobe déterminée par diffraction aux rayons-X à l'état cristallin a une symétrie  $C_{4v}$  potentiellement

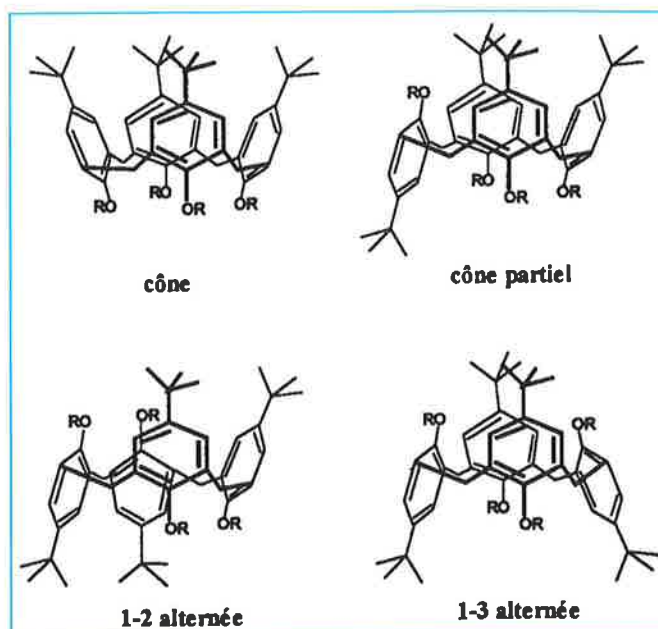


Figure 2 - Différentes conformations des calix[4]arènes.

capable de reconnaissance moléculaire [9]. Dans la plupart des cas, les inclusions étudiées à l'état solide sont dues à des interactions attractives du type  $CH_3-\pi$  [9].

Cette observation a permis la mise au point de la séparation des isomères du xylène [10]. La méthode est simple. Il suffit de cristalliser le calixarène qui va piéger le substrat dans un mélange équimoléculaire d'*ortho*, *méta* et *para*xylènes [10]. Après filtration, les cristaux isolés sont dissous dans du chloroforme et analysés par chromatographie gazeuse afin de déterminer les proportions relatives en isomères ayant été inclus [10]. L'histogramme de la figure 3 montre que *p-iso*-propylcalix[4]arène a piégé lors de la cristallisation 9 molécules de *para*-xylène pour 1 de *méta*-xylène [10]. Le *p-iso*-propylbishomooxalix[4]arène a inclus préférentiellement 9 molécules d'*ortho*-xylène pour 1 de *para*-xylène [10].

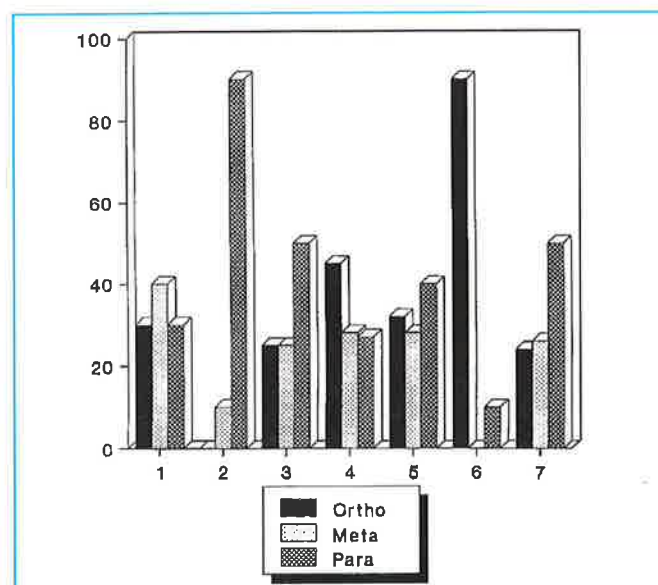


Figure 3 - Pourcentage d'extraction des xylènes par des calixarènes. 1. Mélange initial ; 2. *p-iso*-propylcalix[4]arène ; 3. *p-tert*-butylcalix[4]arène ; 4. *p-tert*-octylcalix[4]arène ; 5. double *p*-méthylcalix[4]arène ; 6. *p-iso*-propylbishomooxalix[4]arène ; 7. benzopinacole.

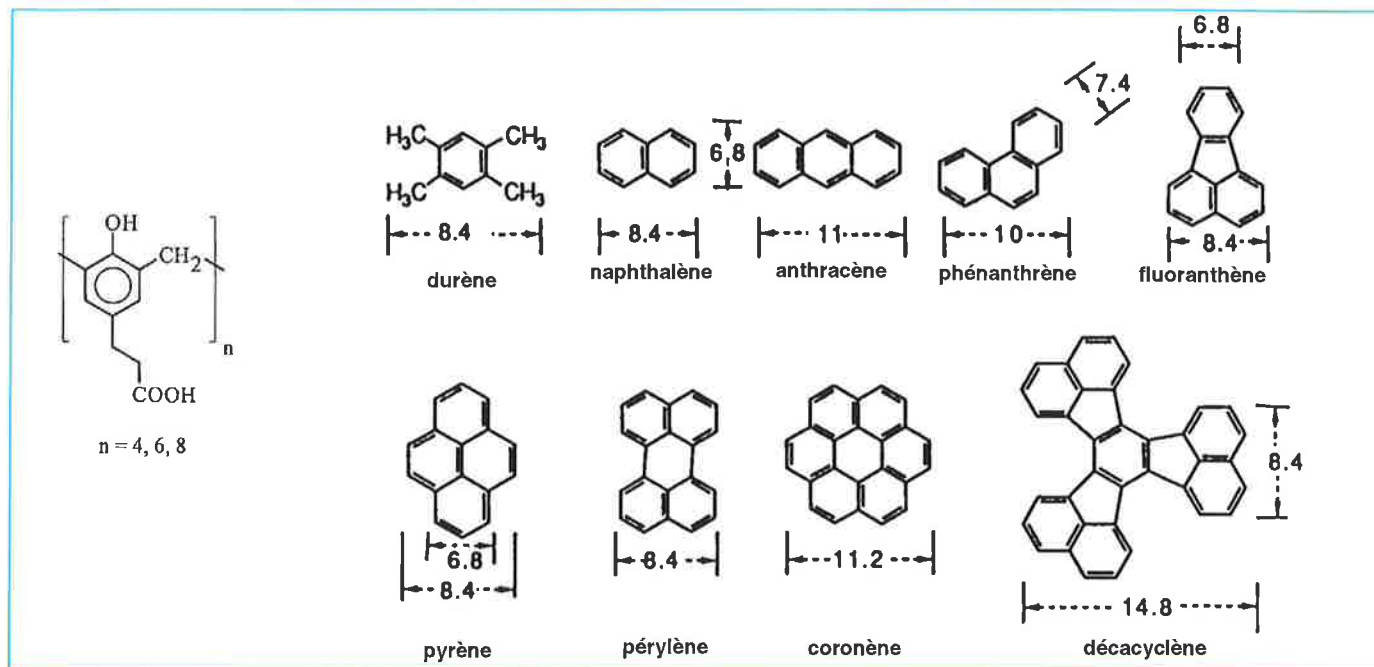


Figure 4 - Dimensions des molécules extraites par les calixarènes substitués en *para* par l'acide propionique.

Cette méthode de purification a permis d'isoler le fullerène (C<sub>60</sub>) pur à 99,8 % par cristallisation fractionnée d'un mélange (C<sub>60</sub>)/(C<sub>70</sub>)/(composés inconnus) dans les proportions 72/13/15 en utilisant le *p-tert*-butylcalix[8]arène comme récepteur moléculaire [11].

De la même façon, les calixarènes substitués en position *para* par l'acide propionique ainsi rendus solubles dans l'eau sont capables d'extraire dans ce milieu liquide des molécules aromatiques à l'état solide [12]. Les résultats d'extraction sont expliqués par une complémentarité de dimensions entre la cavité hydrophobe du calixarène et la taille de la molécule incluse [12]. Par exemple, les dérivés calix[4]arènes sont trop petits pour inclure le naphthalène ou le durène alors que les calix[8]arènes sont trop petits pour inclure le coronène et le décacyclène [12]. La figure 4 donne les dimensions des molécules extraites.

## Reconnaissance d'un ion

Les calixarènes isolés au cours des réactions de condensation sont chimiquement transformables en trois endroits : les fonctions hydroxyles, les noyaux aromatiques et les ponts méthyléniques [1,2]. L'introduction de groupements ionophores pouvant interagir avec des cations métalliques, associée à la conformation du calixarène «plate-forme» de base, conduit à l'élaboration de récepteurs ou de ligands capables de complexer sélectivement un cation [13]. La réaction d'O-alkylation du *p-tert*-butylcalix[4]arène avec le bromoacétate d'éthyle conduit à un récepteur ayant une forte sélectivité de complexation pour le sodium, due à la conformation cône du calixarène induisant une convergence des groupements carbonyles vers le métal [14]. Cette convergence a été démontrée pour le dérivé tétraamide du *p-tert*-butylcalix[4]arène par diffraction aux rayons-X à l'état cristallin de son complexe avec KSCN [15]. La structure complexe est donnée dans la figure 5. D'une manière générale, les réactions avec les composés  $\alpha$ -halogénocarbonylés ont

conduit à des familles de calix[4]- et calix[6]arènes, supportant des fonctions esters, carbonyles, amides, thioamides et carboxyliques capables de complexer les cations [16]. L'introduction de pontages en position 1,3- (le pontage se fait entre deux atomes d'oxygène opposés) produit des macrobicycles tels que les calix-couronnes [17], les calix-sphérands [18], les calix-cryptands [19] et les calix-base de Schiff [20] présentant des propriétés uniques de complexation.

Un double pontage permet la synthèse de calix[4]-*bis*-couronnes, montrés dans la figure 6, dont la haute symétrie due à la conformation 1,3-alternée du calix[4]arène est adaptée à la complexation des cations sphériques tels que les alcalins [21]. Ces derniers calixarènes sont préparés par réaction du calix[4]arène avec différents polyéthylène glycol d'itosylates choisis après arrachement des protons phénoliques par une base forte. Les calix[4]arène-*bis*-couronnes comportant 6 atomes d'oxygène dans la chaîne glycolique ont montré des sélectivités importantes lors du transport du césium à travers des membranes liquides supportées pour la décontamination de milieux modélisant les effluents acides (milieux nitriques) à forte teneur en sodium. Les sélectivités peuvent être de l'ordre sodium/césium 1/50 000 [21].

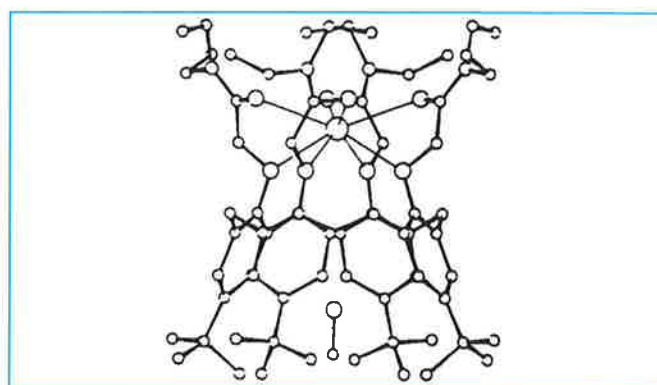


Figure 5 - Structure par diffraction RX du complexe 1:1 entre le tétraamide du *p-tert*-butylcalix[4]arène et KSCN.

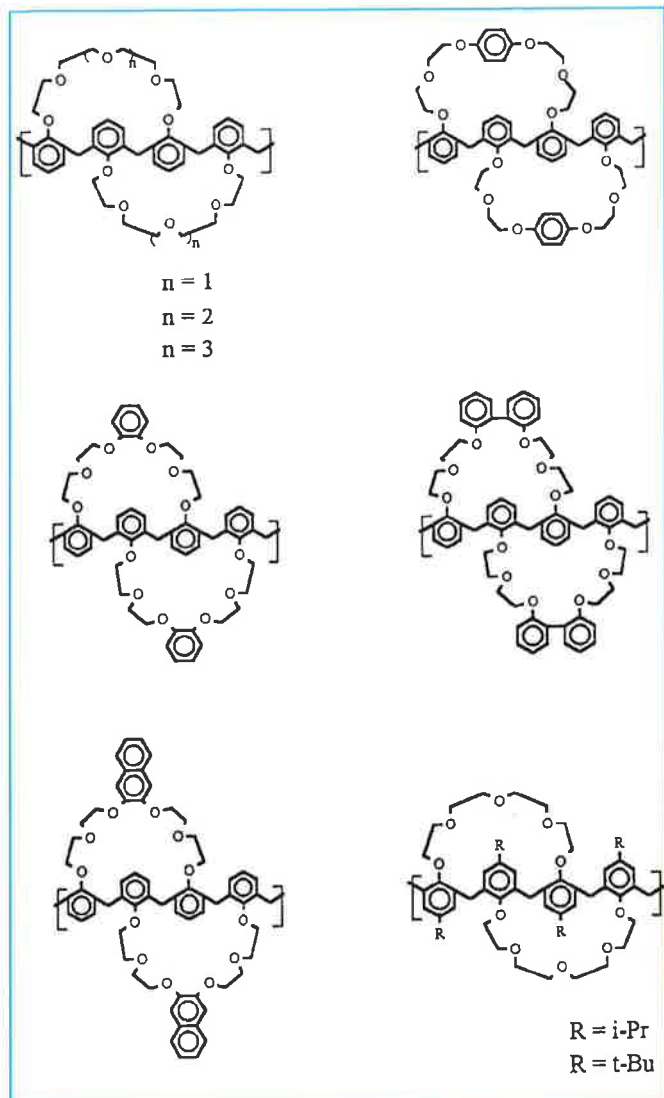


Figure 6 - Différents calix[4]-bis-couronnes synthétisés.

La reconnaissance cationique et les fortes sélectivités de complexation et de transport observées ont fait que les ligands tétraestercalix[4]arènes ont trouvé une première application en chimie analytique dans la mise au point d'électrodes sélectives [22] et de senseurs chimiques [23] pour les métaux alcalins et alcalino-terreux.

Plus récemment, les chimistes se sont appliqués à préparer des calixarènes récepteurs d'anions. Le 1,3-*p-tert*-butylcalix[4]arène-*bis*-4-amidopyridine complexe les halogénures alors que sa forme 4-amidopyridinium complexe l'anion  $\text{PF}_6^{2-}$  [24]. L'introduction de quatre groupements sulfonamides sur les positions *para* des noyaux aromatiques du dérivé O-tétraglycolique conduit à un récepteur sous la conformation cône pouvant complexer  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{ClO}_4^-$  [25]. La cavité tridimensionnelle complexe mieux l'ion tétraédrique  $\text{HSO}_4^-$  que l'ion sphérique  $\text{Cl}^-$  et que l'ion plan  $\text{NO}_3^-$  [25].

## Synthèse de métallo-calixarènes

La labilité des protons phénoliques a permis la synthèse de composés organométalliques à partir des calixarènes dans lesquels le métal est directement coordonné aux atomes d'oxygène des calixarènes. Les réactions d'amides métalliques  $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ ,

$[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  et  $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  avec le *p-tert*-butylcalix[4]arène conduisent aux premiers dérivés présentant des liaisons du type  $\sigma$  avec des métaux de transition [26]. Les calixarènes sont rigidifiés sous la conformation cône comme représenté dans la figure 7a et se trouvent sous forme de dimère [26].

Par arrachement des protons par des bases faibles comme la triéthylamine suivi d'une réaction avec des sels minéraux, des complexes de coordination sont isolés par formation directe de liaisons O-métal des calixarènes avec des lanthanides [27]. En particulier le *p-tert*-butylcalix[8]arène piège 2 lanthanides différents permettant de mettre en évidence des transferts d'énergie entre les 2 métaux [27]. Le complexe bimétallique apparaît dans la figure 7b.

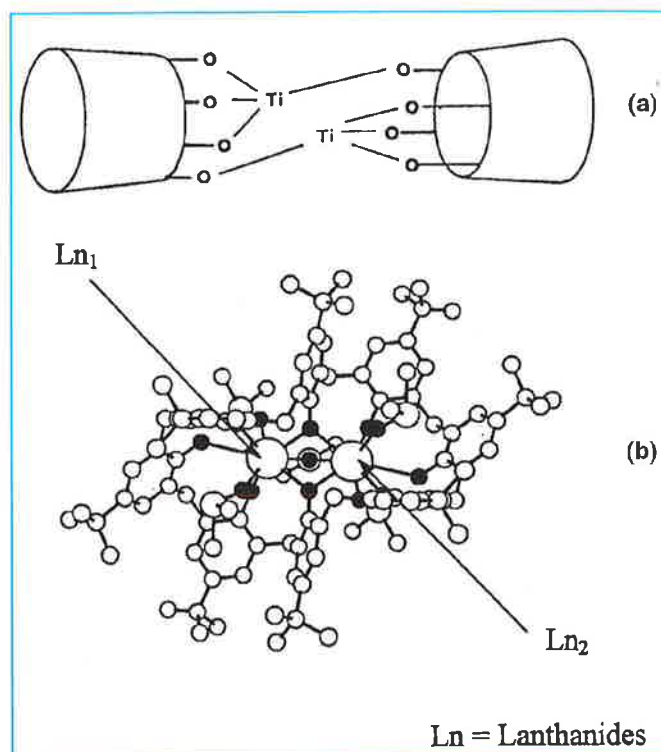


Figure 7 - a) Complexe de titane du calix[4]arène ; b) Complexe bimétallique (deux lanthanides sont inclus) du *p-tert*-butylcalix[8]arène.

## Calixarènes solubles dans l'eau

Le traitement des calixarènes par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 100 °C conduit à des dérivés sulfonés sur la position *para* libre qui sont solubles dans l'eau [28]. Ces récepteurs peuvent maintenir des molécules organiques dans une phase aqueuse [28]. Une application biomimétique de cette propriété a été la catalyse de l'hydrolyse acide des 1,4-dihydronicotinamides [28] dont le mécanisme est décrit par la figure 8.

De plus, certains de ces dérivés se sont avérés être des super-uranophiles. A partir de considérations sur la structure pseudo-plane penta- ou hexacoordinée de  $\text{UO}_2^{2+}$  le *p*-sulfonatecalix[6]arène et son dérivé O-hexacarboxylique ont montré des constantes de stabilité vis-à-vis de cet ion de l'ordre de 19 en unités logarithmiques [28]. Les fortes sélectivités pour l'ion uranyle vis-à-vis d'autres métaux ont trouvé une application dans la récupération de  $\text{UO}_2^{2+}$  dans les eaux marines [28]. Récemment, le même groupe de recherche a synthétisé un

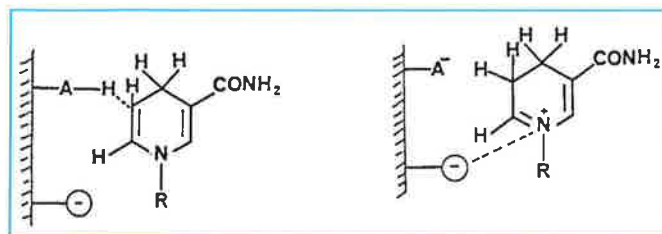
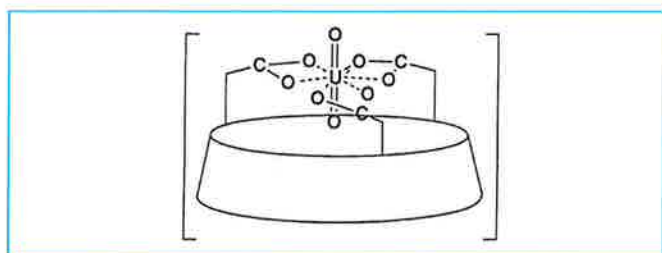


Figure 8 - Catalyse des 1,4-dihydronicotinamides.

Figure 9 - Structure du complexe entre l'ion  $UO_2^{2+}$  et le dérivé triméthoxy triacide du calix[6]arène.

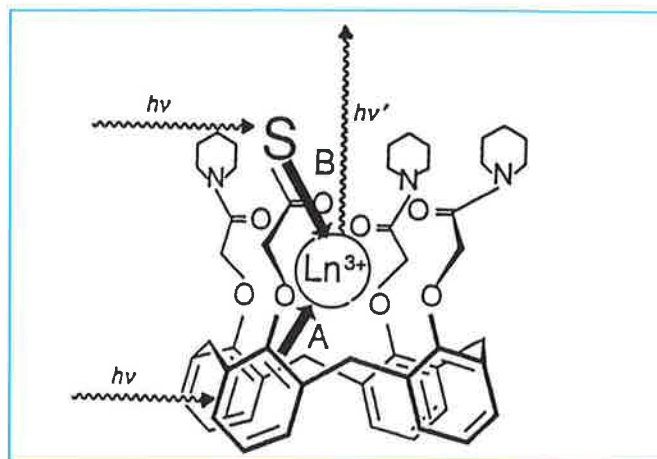
calix[6]arène comportant 3 résidus carboxyliques donnant une symétrie  $C_3$  au récepteur [29]. Ce récepteur est très sélectif vis-à-vis de l'ion uranyle au cours d'extraction eau-chloroforme [29]. L'extraction implique la formation d'un complexe 1:1, représenté dans la *figure 9*, qui imite la structure du complexe uranyle tricarbonat  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$  stable [29].

## Propriétés photophysiques

Les propriétés de préorganisation ont été utilisées pour encapsuler des lanthanides connus pour leurs propriétés de luminescence. Ainsi le tétraacétamide du *p-tert*-butylcalix[4]arène forme des complexes 1:1 avec  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  et  $Gd^{3+}$ . Le complexe du  $Tb^{3+}$  montre un rendement quantique de luminescence ( $\phi = 0,2$ ) et un temps de durée de vie (1,5 ms) importants au cours d'une excitation par lumière ultraviolette du complexe dans l'eau [30]. Le fort rendement quantique est expliqué par un transfert d'énergie intramoléculaire ligand-métal et par une forte encapsulation du lanthanide au sein du calixarène évitant une interaction avec des molécules d'eau [30]. Des considérations mécanistiques indiquent que le calixarène possède un niveau d'énergie  $^3\pi\pi^*$  permettant un transfert énergétique vers les niveaux  $^5D_3$  ou  $^5D_4$  [30].

Ce système a été transformé par introduction d'un groupement photosensible au niveau d'une fonction amide. La présence de ce groupement-relais du type absorption-transfert d'énergie-émission devrait permettre l'obtention de luminescence à partir de n'importe quel lanthanide et avoir ainsi des sondes de différentes couleurs d'émission [31]. Ce mécanisme de relais est montré dans la *figure 10*.

De la même façon, le tétraester du *p-tert*-butylcalix[4]arène comportant des groupements anthracéniques a une intensité du spectre de fluorescence fortement affecté par la présence d'un cation alcalin au cours d'une irradiation à 388 nm dans une solution de méthanol [31]. Cette propriété devrait permettre la mise au point de détecteurs optiques pour l'analyse de traces de  $K^+$ ,  $Li^+$  et  $Na^+$  dans des buts cliniques [32]. Très récemment, le greffage de complexes trispyridylruthénium sur le *p-tert*-butyl-

Figure 10 - Tétramide du *p-tert*-butylcalix[4]arène supportant un groupement relais photosensible.

calix[4]arène a conduit à des senseurs luminescents sensibles au pH qui fonctionnent par transfert électronique photoinduit intramoléculairement [33].

## Auto-assemblage moléculaire

Les *p*-octadécylcalixarènes préparés à partir du phénol substitué en position *para* par une chaîne aliphatique linéaire contenant 18 carbones forment des monocouches du type Langmuir-Blodgett (LB) à l'interface air-eau. La formation d'une monocouche nécessite que l'eau soit basique ( $10^{-3}M$  en NaOH). Les surfaces limites sont de 103 et 106 Å<sup>2</sup> par molécule respectivement pour les *p*-octadécylcalix[4]arène [34] et *p*-octadécylbishomooxalix[4]arène [35]. La *figure 11a* montre une modélisation de la monocouche effectuée pour le *p*-octadécylbishomooxalix[4]arène [35].

L'introduction de groupements esters au niveau des OH des *p-tert*-octylcalixarènes conduit à des monocouches sensibles à l'identité d'un cation dans la phase aqueuse. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus pendant les études physico-chimiques de complexation [36].

Par introduction de groupements photoréactifs sur les calixarènes organisés en monocouches, on peut préparer des films polymérisés (*figure 11b*) perméables aux gaz et permettant leur séparation. Ainsi on observe des sélectivités de séparation  $He/SF_6 = 6$  et  $He/N_2 = 2,6$  [37].

L'introduction de longues chaînes aliphatiques en position *para* accompagnée d'une rigidification des calixarènes a aussi permis l'élaboration de cristaux liquides. La construction de la molécule mésogène commence par le couplage en position *para* du calix[4]arène avec une fonction phényle-azo-méthine comportant 3 longues chaînes dodécyles [38]. La rigidification sous forme cône se fait par un pontage des 4 oxygènes phénoliques par un groupe oxo-tungstène [38]. Le mésogène ainsi produit présente des mésophases colonnaires stables sur une plage de température de plus de 200 °C [38]. L'addition de diméthyl formamide (DMF) provoque une destruction de l'effet cristal liquide [38]. Ceci est expliqué par une organisation tête-queue du cristal liquide, comme indiqué dans la *figure 11c*, qui est détruite par inclusion de la DMF dans la cavité du calix[4]arène [38].

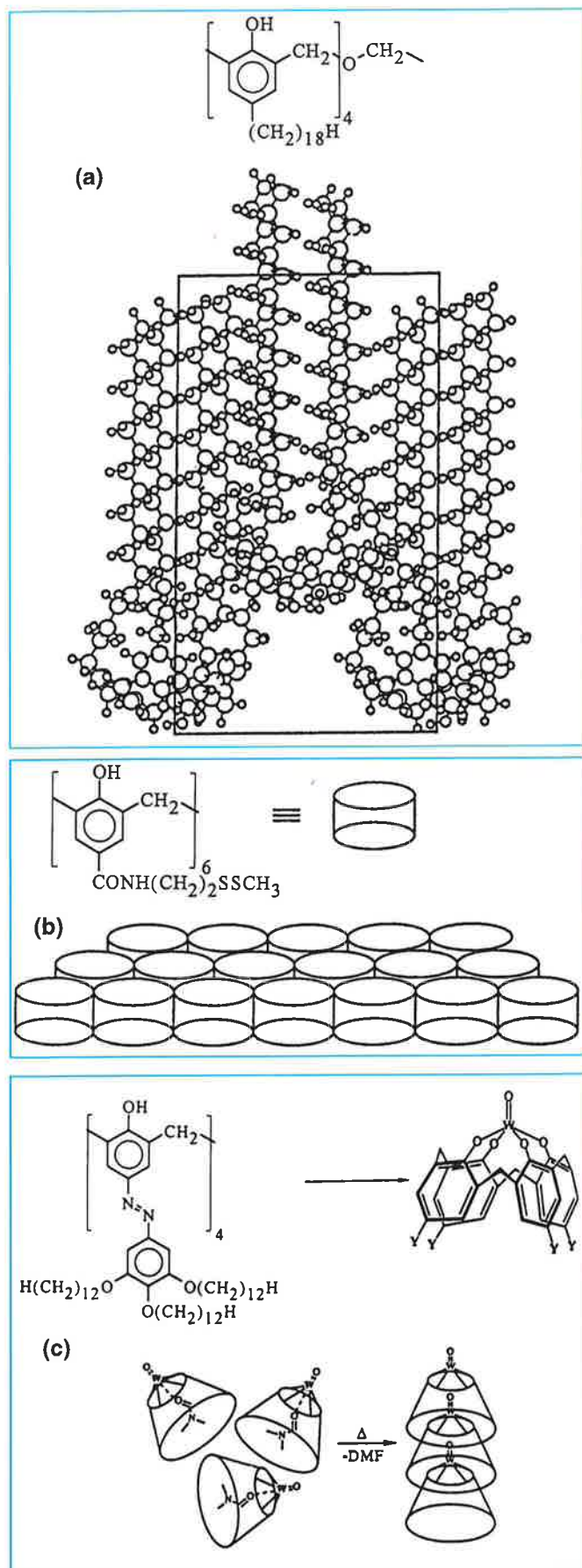


Figure 11 - a) Monocouche du type Langmuir-Blodgett du *p*-octadécyl-*bis*-homooxalix[4]arène ; b) Organisation en monocouche polymérisée perméable aux gaz ; c) Structure supposée des mésophases colonnaires du composé oxotungstène.

## Réactions d'auto-assemblage

Nous avons vu précédemment que les calixarènes montrent des propriétés d'inclusion, de complexation et d'auto-organisation moléculaire par la formation de liaisons non covalentes en complémentarité spatiale faisant intervenir des énergies d'interactions faibles comme le fait une enzyme liée à son substrat. Probablement, aussi, à cause de leur géométrie et de leur haute symétrie, les calixarènes sont capables d'effectuer des réactions d'auto-assemblage covalent dans lesquelles plusieurs liaisons covalentes sont formées à la fois. Par exemple, la réaction du *p*-*tert*-butylcalix[4]arène avec le pentaéthylèneglycolditosylate conduit en une seule étape à un double-calix-double-éther-couronne. Au cours de cette réaction, 8 liaisons -O-CH<sub>2</sub>- sont formées avec un rendement de 45 % [39]. La double-porphyrine-double-calixarène montrée dans la figure est obtenue par réaction d'un calix[4]arène comportant deux fonctions carbonyle avec le dipyrrométhane par combinaison de 12 centres réactifs localisés sur 6 molécules différentes. Bien que le rendement soit faible (0,4 %) il est supérieur au rendement statistique [40]. La figure 12 montre ces deux dernières molécules.

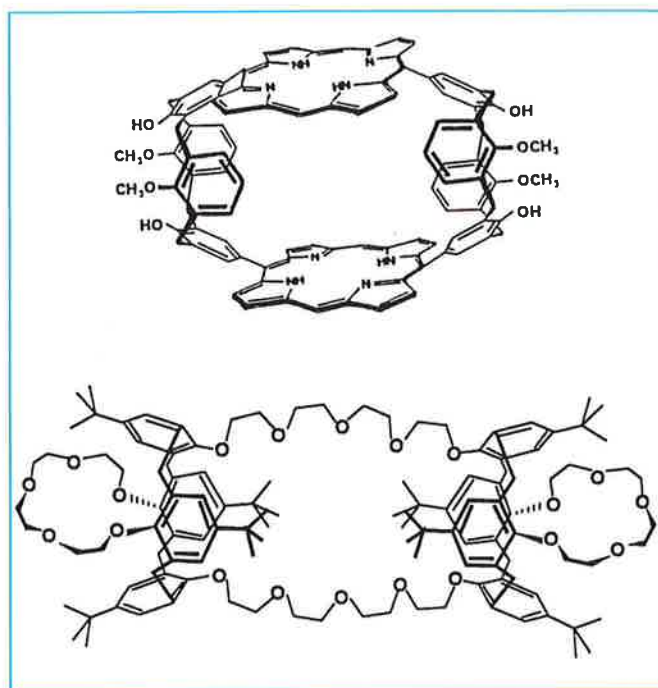


Figure 12 - Double calix double éther couronne et double calix double porphyrine formés au cours de réactions d'auto-assemblage covalent.

## Conclusion

La plupart des travaux présentés dans cet article traite de la synthèse de nouveaux macrocycles à partir de produits anciens : les calixarènes. Les modifications apportées aux calixarènes primitifs permettent de préparer des dérivés présentant des propriétés choisies. Les fonctions introduites chimiquement conduisent à des récepteurs moléculaires pour les besoins de la chimie de complexation d'espèces neutres ou ioniques. Les propriétés de reconnaissance, qui en découlent, permettent de développer des modèles biomimétiques,



des catalyseurs supramoléculaires, des récepteurs hautement sélectifs pour la séparation de mélanges, la purification de solvants, des transporteurs pour la séparation d'espèces métalliques. Ils entrent dans l'élaboration d'électrodes spécifiques. Ils sont des composés photoniques utilisés comme sondes fluorescentes et, plus récemment, ont été appréhendés comme transistors moléculaires [41]. D'autres modifications conduisent à des composés moléculaires qui s'organisent spontanément en une architecture supramoléculaire désirée. Certaines molécules s'organisent en monocouches qui peuvent être polymérisées pour donner des matériaux poreux qui séparent des gaz. D'autres s'organisent en phases colonnaires pour donner des cristaux liquides. Enfin, les calixarènes ont montré des propriétés antituberculeuses [42].

Le développement des calixarènes s'inscrit dans des perspectives se situant dans les différents domaines de la chimie (chimie organique, chimie supramoléculaire, chimie analytique, physico-chimie, chimie industrielle), de la physique (matériaux moléculaires, photophysique, optique non linéaire) et de la biologie (modèle d'enzyme, propriétés physiologiques, utilisation clinique).

## Références

- [1] Gutsche C.D., *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [2] Vicens J., Böhmer V., Calixarenes : a Versatile Class of Macrocyclic Compounds, Topics in *Inclusion Science*, vol. 3, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
- [3] Von Baeyer A., *Ber.*, **1872**, 5, 25.
- [4] Plus de 400 brevets à partir de Baekeland L. H., US Patent 942,699, octobre **1908**.
- [5] Zinke Z., Ziegler E., *Chem. Ber.*, **1944**, 77, 264.
- [6] Gutsche C. D., Muthukrishnan R., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4905.
- [7] Lehn J.-M., *Encyclopedia Universalis*, **1990**, 1827.
- [8] Gutsche C. D., dans la référence [2], p. 3-37 ; Perrin M, Oehler D., dans la référence [2], p. 65-85.
- [9] Andretti G.D., Ugozzoli F., dans la référence [2], p. 87-123.
- [10] Vicens J., Armah A. E., Fujii S., Tomita K.-I., *J. Incl. Phenom.*, **1991**, 10, 159.
- [11] Suzuki T., Nakashima K., Shinkai S., *Chem. Lett.*, **1994**, 699.
- [12] Gutsche C. D., Alam I., *Tetrahedron*, **1988**, 44, 4689.
- [13] Ungaro R., Pochini A., dans la référence [2], p. 127-147.
- [14] Arduini A., Ghidini E., Pochini A., Ungaro R., Andretti A., Calestani G., Ugozzoli F., *J. Incl. Phenom.*, **1988**, 6, 119.
- [15] Schwing M.-J., Mc Kervey M.A., dans la référence [2], p. 149-172.
- [16] Arnaud-Neu F., Collins E.M., Deasy M., Ferguson G., Harris S.J., Kaitner B., Lough A.J., Mc Kervey M.A., Marques E., Ruhl B.L., Schwing-Weill M.-J., Seward E.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8681.
- [17] Alfieri C., Dradi E., Pochini A., Ungaro R., Andretti G. D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 1075.
- [18] Djistra P., Brunink J.A., Bugge K.E., Reinhoudt D.N., Harkema S., Ungaro R., Ugozzoli F., Ghidini E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7567.
- [19] Beer P.D., Martin J.P., Drew M.G.B., *Tetrahedron*, **1992**, 48, 9917.
- [20] Seangprasertkij R., Asfari Z., Arnaud F., Weiss J., Vicens J., *J. Incl. Phenom.*, **1992**, 14, 141.
- [21] Dozol J. F., Asfari Z., Hill C., Vicens J., Brevet français n° 92 14245, novembre **1992**.
- [22] Diamond D., Svelha G., Seward E. M., Mc Kervey M.A., *Anal. Chim. Acta*, **1988**, 204, 223 ; Telting-Diaz M., Diamond D., Smyth M.R., *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 251, 149 ; Sakaki T., Harada T., Deng G., Kawabata H., Kawahara Y., Shinkai S., *J. Incl. Phenom.*, **1992**, 14, 285 ; Perez-Jimenez C., Harris S.J., Diamond D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 480 ; Grigg R., Holmes J.M., Jones S.K., Norbert W.D.J A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 185.
- [23] Foster R. J., Cadogan A., Telting-Diaz M., Diamond D., Harris S.J., Mc Kervey M.A., *Sensors and Actuators B*, **1991**, 4, 325.
- [24] Beer P.D., Dickson C.A.P., Fletcher N., Goulden A.J., Grieve A., Hodacova J., Wear T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 828.
- [25] Morzherin Y., Rudkevicht D.M., Verboom W., Reinhoudt D.N., *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 7602.
- [26] Olmstead M.M., Sigel G., Hope H., Xu X., Power P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 8087.
- [27] Bünzli J.-C.G., Harrofield J. McB., dans la référence [2], p.211-231.
- [28] Shinkai S., dans la référence [2] p.173-198.
- [29] Araki K., Hashimoto N., Otsuka H., Nagasaki T., Shinkai S., *Chem. Lett.*, **1993**, 829.
- [30] Sabbatini N., Guardigli M., Mecati A., Balzani V. Ungaro R., Ghidini E., Casnati A., Pochini A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 878.
- [31] Sato N., Shinkai S., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1993**, 621.
- [32] Perez-Jimenez C., Harris S. J., Diamond D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 480.
- [33] Grigg R., Holmes J.M., Jones S.K., Amilaprasadh Norbert W. D.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 185.
- [34] Nakamoto Y., Kalinowski G., Böhmer V., Vogt W., *Langmuir*, **1989**, 5, 1116.
- [35] Asfari Z., Bayard F., Böhmer V., Decoret C., Gust W.-R., Malthête J., Vicens J., Vogt W., Weber P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 187, 335.
- [36] Ishikawa Y., Kunitake T., Matsuda T., Otsuka T., Shinkai S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 736.
- [37] Conner M., Janout V., Regen S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1178.
- [38] Xu B., Swager T.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1159.
- [39] Asfari Z., Abidi R., Arnaud F., Vicens J., *J. Incl. Phenom.*, **1991**, 13, 163.
- [40] Asfari Z., Weiss J., Vicens J., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 627.
- [41] Cobben P.L.H.M., Eberink R. J.M., Bomer J.G., Bergveld P., Verboom W., Reinhoudt D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10573 ; Kimura K., Matsuba T., Tsujimura Y., Yokohama M., *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 2508.
- [42] Jain M. K., Jahagirdar D. V., *Biochem.*, **1985**, 227, 789.

# Membranes organiques bidimensionnelles

Serge Palacin\* *docteur ès sciences*

Prix 1992 de la division Chimie physique de la Société Française de Chimie

Dès les années 60, il est clairement apparu que l'interprétation des mécanismes biologiques devait se concevoir à l'échelle moléculaire et non plus à celle du système. De cette diminution d'échelle sont nés deux grands domaines de convergence entre biologistes et chimistes : la chimie biomimétique, qui vise à reproduire artificiellement les fonctions biologiques sur des systèmes simples, et la chimie abiotique, que Jean-Marie Lehn définit comme s'inspirant des mécanismes du vivant pour réaliser des fonctionnalités inexistantes dans la nature [1].

Le traitement moléculaire de l'information, improprement dénommé électronique moléculaire, procède de cette filiation. Déjà, des matériaux organiques conducteurs, voire supraconducteurs, des ferro-aimants, des diodes électroluminescentes ou des dispositifs de doublement de fréquence de la lumière envahissent nos laboratoires tandis que les cristaux liquides ou les polymères conducteurs s'insinuent sur le marché [2]. Dans tous les cas, le problème majeur est l'assemblage, qui fait passer de la molécule au matériau, de l'imagination du chimiste aux contraintes du manufacturier. Les physico-chimistes suivent en cela le chemin inverse des biologistes, du microscopique au macroscopique, et on peut d'ores et déjà attendre de fructueuses découvertes de ce croisement programmé.

L'élaboration de membranes organiques polymérisées bidimensionnellement constituée, à cet égard, un défi passionnant et nouveau. Très peu d'équipes de recherche se sont en effet intéressées à un domaine qui allie la chimie macromoléculaire à la physico-chimie des membranes. La raison essentielle provient du contrôle de la dimensionnalité des systèmes. Pourtant, d'un point de vue tant théorique que pratique, l'obtention de matériaux à caractère hautement bidimensionnel est de la toute première importance. D'un point de vue théorique, on s'attend à ce que de telles membranes présentent des propriétés physiques identiques, à l'échelle microscopique, dans les deux

directions du plan. Une telle organisation constitue un domaine d'étude totalement vierge pour le moment, en raison de l'absence de composés à étudier. D'un point de vue pratique, la polymérisation en milieu organisé (membranes, micelles, vésicules, couches..) et, a fortiori, si elle est bidimensionnelle, offre un potentiel d'application énorme pour la préparation de matériaux d'une grande stabilité thermique et mécanique, ou pour la synthèse de membranes autosustentées et poreuses permettant l'étude de la perméabilité gazeuse ou ionique.

Pour répondre aux critères requis par la synthèse de telles membranes, il faut tout d'abord choisir des molécules adaptées à la formation d'un polymère bidimensionnel. Celles que nous avons sélectionnées possèdent une symétrie 4 et sont tétrafonctionnalisables, de manière à pouvoir se lier chimiquement à quatre de leurs voisines. Les molécules utilisées dans ce but appartiennent à la famille des porphyrines, composés d'origine naturelle indispensables aux processus d'oxydation en biologie, que l'on retrouve par exemple dans l'hème de l'hémoglobine ou dans la chlorophylle. Ces molécules, macrocycles plans conjugués, possèdent non seulement la symétrie recherchée, mais encore des propriétés physiques et chimiques adaptées à notre dessein. D'autre part, il faut posséder un outil de travail adapté à l'étude de l'organisation moléculaire dans un plan. La technique de Langmuir-Blodgett (LB), qui permet l'élaboration d'un film d'épaisseur monomoléculaire à la surface de l'eau et de multicouches (films LB) par dépôts successifs s'impose comme le moyen de garantir le caractère bidimensionnel des systèmes étudiés [3]. En effet, en jouant sur la contrainte géométrique imposée par la structure lamellaire des films LB, il est possible de « préorganiser » les unités monomères (macrocycles porphyriniques) dans une configuration proche du polymère 2D recherché et compatible avec lui. Les molécules de départ, tétrafonctionnalisées, seront donc organisées côte à côte dans le plan. Les sites actifs pourront être reliés les uns aux autres par des réactions de condensation sous l'action de réactifs adéquats (*figure 1*), la réaction de polycondensation s'effectuant à l'état solide. Le nombre des mouvements moléculaires est limité. La bidimensionnalité est conservée tout au long de la polycondensation.

Nous nous proposons de décrire en termes simples les différentes étapes tant de la conception que de la réalisation, par la technique LB, d'édifices moléculaires à base d'unités porphyriniques, polymérisés dans les deux directions du plan

\* Commissariat à l'Énergie Atomique, service de Chimie moléculaire, CE Saclay, bât. 125, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.  
Tél. : (1) 69.08.63.54. Fax : (1) 69.08.79.63.

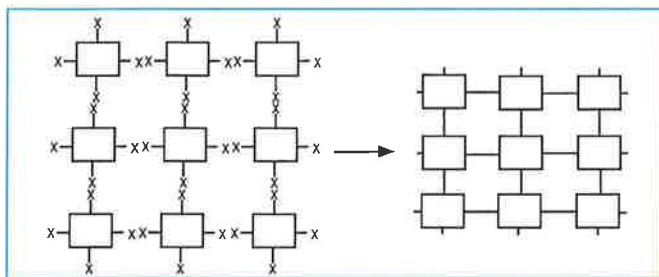


Figure 1 - Représentation schématique de la formation d'un polymère bidimensionnel après réaction chimique des groupements fonctionnels portés par les monomères.

La technique de Langmuir-Blodgett est la clé de voûte de notre stratégie. En effet, elle nous permet, au prix de quelques modifications chimiques des molécules utilisées, de préorganiser les monomères macrocycliques dans la géométrie finale. La réalisation de films organiques ultramincés par la technique LB (figure 2) nécessite l'utilisation de molécules amphiphiles, dont la partie hydrophile, qui contient les groupes chimiques actifs, est greffée à l'extrémité d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques hydrophobes d'au moins 16 carbones.

Contrairement aux molécules formant des micelles possédant des chaînes nettement plus courtes (8 à 12 carbones), les amphiphiles utilisés ici ne sont pas entraînés dans la phase aqueuse mais restent à la surface de l'eau. On peut ainsi former un film monomoléculaire organisé et compact en diminuant la surface disponible par compression mécanique des molécules à l'aide d'une barrière mobile (figure 2a). Le film de Langmuir (semi-solide) ainsi obtenu est d'épaisseur monomoléculaire, sa stabilité étant assurée par les interactions de Van der Waals entre chaînes grasses voisines.

A ce stade, les orientations moléculaires sont définies par les positions respectives des parties hydrophiles et hydrophobes sur les molécules. Nous avons montré que des macrocycles plans, tels que des porphyrines ou des phtalocyanines sur lesquels quatre chaînes aliphatiques sont greffées s'organisent en formant un pavage régulier du plan de la monocouche, chaque macrocycle étant parallèle à la surface de l'eau [4]. Le film réalisé à l'interface air-eau peut alors être transféré sur différentes surfaces solides ou substrats (verre, quartz, fluorine...) par plongées successives du substrat à travers le film (figure 2b). A chaque opération, une monocouche est déposée sur la précédente sans que les orientations moléculaires définies à l'interface air-eau soient modifiées. La structure obtenue correspond à des multicouches à l'état solide ou films LB.

Dans le cas précis de ce travail, nous avons choisi d'utiliser une variante de la technique LB, dite «semi-amphiphile» [5].

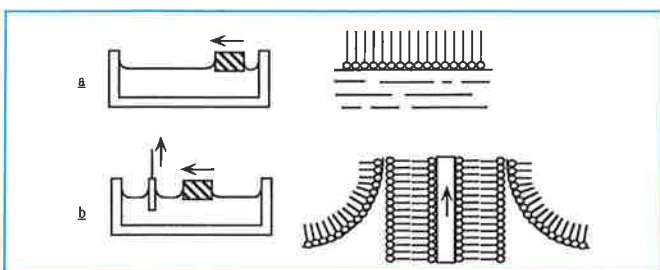


Figure 2 - a) Formation du film monomoléculaire à la surface de l'eau. b) Transfert du film sur un substrat solide.

Cette stratégie particulière consiste à utiliser des molécules «non amphiphiles» donc sans chaîne aliphatique, mais chargées et solubles dans l'eau. Elles pourront alors être adsorbées sous un film monomoléculaire préformé par des molécules amphiphiles de charge opposée (phosphates ou ammoniums amphiphiles par exemple). Le film ainsi formé, dit «semi-amphiphile», car composé de l'association de partenaires amphiphiles et non amphiphiles, peut alors être transféré sur un substrat solide par la technique LB classique. Nous avons donc préparé des porphyrines tétracationiques hydrosolubles, et comportant sur la périphérie quatre fonctions alcynes vrai, destinées au greffage latéral entre macrocycles voisins. Les multicouches obtenues contiennent donc des plans de porphyrines insérés dans la matrice amphiphile de phosphate (figure 3).

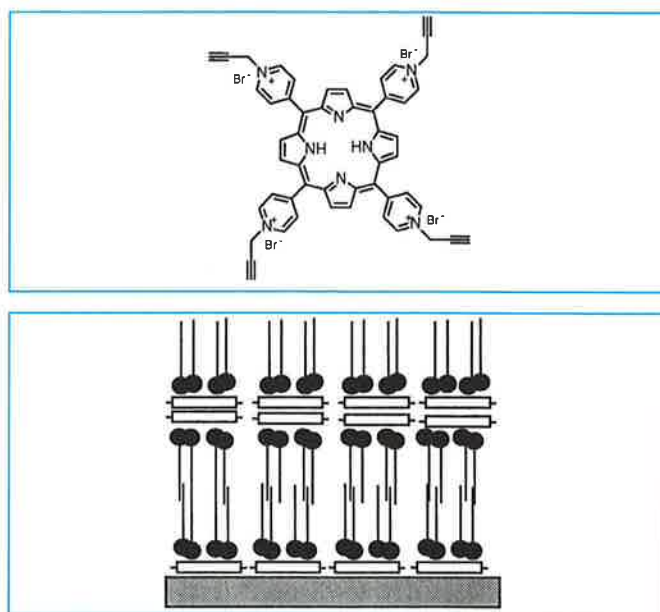


Figure 3 - Porphyrine tétraacétylénique et structure des films LB semi-amphiphiles formés par association de la porphyrine cationique et de quatre phosphates amphiphiles.

La caractérisation chimique et structurale des films LB ainsi obtenus est effectuée par diverses techniques spectroscopiques : la diffraction des rayons X aux petits angles [6], le dichroïsme linéaire dans l'infrarouge et le visible [7], la résonance paramagnétique électronique [8], ou enfin la «pesée» du film LB à l'aide d'une balance à quartz. Les principaux résultats sont conformes à nos attentes : l'association d'une porphyrine et de quatre phosphates amphiphiles impose aux macrocycles porphyriniques et aux triples liaisons une orientation préférentielle parallèle au plan du substrat. Cette géométrie est évidemment favorable à l'établissement d'une polycondensation bidimensionnelle ultérieure. La forte solubilité de ces films dans le chloroforme est conforme à ce qui est attendu pour des espèces semi-amphiphiles associées à l'état solide par des interactions de Van der Waals entre chaînes aliphatiques.

La réaction chimique de polycondensation envisagée est une réaction de couplage oxydant entre deux fonctions alcynes terminales par action du chlorure cuivreux ammoniacal, devant conduire à la formation d'un lien diacétylénique covalent ( $C\equiv C-C\equiv C$ ) [9]. Les porphyrines utilisées possèdent donc

quatre fonctions alcynes terminales greffées aux quatre points cardinaux de la molécule. La réaction chimique de polycondensation peut être menée

- (i) soit par diffusion aqueuse des réactifs dans les films LB ;
- (ii) soit par introduction des réactifs sous le film monomoléculaire formé à l'interface air-eau [10].

La première voie permet une étude spectroscopique complète des films à l'état solide. Nous observons par spectroscopie infrarouge la disparition des vibrations caractéristiques de la fonction alcyne terminale de départ et l'apparition de la fonction diacétylénique après couplage. La réaction a lieu même si son mécanisme n'est sans doute pas celui attendu.

D'autre part, aucune réorganisation structurale des macrocycles n'est observée à la suite de la diffusion des réactifs. Ce résultat garantit que la polycondensation ne peut être que bidimensionnelle. La diffraction des rayons X en transmission permet de valider le modèle structural du polymère bidimensionnel (figure 4). Enfin, les films ainsi polymérisés sont hautement insolubles contrairement aux films monomères de départ, résultat compatible et même attendu avec la formation d'un polymère suffisamment étendu dans les deux directions du plan. Il est même possible, après traitement des films polymérisés par des vapeurs acides, de décrocher la partie aliphatique du matériau sans éliminer le polymère de porphyrines. On obtient ainsi des films ultraminces (quelques Å) du polymère bidimensionnel.

La seconde voie de polymérisation permet de juger des modifications mécaniques apportées par la polymérisation. Il est clair, en effet, que la polymérisation renforce les propriétés mécaniques du film. La résistance de la monocouche polymérisée a pu être appréciée dans une expérience où le film a été déposé et maintenu sur les trous (de 0,05 mm<sup>2</sup>) d'une petite grille de microscope. Ces membranes «autosustentées» sont observées par microscopie optique (figure 5) et électronique. La solidité du film polymérisé et son élasticité sont donc suffisantes pour permettre le maintien «dans le vide» d'un film d'épaisseur monomoléculaire (de l'ordre de 60 Å). Cette constatation signifie également que la polymérisation s'est suffisamment étendue à la surface du film puisque les membranes formées atteignent des tailles macroscopiques de plusieurs centièmes de mm<sup>2</sup>. Ce résultat tout à fait remarquable rend compte de la grande solidité des matériaux hautement bidimensionnels [11].

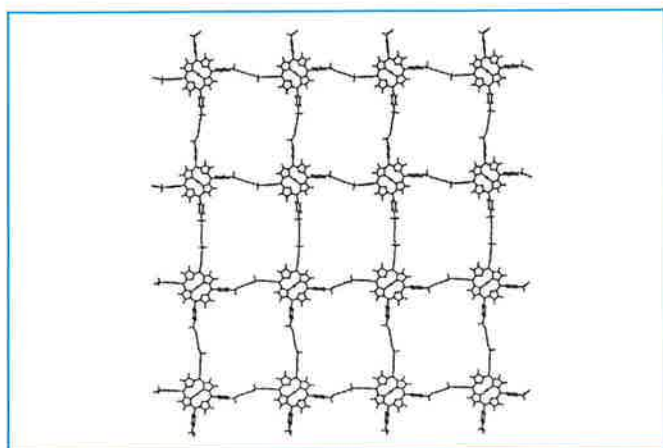


Figure 4. - Modélisation moléculaire du polymère 2D covalent ; la distance moyenne entre macrocycles voisin est de 26,6 Å.

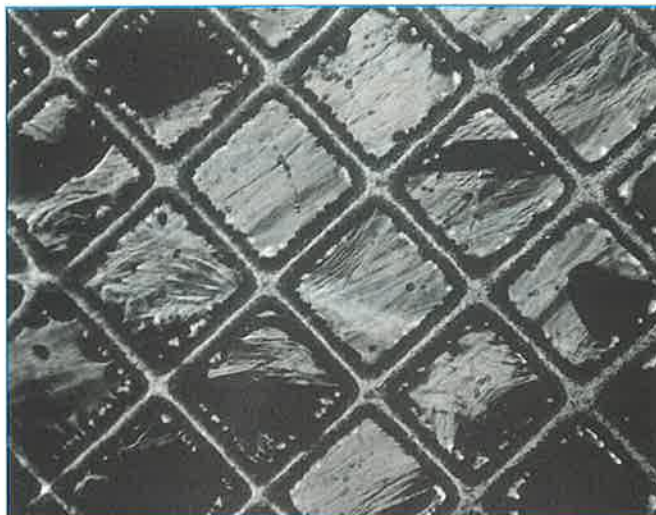


Figure 5 - Image de microscopie optique en réflexion du film polymérisé déposé sur les trous d'une grille.

Le travail décrit ici est exploratoire et constitue le premier essai de polymérisation bidimensionnelle au sein de membranes organiques. La construction de plans monomères préorganisés dans une structure proche du polymère recherché était essentielle pour permettre non seulement la réalisation de la réaction chimique mais aussi pour restreindre le plus possible les phénomènes de réorganisation qui pourraient conduire à la destruction des films. La technique LB apparaît donc comme une méthode tout à fait adaptée à ce type d'étude. La voie est dorénavant ouverte pour de nouvelles investigations qui combineront au mieux les ressources infinies de la chimie moléculaire facilitée par la technique LB [12].

### Remerciements

L'auteur remercie Florence Porteu et Didier Lefèvre, qui ont réalisé la plupart des expériences décrites ici, Annie Ruaudel-Teixier et André Barraud qui les ont initiées, ainsi que Pierre-Antoine Albouy, Gilbert Zalcer, Monique Roulliy, Patrick Berthault et Peter Balog qui y ont participé activement.

### Références

- [1] Lehn J.M., Leçon inaugurale au Collège de France 1980, *Interdiscip. Sci. Rev.*, **1985**, 10, p. 72.
- [2] *L'électronique moléculaire*, Rapport Arago 7 de l'Office Français des Techniques Avancées, Masson (Paris), **1988**.
- [3] Roberts G.G., *Langmuir-Blodgett films*, Plenum Press (New York), **1990**.
- [4] Palacin S., Ruaudel-Teixier A., Barraud A., *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, p. 6237. Porteu F., Palacin S., Ruaudel-Teixier A., Barraud A., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, p. 7438.
- [5] Palacin S., Barraud A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 45.
- [6] Lesslauer W., *Acta Cryst.*, **1974**, B30, p. 1927.
- [7] Vandevyver M., Ruaudel-Teixier A., Barraud A., Maillard P., Gianotti C., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1983**, 85, p. 571.
- [8] Lesieur P., Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **1986**.
- [9] Viehe H.G., *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York, **1979**, 598.
- [10] Porteu F., Palacin S., Ruaudel-Teixier A., Barraud A., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1991**, 46, p. 37.
- [11] Lefevre D., Porteu F., Balog P., Roulliy M., Zalcer G., Palacin S., *Langmuir*, **1993**, 9, p.150.
- [12] Ruaudel-Teixier A., *J. Chim. Phys. Chim. Biol.*, **1988**, 85, p. 106.

# Les clubs Crin :

des partenaires précieux  
pour promouvoir les échanges  
entre les entreprises et la recherche publique

**L**es clubs Crin (Clubs Recherche-Industrie) sont des organes d'échange et de coopération entre les entreprises et la recherche publique. Depuis 1990, ils sont regroupés au sein de l'Association Écrin (Échange et Coordination Recherche-Industrie), présidée par Michel Pecqueur et soutenue par de nombreux leaders industriels. Il existe une trentaine de clubs, réseaux d'experts qui regroupent chercheurs et industriels sur des thèmes scientifiques ou technologiques donnés, généralement interdisciplinaires. La plupart des grands organismes français de recherche publique participent à ces réseaux, qui réunissent, au total, environ 4 000 personnes et 400 entreprises chaque année.

## Le club Crin : lieu indépendant d'expertise et de coopération

Chaque club s'organise autour d'un bureau, composé d'un président issu d'une entreprise, d'un rapporteur issu de la communauté scientifique, de correspondants d'organismes de recherche et d'une dizaine de personnalités du monde industriel, de la recherche ou des institu-

tions concernées. Ce bureau se réunit 4 à 5 fois par an pour déterminer les objectifs du club, les thèmes et la nature du travail, dégager des pistes de coopération et émettre des recommandations.

Le club, qui s'efforce de constituer un réseau permanent, organise au minimum 2 à 3 réunions par an, à l'issue desquelles les participants identifient des thèmes qui mériteraient des efforts de recherche approfondis. Par ailleurs, des groupes restreints se réunissent régulièrement pour dégager des possibilités de coopération entre chercheurs et industriels sur des sujets plus ponctuels.

Les clubs naissent, prospèrent puis disparaissent selon la volonté de leurs participants et les résultats obtenus. Le fait qu'ils n'entendent ni gérer des programmes de recherche, ni les financer, leur donne une indépendance et une autorité morale propice à l'expression authentique d'opportunités de coopération entre industriels et laboratoires publics.

### Comment participer

Les chimistes industriels sont les bienvenus dans ces clubs. Ils détiennent des expériences et des savoir-faire dont les chercheurs ont besoin. Ces contacts sont aussi l'occasion d'enrichir les thématiques de la recherche à partir de sujets technologiques et d'élargir les réseaux de relations professionnelles.

Ainsi les industriels et les chercheurs qui souhaitent contribuer à ces activités sont invités à prendre contact avec le club qui les intéresse, auprès de l'association Écrin.

## Quelques clubs Crin intéressant la chimie

### Agro-alimentaire

Présidé par André Frouin, directeur scientifique de Soparind Bongrain, ce club étudie de nombreux thèmes d'actualité : emballages et produits agro-alimentaires, perception et acceptabilité des nouvelles technologies en agro-alimentaire, alimentation des personnes âgées, génie des procédés appliqués aux IAA, etc.

Contact : Marcel Bayen

### Arômes alimentaires

Ce club, présidé par Philippe Delest, coordinateur scientifique chez Systems Bio-industries, traite de plusieurs thèmes : biotechnologies et arômes, arômes et emballages, capteurs d'arômes.

Contact : Dominique Antoine

### Biotechnologies

Présidé par Pierre Monsan, directeur scientifique de la société Bioeurope, ce club étudie actuellement :

- les fonctions métaboliques des bactéries lactiques utilisées dans l'industrie laitière,
- les mécanismes d'action des probiotiques (préparations de microbes vivants ajoutés à l'alimentation dans le but d'exercer un effet favorable sur la santé ou sur les performances zootechniques de l'hôte),
- bientôt, les glyco-biotechnologies.

Contact : Françoise Xavier

### Combustion

Présidé par Pierre Eyzat, de l'Institut Français du Pétrole, ce club s'intéresse aux domaines suivants : brûleurs à faibles émissions d'oxyde d'azote, traitement des

\* Association Écrin,  
28, rue Saint-Dominique 75007 Paris.  
Tél. : (1) 45.50.48.11. Fax : (1) 47.53.02.91.

déchets du bois, propagation des foyers de combustion et traitement des déchets en milieux supercritiques.

Contact : Jean Gilbert

### **Économie des valorisations non alimentaires des productions agricoles**

En raison des problèmes liés à la politique agricole commune et à la jachère, trois groupes ont été créés à la demande des ministères : biocarburants, biocombustibles, et biomatériaux et biomolécules.

Contact : Christian Bailleux

### **Hétérochimie**

Ce club, dont le Président est Frédéric Leising, de Rhône-Poulenc, s'organise autour de deux groupes : hétérochimie et rayonnement et analyse de traces.

Contact : Christian Bailleux

### **Environnement**

Présidé par Paul-Henri Bourrelrier, du Conseil général des Mines, ce club

s'intéresse à des thématiques variées : santé et environnement, inertage des déchets, traitements thermiques des déchets, impacts des activités humaines sur les sols, écotoxicologie, métrologie de l'environnement, etc.

Contact : Mireille Fouletier

### **Matériaux**

Présidé par Hervé Arribart (Saint-Gobain Recherche) ce club s'intéresse aux thématiques suivantes : polymères intelligents, recyclage des matériaux, étude du frottement, matériaux résistant aux températures élevées, matériaux préparés par réaction d'autocombustion, etc.

Contact : Maxime Zumer

### **Médicament**

Ce club, présidé par Pierre-Étienne Bost, de Rhône-Poulenc Chimie, poursuit une approche sur les recherches de thérapeutiques dirigées contre le virus du sida, et sur l'application de la RMN à l'étude du

métabolisme des médicaments.

Contact : Nathalie Roux

### **Parfums et odorat**

Présidé par Jean de Moüy, PDG des parfums Jean Patou, ce club travaille sur un projet d'action collective sur le rôle psychosocioculturel de la cosmétique.

Contact : Nathalie Roux

### **Traitement des nuisances olfactives**

Présidé par Jean-Pierre Zumbunn (l'Air Liquide), ce club a eu l'initiative et encourage un programme de recherches très actif, conduit par la RATP, sur le traitement des nuisances olfactives dans le métro parisien.

L'expérience acquise dans ce domaine est porteuse de solutions innovantes qui pourront être transférées au traitement des mauvaises odeurs émises par les industries de l'agro-alimentaire, de la papeterie, des matériaux, etc.

Contact : Nane Pehuet

## **Contre les mauvaises odeurs du métro parisien : chercheurs et industriels se mobilisent au sein de l'association Écrin**

Comment améliorer le confort des usagers et du personnel du métro et du RER parisiens, quotidiennement confrontés aux odeurs parfois désagréables perçues dans ce milieu ? Depuis juin 1993, le club Crin « Traitement des nuisances olfactives » cherche des remèdes innovants à ce problème, ce qui requiert au préalable une analyse détaillée des sources de nuisances olfactives et des mécanismes de perception des odeurs, ainsi qu'une évaluation des méthodes de traitement adaptées à ce site.

Mis en place en juillet 1992, le club « Traitement des nuisances olfactives », présidé par Jean-Pierre Zumbunn de L'Air Liquide, étudie les méthodes de traitement des nuisances olfactives, qu'elles soient d'origine industrielle, agricole ou urbaine. Dans ce cadre, la RATP a proposé de développer une étude exemplaire sur le métro de Paris : ce site présente des propriétés particulières (univers confiné, lieu public très fréquenté, odeurs diffuses, sources olfactives complexes...), mais les résultats issus de cette étude seront en partie transposables à l'analyse ou au traitement d'autres sources de pollution

olfactive (bâtiments d'élevage, industries agro-alimentaires, industries des pâtes à papier ou de la cellulose, restauration industrielle...).

Ainsi, un programme interdisciplinaire de recherche, conduit par la RATP, a été élaboré pour une durée de 3 ans et, avec un budget prévisionnel de plus de 10 millions de francs. Il regroupe des chimistes, des spécialistes en physiologie de la perception olfactive, olfactométrie, étude des arômes, procédés masquants et nouvelles techniques de traitement des nuisances olfactives, ainsi que des sociologues et des industriels constructeurs de dispositifs de traitement de l'air. Huit entreprises y participent (RATP et, notamment, L'Air Liquide, Anjou Recherche-Générale des Eaux, Lyonnaise des Eaux-Dumez-Cirsee, Comatec), ainsi qu'une douzaine de laboratoires publics relevant d'universités, de grandes écoles, du CEA, du CNRS, de la préfecture de Police ou d'organismes tels l'Ineris ou le CSTB.

Ce programme RATP s'articule autour de 4 pôles scientifiques :

- Un pôle analytique identifie et caractérise les composés du mélange odorant, par des analyses olfactométriques et physico-chimiques. Il hiérarchise les différentes sources, et il valide et quantifie les essais de traitement mis en œuvre. La station Châtelet-les Halles a été choisie comme site pour ces analyses.

- Dans le deuxième pôle, psychosociologues, médecins et toxicologues interviennent de concert pour analyser le ressenti des odeurs par les

usagers, évaluer l'impact des actions vis-à-vis du public et apprécier les dangers potentiels d'un traitement ou d'une exposition prolongée.

Les deux derniers pôles sont consacrés aux procédés de traitement :

- Les traitements physico-chimiques agissent sur le ou les composés chimiques responsables de la nuisance olfactive. Dans ce cadre, les techniques classiques vont être testées dans l'optique de diminuer la gêne liée aux composés soufrés, et l'emploi d'oxydants sera évaluée pour réduire les odeurs de déjections. Enfin, des recherches en amont permettront d'étudier l'intérêt de divers matériaux pour le traitement des odeurs, et d'identifier des neutralisants chimiques capables de transformer les molécules odorantes en composés non toxiques et inodores.

- Les traitements neurophysiologiques agissent directement sur les récepteurs olfactifs humains : ce sont tantôt des procédés de masquage par surimposition d'une odeur agréable, tantôt des techniques d'inhibition par des composés qui suppriment la sensation de mauvaise odeur. Dans le cadre de ce programme, des études seront menées pour comprendre l'effet des produits neutralisants sur le signal transmis au cerveau par les récepteurs olfactifs.

Ainsi, le problème des odeurs dans le métro se révèle propice à un effort de recherches pluridisciplinaires complexes, qui sera porteur de solutions innovantes, transférables à d'autres problématiques industrielles.

## ACADÉMIE DES SCIENCES : MARIANNE GRUNBERG- MANAGO

Marianne Grunberg-Manago a été élue, en octobre, présidente de l'Académie des sciences. Née à Saint-Petersbourg, elle a consacré son œuvre scientifique à la biologie moléculaire, aux frontières de la biochimie, de la physico-chimie et de la génétique. Elle a contribué à la compréhension à l'échelle moléculaire des mécanismes subtils de la synthèse protéique et à la détermination du rôle *in vivo* des divers éléments de cette synthèse.

Mme Manago a été présidente de la Société Française de Biochimie et Biologie Moléculaire, de l'Union Internationale de Biochimie et Biologie Moléculaire et vice-présidente de la commission des sciences et de la technologie de l'Umesco.

Chevalier de la Légion d'honneur et commandeur de l'ordre du Mérite, membre de l'Académie élue en 1982, elle est chef du service de biochimie de l'Institut de Biologie Physico-chimique, professeur associé à Paris VII et Directeur de recherche émérite du CNRS. Elle a consacré son œuvre scientifique à la biologie moléculaire, aux frontières de la biochimie, de la physico-chimie et de la génétique.

## JEAN CHARVOLIN DIRECTEUR SCIENTIFIQUE DU CNRS

Jean Charvolin sera plus particulièrement chargé d'une réflexion sur l'organisation des structures et des opérations scientifiques. Physicien, M. Charvolin «examinera comment évoluer les structures et opérations existantes pour leur conférer une plus grande souplesse de fonctionnement et une capacité de réponse efficace aux défis de la recherche.

# En bref

## PRIX 1994 DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Parmi les prix remis au cours de la séance solennelle de l'Académie des sciences, le 28 novembre dernier, nous relevons :

### Prix Gaz de France.

Il a été attribué à Jean-Pierre Guiraud, Professeur à l'université Pierre et Marie Curie, pour sa contribution à la modélisation numérique des fluides compressibles instationnaires, en particulier celle des régulateurs détenteurs de gaz pendant les fonctionnements instables.

### Prix Pechiney

Il a été attribué à Thierry Baudin, chercheur au CNRS (Laboratoire de métallurgie, Paris XI), pour ses travaux concernant l'étude des textures de recristallisation des aciers fer silicium, du cuivre, du titane, pour ses recherches sur la déformation de la quartzite par la compression à haute température et sur la ténacité d'alliages de titane utilisés pour les moteurs d'Ariane V.

### Prix du génie des procédés

Il a été attribué en 1994, pour la première fois, à Jacques Villermaux, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, pour sa contribution aux sciences du génie chimique et pour le développement de concepts du génie des procédés et de ses applications dans l'industrie.

### Prix Kodak-Pathé Landucci

Il a été attribué conjointement à Jacqueline Lecourtier, directeur de la division chimique appliquée,

polymères, matériaux à l'Institut Français du Pétrole, pour l'impact de ses travaux sur la protection de l'environnement, et à Didier Massonet (CNES) pour ses travaux en sismologie.

### Prix Paul Doistau-Emile Blutel

Il a été attribué à Magdeleine Moureau et Gérard Brace (IFP) pour leur Dictionnaire des sciences et techniques du Pétrole (3ème édition, Technip 1993).

## PRIX 1994 DE L'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

L'Académie des sciences a attribué à Raymond Weiss le prix de l'Institut français du pétrole (IFP) pour son étude des structures moléculaires par la diffraction des rayons X. Ce prix lui a été remis lors de la séance solennelle de l'Académie des sciences du 28 novembre.

P. Weiss, professeur à l'Institut Le Bel de l'université Louis-Pasteur à Strasbourg, a apporté la première preuve directe de la structure des cryptates, véritables cages moléculaires conçues et synthétisées par J.M. Lehn, prix Nobel de chimie 1987, et dont les propriétés sont aujourd'hui couramment utilisées en chimie et en médecine.

Il a également démontré la structure de complexes métalliques intervenant comme catalyseurs d'oxydation et largement contribué à l'étude structural de métalloprotéines, en particulier de celles qui interviennent dans le métabolisme de l'oxydation.

## FAUT-IL MODIFIER LA HIÉRARCHIE DES SCIENCES ?

La physique, surtout la physique particulière, fortement

appuyée sur la mathématique, est aujourd'hui considérée comme la reine des sciences. Ses modèles très abstraits ont remporté d'éclatants succès et ont reçu d'innombrables applications pratiques. Elle établit le lien entre l'infiniment petit et l'infiniment grand, par le rôle qu'elle joue dans les premiers instants de l'expansion de l'univers. Mais cette physique et la chimie qu'elle englobe ne concernent que la matière inerte. Certes, l'attitude réductionniste inhérente à la science conduit à admettre que la physico-chimie gouverne aussi la matière vivante. Mais, alors que la physique est parvenue à un état de perfection tel que les progrès y sont devenus de plus en plus lents et coûteux, la biologie et la neurophysiologie n'ont fait qu'un petit bout du chemin vers la connaissance des phénomènes vitaux. Leurs progrès ont surtout servi à la thérapie et à la chirurgie, sans qu'on comprenne vraiment les processus fondamentaux qui permettraient de remonter du gène à la cellule et à la physiologie ou du neurone à la pensée, à la conscience et à la psychologie. On peut se demander si le moment n'est pas venu de modifier la hiérarchie des sciences et de donner la priorité aux sciences de la vie sur celles de la matière inerte.

Ce thème sera développé par Pierre Naslin, Président de la commission Matériaux et Mécanique du CNISF, le lundi 27 mars 1995 à l'amphithéâtre Poincaré du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (1, rue Descartes 75005 Paris).

Cette réunion est organisée par la Société des Électriciens et Électroniciens, le Conseil National des Ingénieurs et des Scientifiques de France (commission Électricité) et l'IEEE Section Française PES (Power Engineering Society). Entrée libre.

Renseignements : SEE, 48, rue de la Procession, 75724 Paris Cedex 15.

# Les nouveaux programmes de chimie et la formation des maîtres

## Évolution ou révolution ?

Alain Dumon\* *directeur adjoint*

Souhaitant faire évoluer l'enseignement des sciences expérimentales de l'école à la terminale, le Conseil National des Programmes a formulé des propositions [1]. Pour rédiger les nouveaux programmes du secondaire, en accord avec ces propositions, le GTD (Groupe technique disciplinaire) chimie a été amené à se poser un certain nombre de questions. Ces questions, mentionnées par M. Goffard dans un article récent [2], sont importantes et doivent être portées à la connaissance des enseignants car elles fournissent les lignes directrices pour la lecture de ces programmes.

### Les nouveaux programmes : un changement d'état d'esprit

- Quelles sont, actuellement, les connaissances de base que devrait posséder tout citoyen qui a suivi des cours d'enseignement secondaire et qui poursuivra ou non un cursus scientifique ou des études en chimie ?
- Quelle image souhaitons-nous donner

aux élèves de la chimie comme activité scientifique ?

- Quelle place accorder aux modèles dans l'enseignement de la chimie ?
- Comment initier les élèves aux démarches et techniques propres à la chimie ?
- Comment faire comprendre que la chimie qui s'apprend à l'école n'est pas séparée du monde dans lequel nous vivons ?

Les réponses apportées à ces questions ont entraîné des modifications importantes par rapport aux programmes précédents [3], et la mise en œuvre des nouveaux programmes par les enseignants nécessite de leur part un changement d'état d'esprit.

#### L'état d'esprit des nouveaux programmes

En réponse aux questions ci-dessus des choix ont été effectués tant sur le plan des contenus,

- les thèmes abordés (choisis en fonction des concepts qu'ils permettent d'introduire, des activités qui peuvent être proposées aux élèves, de l'intérêt qu'ils peuvent susciter auprès des élèves),
- le niveau de formulation des concepts (par exemple, jusqu'à la seconde comprise, introduire les notions fondamentales pour former un citoyen éclairé),

que sur le plan de la démarche. Ce sont les choix relatifs à la démarche (jusqu'en seconde tout au moins) qui constituent la modification la plus profonde. Les principales considérations didactiques qui ont motivé ces choix nous semblent être :

- faire participer au maximum les élèves à la construction de leur savoir,

- créer grâce à l'expérimentation un champ de référence commun à l'ensemble des élèves,
- rendre nécessaire l'introduction du concept pour répondre aux questions que l'expérimentation entraîne.

La modification dans la démarche à suivre peut être schématisée par le *tableau I*.

De plus, il convient de signaler que, pour la classe de seconde, apparaît un changement de statut. Elle n'est plus la première classe du lycée mais une classe de transition entre le collège et le lycée au cours de laquelle seront revues et réinstallées définitivement les connaissances du collège.

#### L'état d'esprit des enseignants

Pour rendre opérationnels les nouveaux programmes l'enseignant devra prendre des décisions : choix des activités, place de l'expérimentation, forme du travail, modalités de la communication, succession des séquences... Ces prises de décisions seront guidées par ce que l'on peut appeler « l'idéologie privée » ou « l'histoire propre de l'enseignant ». Il s'est forgé une opinion sur la façon dont les élèves apprennent en physique, il a sa vision de la démarche à suivre pour l'enseignement des sciences physiques (la démarche déductive séduit plus que la démarche inductive), il a une représentation sur la façon dont se construit la science (rôle prépondérant de l'expérience), il a son idée du pourquoi de l'enseignement des sciences physiques au collège ou au lycée.

- Ainsi la lecture des nouveaux programmes va s'effectuer en fonction de ce qu'il sait, de ce qu'il sait faire, d'où la difficulté de leur mise en œuvre.

\* Institut universitaire de formation des maîtres (IUFM) d'Aquitaine, 44, bd Recteur Jean Sarrailh, 64000 Pau. Tél. : 59.32.31.65. Fax : 59.62.76.71.

Conférence présentée à SFC 94 (Lyon-Villeurbanne, 26-30 septembre 1994).



Tableau I - Modifications entre l'ancien et le nouveau programme de chimie.

| ANCIEN PROGRAMME   | NOUVEAU PROGRAMME   |
|--|---|
| <b>On part de la théorie</b>   | <b>On part du quotidien</b>   |
| Introduction du concept (en s'appuyant ou non sur l'expérimentation)<br>• L'enseignant apporte la réponse<br>↓         | Expériences de familiarisation au domaine d'étude<br>• L'élève manipule<br>↓  |
| Fonctionnement du concept<br>• L'élève accepte le concept et l'applique dans des exercices<br>↓                        | Interrogation à partir des faits d'expériences<br>• L'élève se pose des questions<br>↓  |
| Expérimentation<br>• L'expérience illustre le concept<br>↓   | Structuration : introduction du concept<br>• L'élève a besoin d'une notion nouvelle en réponse aux questions<br>↓   |
| Éventuellement référence à une application pratique<br>• L'élève se pose éventuellement la question : à quoi ça sert ? | Réinvestissement (extension du champ de référence du concept)<br>• Le concept est accepté par l'élève et il le fait fonctionner dans diverses situations. |

### Un exemple de difficulté

C'est sans conteste le démarrage de l'enseignement de la chimie en seconde par le thème de «la chimie des champs et des jardins» qui illustre le mieux le décalage entre l'état d'esprit du programme et l'état d'esprit des enseignants.

La progression adoptée (chimie des champs et des jardins, les éléments chimiques, pétrole et gaz naturel), en conformité avec la démarche générale précédemment définie, s'appuie sur les connaissances acquises au collège.

Elle permet de rendre nécessaire l'introduction du concept abstrait d'élément comme pivot susceptible d'organiser l'ensemble des questions que peuvent se poser les élèves en référence aux réactions et aux analyses qu'ils ont effectuées et à leurs connaissances chimiques (explication des formules représentatives des ions et molécules, écriture des réactions chimiques). Le concept d'élément étant ensuite réinvesti dans l'étude des composés du carbone.

Comment a-t-elle été ressentie ? Mal ! Pour illustrer cette affirmation, référence sera faite à une enquête menée par un professeur stagiaire de l'IUFM du Limousin dans le cadre de son mémoire intitulé «Le nouveau programme de chimie des classes de seconde». Cette enquête fait apparaître de nombreuses réticences, sinon des oppositions, aussi bien sur le contenu que sur la démarche adoptée [4].

#### Sur le plan du contenu

41 % des enseignants ne trouvent aucun intérêt à l'étude du thème «La

chimie des champs et des jardins» et 16 % affirment que cette partie est inutile avec comme principale justification qu'elle fait apprendre des connaissances par cœur, sans aucune démarche («c'est une simple leçon de chose»).

60 % pensent que ce thème ne correspond pas à un centre d'intérêt des élèves et 53 % n'ont pas l'impression d'avoir motivé leurs élèves avec cette étude.

#### Sur le plan de la démarche

65 % estiment que la démarche pédagogique associée à ce nouveau programme n'est pas cohérente, 58 % auraient préféré commencer par l'étude de la structure de la matière.

Il ressort de l'analyse du professeur stagiaire que ce n'est pas le choix du thème (même s'il pose des problèmes) qui constitue la principale raison de cette non-adhésion des enseignants mais plutôt le choix de la démarche :

- soit parce qu'ils n'ont pas saisi la démarche pédagogique qui sous-tend ce nouveau programme (mais avaient-ils les informations ou la formation pour cela ?),

- soit que, l'ayant comprise, ils sont en désaccord avec les raisons qui en ont justifié le choix et préfèrent un enseignement basé sur l'introduction préalable du modèle puis son illustration expérimentale.

Lorsqu'on est convaincu du bien-fondé du choix effectué par le GTD on ne peut que conclure qu'une formation, conçue de façon à permettre aux enseignants d'adopter le nouvel état d'esprit, s'impose.

### Quelle formation proposer aux enseignants ?

#### Les modifications nécessaires

Pour qu'il y ait changement d'état d'esprit, il faut qu'il y ait changement des représentations des enseignants. Cela passe nécessairement par :

- Une formation aux théories de l'apprentissage et, plus particulièrement, de l'apprentissage des sciences physiques. Les travaux de didactique des sciences font apparaître, d'une part, que les hypothèses constructivistes sont majoritairement retenues et, d'autre part, qu'un individu apprendra à la fois à partir et contre ce qu'il connaît déjà (notions de conceptions et d'obstacles).

- Une formation portant sur le rôle et la fonction de l'expérience. En effet les programmes du tronc commun ainsi que (et surtout) des options de 1re S accordent une part importante à l'expérimentation. Une dérive signalée par M. Goffard [2] est à éviter : «Commencer par des faits expérimentaux avant d'introduire les éléments de structurations peut aboutir à faire dériver les modèles construits de l'expérience alors que l'enseignant ne peut interpréter l'expérience que parce qu'il possède déjà le modèle». Dérive qui a des chances non négligeables de se produire puisqu'elle est en accord avec la représentation d'une forte proportion d'enseignants sur la construction de la science.

Ces formations devraient conduire les enseignants à orienter leurs méthodes d'enseignement vers la résolution de

problème, vers la mise en place d'une démarche de modélisation conforme à l'esprit des nouveaux programmes (cf. plus haut) à partir «de situations d'apprentissage diversifiées, permettant activités expérimentales, documentation, structuration des connaissances» [2].

### **En formation initiale : ancrer le nouvel état d'esprit**

En première année d'IUFM, c'est le concours du Capes qui fixe des orientations données à l'enseignement. Ce concours est encore fortement disciplinaire pour ce qui concerne les épreuves d'admission et de montage. En attendant une hypothétique réforme du Capes, seule la préparation à l'épreuve sur dossier permet une formation à la lecture des programmes. Ce n'est qu'après analyse de l'orientation donnée à cette épreuve par les membres du jury que l'on pourra dire si l'on doit se contenter d'une simple sensibilisation lors de la présentation des programmes ou si l'on doit introduire une formation didactique plus poussée. Quoi qu'il advienne cette formation doit être l'occasion de faire acquérir des connaissances supplémentaires, non abordées à l'université, et de conduire les étudiants à se poser des questions sur leur environnement quotidien, à s'informer, à lire des revues, c'est-à-dire à se cultiver.

En deuxième année, des contraintes pèsent sur la formation : faible volume horaire imparti à la formation disciplinaire et hétérogénéité des professeurs stagiaires nécessitant des compléments de formation. Mais malgré cela, c'est à ce niveau qu'il nous paraît souhaitable, et possible, d'ancrer le nouvel état d'esprit :

- lors de la réalisation de «tâches», c'est-

à-dire la présentation d'une séquence d'enseignement relative à une notion donnée,

- lors de la réalisation du mémoire.

### **En formation continue : une révolution dans les esprits**

Mais les enseignants en exercice sont de loin les plus nombreux.

Que viennent-ils chercher dans les stages proposés par la Mafpen<sup>1</sup>? Principalement des informations pour guider la mise en œuvre des programmes, et en particulier des exemples de manipulations. Ils ne sont généralement pas demandeurs d'informations concernant la démarche pédagogique. Sur ce plan là, ils ont sinon des certitudes, du moins des préférences : partir de la théorie pour aller vers la pratique.

Que leur propose-t-on ? Au mieux, des stages pouvant être suivis par tous les enseignants volontaires, mais de durée limitée (deux jours pour la chimie de seconde en 1992 en Aquitaine, dix stages décentralisés et la même chose en 1993 pour le programme de première). Au pire, des stages suivis par un enseignant de chaque établissement, mission lui étant donnée de «former» ces collègues. Au cours de ces stages, qu'elle est la part de la formation consacrée à une réflexion sur la démarche pédagogique et, dans les documents qui sont généralement fournis aux stagiaires, combien contiennent une analyse de la démarche ?

Si la formation qu'ils reçoivent ne permet pas aux enseignants de prendre conscience de la démarche adoptée il n'est pas étonnant qu'ils aient des difficultés à assimiler le programme et à l'appliquer dans l'esprit que lui ont attribué les concepteurs.

Ne devrait-on pas développer des universités d'été ou des PNF<sup>2</sup> pour qu'une révolution puisse se produire dans l'esprit des enseignants chevronnés ?

## **Conclusion**

Les concepteurs des nouveaux programmes ont osé innover. Peut-être, comme l'avoue M. Goffard, n'ont-ils pas «mesuré l'ampleur des changements qu'ils entraînaient» [2] mais ces changements étant susceptibles d'améliorer les rapports entre les élèves et la chimie, alors nous, formateurs d'enseignants, nous nous devons également d'innover.

### **Références**

- [1] Déclaration du Conseil des Programmes sur l'enseignement expérimental, BO n° du 20-02-1992, p. 418-487.
- [2] Goffard M., Des programmes de chimie à leur mise en œuvre, *Didaskalia*, 1994, 3, p. 129-137.
- [3] Lefour J.-M., Meheut M., Les nouveaux programmes de chimie du secondaire - Enseigner la chimie autrement, *L'Actualité Chimique*, juillet-août 1994, p. 5-10.
- [4] Delmond F., *Le nouveau programme de chimie des classes de seconde*, Mémoire de 2e année d'IUFM, Académie de Limoge, 1994.

### **Notes**

- 1 Mafpen : Mission académique à la formation des personnels de l'Éducation nationale.
- 2 PNF : Plans nationaux de formation.

## **Université d'été de chimie 1995 Électrochimie et énergie. Des concepts au véhicule électrique**

Grenoble, 29 août-1er septembre 1995

L'objectif de l'université d'été est de répondre à la demande des professeurs de lycées et collèges en matière de formation continue dans un domaine de la physico-chimie souvent mal connu. Onze universités ont déjà été tenues depuis 1984. Instaurée à l'initiative de l'Union des Physiciens, elle est organisée conjointement avec l'Université Joseph Fourier et l'Institut National Polytechnique de Grenoble, en collaboration avec l'Union des Industries Chimiques, la Société de Chimie Industrielle et la Société Française de Chimie.

Nombre de participants limité à 300.

Au programme : 5 demi-journées de conférences, une demi-journée consacrée à des visites (au choix du stagiaire), une journée de visite d'entreprises de la région.

Renseignements : Jacques Fouletier, LIESG-ENSEEG, BP 75, 38402 Saint-Martin d'Here Cedex. Tél : 76.82.65.66. Fax : 76.82.66.70.

# Application du modèle CBH à l'étude de la conductivité d'un matériau amorphe : cas d'un chalcogénure

**Yves Bensimon\*** maître de conférence, **Jean-Charles Giuntini\*\*** professeur, **Alain Guida\*** maître de conférence, **Jacques Joffre\*** maître de conférence, **Dan Alain Lerner\*** professeur, **Antoine Mollicone\*** technicien principal, **Jean-Louis Olivé\*** professeur

Il s'agit ici de proposer à des étudiants de maîtrise ou de deuxième année d'une école de chimie un exemple d'interprétation du comportement, en fonction de la fréquence et de la température, de la conductivité mesurée sur un chalcogénure amorphe. Quatre ans après sa mise en place à l'ENSCM, notre expérience montre que cette manipulation se prête bien à un déroulement sur plusieurs séances de travaux pratiques. L'importance de l'étude pratique des matériaux et la relative nouveauté des descriptions des amorphes nous ont conduits à exposer de façon détaillée les concepts théoriques sous-jacents et le modèle de représentation choisi, avant de décrire la conduite des expériences.

La nécessité de donner une description toujours plus fidèle des matériaux a produit des modèles de plus en plus élaborés basés sur des approches quantiques. Dans les modèles de réseaux périodiques, l'amplitude des fonctions d'ondes associées aux électrons qui assurent la conductivité électrique, par exemple, est de même nature en tous les points de l'espace. Les états d'énergie correspondants sont dits délocalisés ou étendus. On démontre que les électrons sont répartis exclusivement dans des bandes d'énergie permises.

Cependant les propriétés électroniques des solides sont parfois fortement modifiées par des désordres, ce qui signifie généralement qu'autour d'un point donné du matériau la périodicité du système et des grandeurs physiques qui le décrivent est perturbée à l'échelle microscopique. Le terme «désordre» associé à ce phénomène peut, soit désigner des défauts du réseau ou des écarts à la stoechiométrie, soit être

associé à la notion de position ou à celle d'orientation. Expérimentalement, cette étude s'est révélée rapidement féconde, mettant en évidence des effets souvent intéressants par leurs applications technologiques.

Cependant, il n'existait pas de théorie électronique du réseau désordonné. L'approche naturelle consistait donc à utiliser les modèles déjà connus dans lesquels on introduirait progressivement la notion de désordre.

Dans une série d'articles, dont le premier paru en 1958, Anderson [1] a montré que le désordre a principalement deux conséquences : il entraîne d'une part un élargissement des bandes d'énergie permises et il provoque, d'autre part, une localisation de tous les états d'énergie électronique d'une bande. Dans ce cas, un état d'énergie est dit localisé lorsque l'amplitude de la fonction d'onde correspondante est nulle partout, sauf dans une région limitée de l'espace réel. Peu à peu, un ensemble théorique s'est édifié à partir de ce concept d'état localisé, permettant d'élaborer des modèles qui décrivent les comportements observés expérimentalement. Parmi les premiers à faire progresser cette étude, Miller et Abrahams [2] posèrent dès 1960 les bases d'une représentation de ce phénomène. Puis, en 1970, Mott et Davis [3] proposèrent une interprétation des propriétés électriques et optiques de certains semi-conducteurs amorphes (exemple : verres de chalcogénure). Ensuite le champ des investigations s'est élargi à des corps comme le silicium, le germanium, le sélénium et à certains verres contenant des ions de métaux de transition.

A titre d'exemple d'application de ces théories, nous allons voir tout d'abord comment, en partant de la notion de sites localisés et en considérant l'échantillon comme une population de dipôles, on parvient à une expression générale de la conductivité totale, due à la relaxation des dipôles formés lors de l'application d'un champ électrique alternatif (dite encore conductivité de polarisation). L'exploitation de cette expression générale nécessite de poser un certain nombre d'hypothèses sur les mécanismes élémentaires qui permettent le transport du courant dans les matériaux étudiés. Nous envisagerons ainsi le modèle CBH (Correlated Barrier Hopping) dont nous donnerons un exemple d'application dans la partie expérimentale.

\* Chimie Physique, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34053 Montpellier Cedex 1. Tél. : 67.14.43.75. Fax : 67.14.43.53.

\*\* Université de Montpellier II, LPMS, 2, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05. Tél. 67.14.33.43. Fax : 67.14.42.90.

### Variation en fonction de la fréquence de la conductivité due à des sauts de porteurs de charge localisés (théorie microscopique)

On considère des électrons qui sautent entre deux sites repérés ici par les indices  $i$  et  $j$ . On désigne par  $f_i$  la probabilité d'occupation du  $i$ ème site,  $w_{ij}$  la probabilité de passage de l'électron du site  $j$  vers le site  $i$  et  $w_{ji}$  la probabilité du passage inverse.

Sur l'ensemble du matériau la grandeur  $f_i$  est normalisée et on peut écrire :

$$\sum_i f_i = VN$$

où  $V$  désigne le volume de l'échantillon et  $N$  le nombre de porteurs de charge par unité de volume dans le solide. L'évolution de la probabilité d'occupation  $f_i$  sous l'effet d'une perturbation qui peut être provoquée par un champ électrique  $F$  est donnée par la relation :

$$df_i/dt = \sum_j w_{ij}f_j - \sum_j w_{ji}f_i \quad (1)$$

On repère alors le système par un axe  $Ox$  parallèle au champ  $F$ . En appelant  $X_i$  l'abscisse du  $i$ ème site dans ce repère, on peut évaluer la répartition spatiale des charges par la quantité :

$$\rho = V^{-1} \sum_i eX_i f_i$$

où  $\rho$  est la densité superficielle de charge et  $e$  est la charge de l'électron. La densité de courant est alors donnée par la relation :

$$j = d\rho/dt \quad (2)$$

La résolution de l'équation (2) passe par celle de l'équation (1) qui est difficile à résoudre dans le cas le plus général, car il faut expliciter les probabilités de passages  $w_{ij}$  [2, 4, 5]. Cependant, nous allons faire ici le calcul de la conductivité pour un cube de  $1 \text{ cm}^3$  comportant  $n$  paires de sites identiques. Considérons tout d'abord une seule paire de sites séparés par une distance  $R$ , sites entre lesquels existe une différence d'énergie  $\Delta E$ . La direction matérialisée par cette paire fait un angle  $\theta$  avec celle du champ électrique appliqué  $F$ , donc avec l'axe  $Ox$  (figure 1).

Un seul électron saute entre ces deux sites, soit  $f_1 + f_2 = 1$

On peut alors utiliser les relations générales données précédemment en remplaçant maintenant les indices  $i$  et  $j$  par 1 et 2.

Ainsi l'équation (1) devient :

$$df_1/dt = - (w_{12} + w_{21})f_1 + w_{21} \quad (3)$$

En considérant l'orientation de la paire de sites figurée ici on peut écrire :

$$(X_1 - X_2) = R \cos \theta$$

Ce résultat, porté dans l'expression de la densité de courant (2), donne pour  $n$  paires identiques :

$$j = neR \cos \theta df_1/dt \quad (4)$$

Il faut aussi exprimer l'évolution de la probabilité d'occupation  $f_1$  lorsque l'échantillon est soumis à une brusque variation  $\Delta F$  du champ électrique  $F$  au temps  $t = 0$ . La loi d'évolution de  $f_1$  est donnée par la résolution de l'équation différentielle (3). Pour résoudre cette équation, on peut calculer en premier lieu les valeurs limites de  $f_1$ , en supposant que la probabilité d'occupation des sites suit une distribution de Fermi. Donc, à  $t = 0$ , on a :

$$f_1(0) = (1 + \exp(\Delta E/kT))^{-1} \quad (5)$$

où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre les sites 1 et 2. Lorsque  $t \rightarrow \infty$ , la distribution est modifiée par l'énergie apportée par le champ lors du saut de l'électron entre les deux sites :

$$\Delta W = \Delta F e R \cos \theta$$

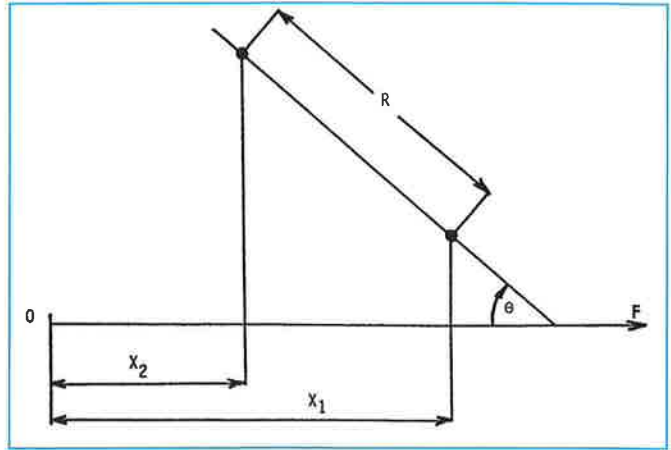


Figure 1 - Représentation d'une paire de sites formant un dipôle.

En posant  $\alpha = \exp(-\Delta F e R \cos \theta / kT)$ , on obtient :

$$f_1(\infty) = \alpha \exp(-\Delta E/kT) (1 + \alpha \exp(-\Delta E/kT))^{-1} \quad (6)$$

L'équation (3) peut donc être résolue. En posant  $\tau^{-1} = w_{12} + w_{21}$ , où  $\tau$  est le temps de relaxation associé au saut électronique, on obtient une solution de la forme :

$$f_1(t) = f_1(0) + (f_1(\infty) - f_1(0)) (1 - \exp(-t/\tau)) \quad (7)$$

Cette dernière expression permet de calculer  $df_1/dt$  :

$$df_1/dt = \tau^{-1} \exp(-t/\tau) [(\alpha \exp(-\Delta E/kT))(1 + \alpha \exp(-\Delta E/kT))^{-1}] - [(\exp(-\Delta E/kT))(1 + \exp(-\Delta E/kT))^{-1}]$$

On suppose alors, ce qui est raisonnable, que l'énergie apportée par le champ électrique est très inférieure à celle due à l'agitation thermique (i.e. :  $\Delta F e R \cos \theta \ll kT$ ), ce qui implique que  $\alpha$  soit égal à  $1 - (\Delta F e R \cos \theta / kT)$ . L'équation précédente devient :

$$df_1/dt = (\Delta F e R \cos \theta / kT) [4Ch^2(\Delta E/2kT) - (\Delta F e R \cos \theta / kT) (1 + \exp(-\Delta E/kT))]^{-1} \tau^{-1} \exp(-t/\tau)$$

Dans l'approximation d'une distribution de Maxwell-Boltzmann on néglige  $(\Delta F e R \cos \theta / kT) (1 + \exp(-\Delta E/kT))$  devant  $4Ch^2(\Delta E/2kT)$ . On peut ainsi écrire l'expression de la variation de la densité de courant dans un volume de  $1 \text{ cm}^3$  contenant  $n$  paires de sites identiques :

$$\Delta j(t) = n(eR \cos \theta)^2 \Delta F (4\tau kT Ch^2(\Delta E/2kT))^{-1} \exp(-t/\tau) \quad (8)$$

La densité de courant apparaît dans cette expression sous la forme :

$$j(t) = KF(t)A(t), \text{ avec } A(t) = \exp(-t/\tau)$$

$K$  étant un coefficient indépendant du temps, exprimé par :

$$K = n(eR \cos \theta)^2 (4\tau kT Ch^2(\Delta E/2kT))^{-1}$$

Si l'établissement du champ se fait de façon continue,  $\Delta F$  devient, à la limite, l'élément différentiel  $dF = (\delta F / \delta t) dt$  et on en déduit l'expression de la partie réelle de la conductivité en fonction de la pulsation  $\omega$  [5-9] lorsque le champ appliqué est alternatif de la forme  $dF/dt = i\omega e^{i\omega t}$ .

Alors :

$$j(\omega)/F(\omega) = n(eR \cos \theta)^2 (4kT Ch^2(\Delta E/2kT))^{-1} \omega^2 \tau (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1} \quad (9)$$

où  $j(\omega)$  représente la densité du courant,  $n$  le nombre de paires de sites identiques liés aux paramètres  $\theta$  et  $R$ , et  $\tau$  le temps de relaxation correspondant au saut électronique. On suppose généralement que  $Ch^2(\Delta E/2kT) \approx 1$  [5, 7]. On considère ensuite que les paires ne sont pas toutes identiques, mais au contraire sont réparties suivant un certain type de distribution à préciser. La conductivité est alors une fonction additive de la contribution de chaque paire [7].

En désignant par  $dp(R, \theta)$  le nombre de paires dans l'élément de volume  $dV$ , caractérisées par une distance  $R$  et faisant un angle  $\theta$  avec le champ électrique, la généralisation de la relation (9) conduit à l'expression de la conductivité élémentaire réelle :

$$d\sigma'(\omega) = \frac{dp(R, \theta) (eR \cos\theta)^2}{4 kT} \times \frac{\omega^2 \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (10)$$

Dans un matériau amorphe l'orientation des dipôles, repérée par l'angle  $q$ , est distribuée uniformément dans toutes les directions : on rend compte de ce phénomène en prenant la valeur moyenne de  $d\sigma'(\omega)$  dans l'espace. L'expression  $d\sigma'(\omega)$  représente dans ce cas la contribution à la conductivité, des paires contenues dans l'élément de volume  $dV$  et dont la distance de saut est égale à  $R$ . Si on appelle  $p(R)dR$  la probabilité de former à partir d'un site donné une paire de sites distants de  $R \pm dR/2$ , on trouve :

$$\sigma'(\omega) = \frac{N^2}{2} \int_0^\infty \frac{e^2 R^2}{12 kT} \times \frac{\omega^2 \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} p(R) dR \quad (11)$$

où  $N$  est la densité d'états localisés, d'où une densité de paires de sites égale à  $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ .

Il reste à exprimer les relations liant  $R$  à  $\tau$  et à intégrer cette expression pour obtenir la conductivité totale en courant alternatif. Cela nécessite certaines hypothèses dont le modèle CBH fournit un exemple très intéressant.

## Modèle CBH (Correlated Barrier Hopping)

Dans ce modèle, le processus de saut est décrit de la façon suivante. Les porteurs de charges éjectés d'un site donneur sont excités sur un niveau  $W$  ainsi que le représente la figure 2. On suppose qu'une fonction d'onde localisée, à deux électrons, peut exister entre les deux puits de potentiel  $W_M$  et  $W_{M-\Delta}$ . Dans ces conditions, le transfert des porteurs de charges entre sites voisins s'effectue sans avoir recours à l'effet tunnel.

L'énergie  $W$ , supposée constante, est l'énergie nécessaire pour extraire un électron du site et l'exciter dans la bande de conduction. L'énergie  $\Delta$  est la différence d'énergie entre les deux sites entre lesquels se produit le saut. La barrière de potentiel  $W_M$  que l'électron doit franchir est reliée à la distance  $R$  séparant les deux sites par la relation (12) :

$$W_M - W = 4 ne^2/\epsilon R \quad (12)$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique statique dans le matériau et  $n$  le nombre d'électrons qui effectuent le saut. Dans le cas présent,  $n$  est égal à un. Nous avons démontré que la partie réelle de la conductivité était donnée par l'équation (11).

Un temps de relaxation  $\tau$  est alors associé au saut de la barrière de hauteur  $W$ , avec :

$$\tau = \tau_0 \exp(W/kT) \quad (13)$$

où  $\tau_0 = v_0^{-1}$ ,  $v_0$  étant la fréquence associée à l'électron piégé dans son site [3].

Cette dernière hypothèse prend en compte le caractère amorphe du matériau en définissant une distribution aléatoire des sites dans l'espace par la relation suivante :

$$p(R)dR = 4\pi R^2 dR$$

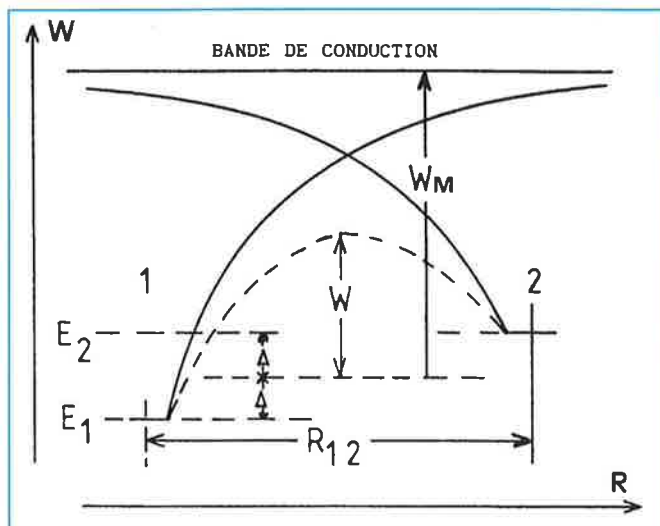


Figure 2 - Description schématique de la barrière de potentiel  $W_M$  entre deux sites distants de  $R_{12}$ .

de sorte que l'équation (11) donne :

$$\sigma'(\omega) = \frac{N^2 \omega}{2} \int_0^\infty \frac{e^2 R^2}{12 kT} \times \frac{\omega \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)} 4\pi R^2 dR \quad (14)$$

On obtient de plus :

$$dR = (\epsilon R^2/4e^2) dW, \text{ avec } dW = kT d\tau/\tau$$

de sorte que :

$$dR = (\epsilon R^2/4e^2) kT d\tau/\tau$$

et on peut alors écrire :

$$\sigma'(\omega) = N^2 \pi \epsilon \omega/24 \int_0^\infty R^6 \omega \tau (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1} d\tau/\tau \quad (15)$$

Si on introduit dans l'expression (15) une valeur approchée de  $R^6$  qui prend en compte le fait que dans ce type de matériau la conductivité reste très faible ( $W \ll W_M$ ), on arrive à la loi de variation de la conductivité en fonction de la fréquence (16) :

$$R^6 = (4e^2/\epsilon W_M)^6 (\tau/\tau_0)^6$$

Après substitution de cette expression dans l'équation (15) et intégration on obtient une expression de la forme :

$$\sigma'(\omega) = A(\omega, T) \omega^s \quad (16)$$

La méthode d'intégration et la signification de  $s$  sont exposées, ci-après, dans la formule (17).

## Méthode expérimentale

Nous avons effectué les mesures de conductivité totale en courant alternatif sur un échantillon amorphe dérivé des sulfures de molybdène. Ces derniers sont les catalyseurs de réactions d'hydrotraitement des charges pétrolières.

Cet échantillon représenté formellement par la formule  $MoS_{1,76}O_{2,16}$  résulte de l'oxydation de disulfure de molybdène  $MoS_2$  amorphe. Les différentes étapes de sa préparation sont décrites ci-dessous. La préparation donne en une fois assez de produit pour faire travailler un binôme par semaine sur l'année. Les mesures de conductivité se font en une journée.

### Préparation de l'échantillon

Le produit de départ utilisé est le thiomolybdate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  obtenu par la méthode décrite par Bernard et Tridot [9] selon le schéma suivant :

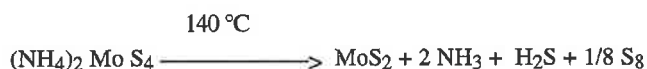
$$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 8 \text{NH}_3 + 28 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 7(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$$

10 g de paramolybdate d'ammonium (Merck pour analyse) sont dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque concentré. Cette solution est parcourue par courant gazeux de H<sub>2</sub>S pendant au moins 1 heure. Dès le début de la sulfuration, la solution se colore en orangé-rouge, teinte caractéristique du thiosel. Au fur et à mesure de la sulfuration la solution devient rouge sombre. A ce stade, des cristaux de thiomolybdate peuvent déjà apparaître. Pour obtenir une précipitation complète, de l'alcool éthylique est ajouté et la solution est ainsi maintenue sous atmosphère de H<sub>2</sub>S pendant 24 heures.

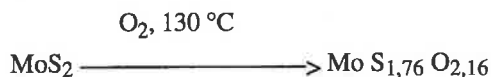
Ensuite le mélange est filtré et les cristaux sont rincés rapidement à l'eau et à l'alcool éthylique, puis immédiatement séchés et conservés sous vide. Dans les conditions opératoires décrites ci-dessus, 12 g de thiomolybdate d'ammonium sont obtenus.

La deuxième étape (qui est en fait une mise en route faite par un binôme autre que celui qui fait les mesures) consiste à préparer le disulfure de molybdène MoS<sub>2</sub> par décomposition thermique du thiomolybdate d'ammonium à la température de 440 °C sous un balayage d'azote pendant 24 heures.

Le schéma réactionnel est le suivant :



Un dégagement de H<sub>2</sub>S et de soufre amorphe se produit. La réaction est totale et le disulfure est obtenu quantitativement. L'étape finale, qui conduit au produit étudié, consiste à soumettre MoS<sub>2</sub> à l'action de l'oxygène à la température de 130 °C pendant une durée de 8 heures :



Le débit d'oxygène est de l'ordre de 25 ml/min et la réaction se produit avec un dégagement de SO<sub>2</sub>. Le sulfure oxydé obtenu se présente sous forme d'un produit noir pulvérulent qui est conservé dans un dessiccateur avant utilisation.

### Appareillage et mesure

#### Conditionnement de l'échantillon

Les mesures de conductivité électrique sont effectuées sur l'échantillon préalablement conditionné sous forme d'une pastille cylindrique, obtenue par compactage du composé pulvérulent à une pression de 5 kbar. Dans ces conditions la surface de la pastille est  $S = 132 \text{ mm}^2$  et son épaisseur  $L = 0,9 \text{ mm}$ .

#### La cellule de mesure

L'échantillon ainsi conditionné est alors inséré entre deux plaques circulaires d'acier poli qui constituent les électrodes aux bornes desquelles est appliquée la tension alternative. Afin que les contacts soient corrects entre l'échantillon et les élec-

trodes, une pince spéciale maintient les deux plaques d'acier en exerçant une pression suffisante sur le condensateur ainsi constitué. Les électrodes sont reliées à l'appareil de mesure par deux fils blindés. Un thermocouple Chromel-Alumel situé au voisinage de l'échantillon est relié à un millivoltmètre qui permet la lecture des températures.

L'ensemble est ensuite introduit dans un tube en Pyrex qui isole l'échantillon de l'atmosphère ambiante. Un système de pompage et de vannes permet de faire le vide dans la cellule ainsi constituée. Le schéma de la cellule est montré sur la figure 3.

#### Les mesures

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un impédancemètre HP 4800A, qui permet de balayer l'échelle des fréquences entre 5 et  $5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$ . Pour chacune des fréquences, le module  $z$  de l'impédance et l'angle de déphasage  $\varphi$  sont aussi notés, ce qui

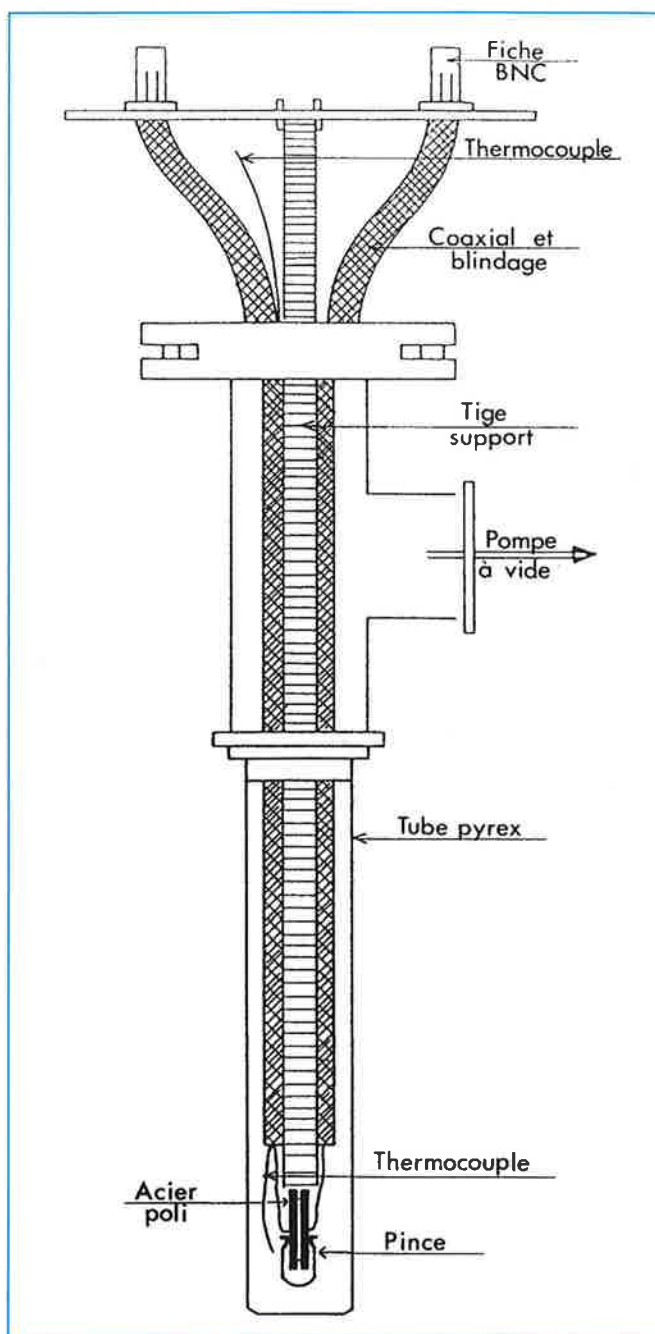


Figure 3 - Schéma de la cellule de mesure.

permet de déterminer  $s$  par :

$$\sigma_{AC} = (1/z \cos\theta)(L/S).$$

Les températures sont mesurées à l'aide d'un multimètre Keithley entre 145 et 260 K. Le schéma de montage est indiqué sur la figure 4.

Afin d'évaluer l'incertitude sur les mesures ainsi effectuées, une étude statistique de reproductibilité des valeurs expérimentales a été réalisée. En analysant un échantillon test constitué d'alumine dopée fourni par la société DuPont de Nemours, nous avons pu établir, en utilisant la méthode de Fischer Student sur une série de 17 mesures, que l'incertitude sur la détermination des pertes diélectriques est de  $\pm 3,5\%$  dans 98 % des cas.

## Résultats expérimentaux et interprétation

On admet généralement [6] que la conductivité totale mesurée en courant alternatif  $\sigma_{AC}$  peut se mettre sous la forme  $\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + \sigma'(\omega)$  où  $\sigma_{DC}$  est la conductivité en courant continu et  $\sigma'(\omega)$  la conductivité totale en courant alternatif. Un tel comportement est vérifié pour les mesures effectuées dans ce travail. Le logarithme de la conductivité totale en courant alternatif a été porté sur la figure 5 en fonction du logarithme de la fréquence, à plusieurs températures. Sur le graphique ne figurent que quelques unes des courbes pour des raisons évidentes de commodité de représentation.

L'expression (15) de  $\sigma'(\omega)$  calculée précédemment contient une intégrale qui ne peut pas être résolue analytiquement. Jusqu'alors cette intégration a été réalisée en faisant un certain nombre d'approximations [10]. L'originalité du traitement de cette loi, dans ce travail, consiste à calculer numériquement l'intégrale contenue dans l'expression de la conductivité de polarisation.

Il a été choisi d'appliquer la méthode des trapèzes en considérant que la convergence était atteinte lorsque la modification du résultat, par une nouvelle itération, donnait un accroissement relatif inférieur à  $10^{-4}$  [11].

On retrouve bien alors la loi donnée par (16), loi dans laquelle  $s$  varie avec la température selon la relation proposée par Long [12] :

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M + kT \ln(\omega \tau_0)} \quad (17)$$

La validité de cette dernière loi peut être vérifiée en portant  $T/(1-s)$  en fonction de  $T$  [11]. Le graphe obtenu doit être une

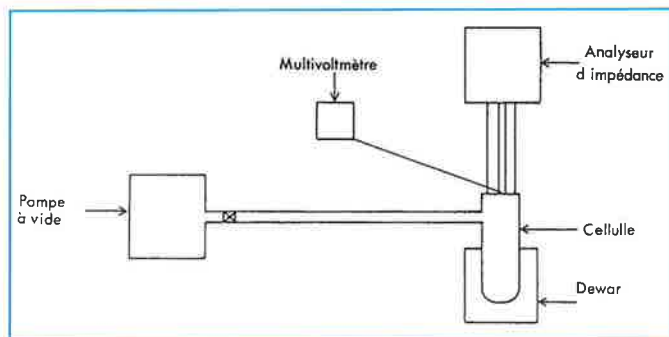


Figure 4 - Schéma de principe des mesures de conductivité.

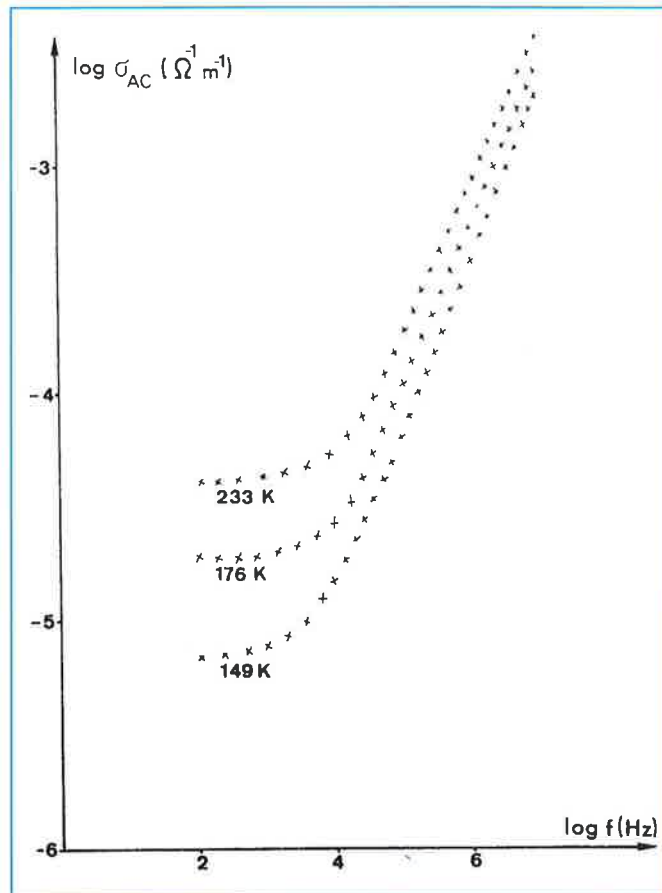


Figure 5 - Conductivité en fonction de la fréquence du champ électrique.

droite dont l'ordonnée à l'origine vaut  $W_M/6k$ , ce qui permet de déterminer la valeur de l'énergie  $W_M$ . Il a été vérifié que l'expression théorique de  $\sigma'(\omega)$  rendait bien compte du comportement de la conductivité totale en courant alternatif en portant sur un même graphe les points obtenus expérimentalement et la courbe calculée dans le cas de l'échantillon (figure 6).

On peut remarquer que la loi de Long est bien respectée (figure 7).

Cela a permis de déterminer les valeurs de  $W_M$  et de  $N$ , nombre de sites participant à la conductivité correspondant aux mesures faites. Le tableau I présenté ci-dessous résume l'ensemble des résultats expérimentaux interprétés par le modèle CBH comme cela vient d'être exposé précédemment.

On constate que l'énergie  $W_M = 0,8$  eV utilisée dans le modèle numérique est tout à fait comparable à celle obtenue par extrapolation à  $T = 0$  K, de la loi de Long, soit 0,82 eV.

Tableau I - Paramètres déduits des résultats expérimentaux.

| T(k) | log $\sigma_{DC}$ | s     | $10^{-24} N (m^{-3})$ | $W_M$ (eV) |
|------|-------------------|-------|-----------------------|------------|
| 149  | -5,16             | 0,863 | 1,5                   | 0,8        |
| 168  | -4,82             | 0,836 | 2                     | 0,8        |
| 176  | -4,77             | 0,823 | 2,1                   | 0,8        |
| 185  | -4,71             | 0,809 | 2,2                   | 0,8        |
| 205  | -4,58             | 0,773 | 2,5                   | 0,8        |
| 220  | -4,51             | 0,737 | 2,6                   | 0,8        |
| 233  | -4,43             | 0,709 | 2,7                   | 0,8        |
| 256  | -4,31             | 0,640 | 2,9                   | 0,8        |

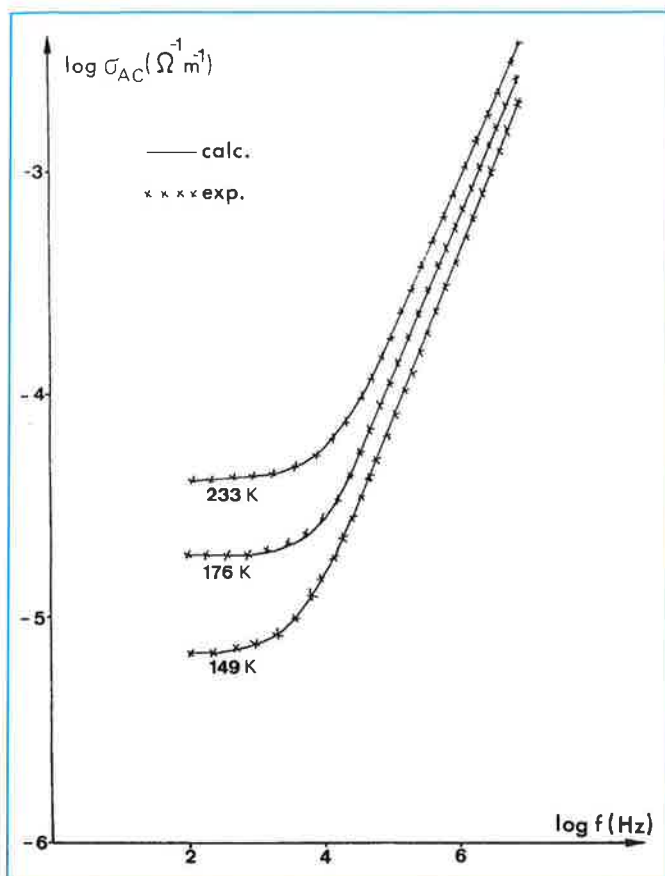


Figure 6 - Comparaison entre calculs et résultats expérimentaux.

## Conclusion

Ce travail montre comment un modèle théorique peut être utilisé pour rendre compte du comportement d'une propriété de l'échantillon considéré en fonction des paramètres expérimentaux. On parvient ainsi à donner une image du matériau étudié, observé à travers ses propriétés de transport du courant électrique. Les paramètres ainsi déterminés peuvent alors être évalués numériquement et cela confère un caractère quantitatif à la représentation proposée de l'échantillon.

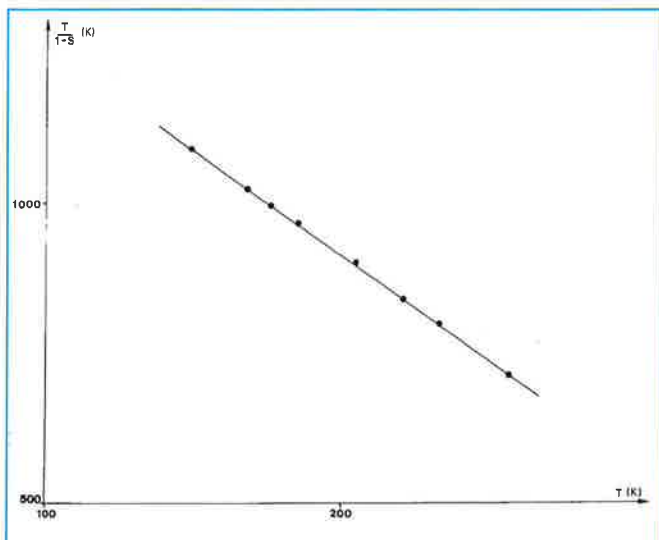


Figure 7 - Vérification de la loi de Long.

Cet ensemble constitue donc, d'une part, une familiarisation des étudiants avec les notions d'état localisé et de conduction par saut et, d'autre part, un exemple d'interprétation de résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle.

## Références

- [1] Anderson P.W., Absence of diffusion in certain random lattices, *Phys. Rev.*, **1958**, *109*, p. 1492-1505.
- [2] Miller A., Abrahams E., Impurity conduction at low concentration, *Phys. Rev.*, **1960**, *120*, p. 745-755.
- [3] Mott N.F., Davis E.A., *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, (2d ed. Clarendon Press, Oxford), **1979**.
- [4] Kasuya T., Koide S., A theory of impurity conduction II, *J. Phys. Soc. Japan.*, **1958**, *13*, p. 1287-1297.
- [5] Pollak M., Geballe T.H., Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon, *Phys. Rev.*, **1961**, *122*, p. 1742-1753.
- [6] Golin S., Polarization conductivity in p-type germanium, *Phys. Rev.*, **1963**, *132*, p. 178-183.
- [7] Pollak M., Approximation for the a.c. impurity hopping conduction, *Phil. Mag.*, **1971**, *23*, p. 519-542.
- [8] Angot A., *Compléments de Mathématiques*, Masson, (Paris), **1973**.
- [9] Bernard J.C., Tridot G., Contribution à l'étude des thio-tungstates et thiomolybdates alcalins : identification et filiation de leurs ions en solution aqueuse, *Bull. Soc. Chim.*, **1961**, *5*, p. 810-812.
- [10] Elliot S.R., A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses, *Phil. Mag.*, **1977**, *36*, p. 1291-1304.
- [11] Giuntini J.C., Deroide B., Belougne P., Zanchetta, J.V., Numérical approach of the correlated barrier hopping model, *Solid State Com.*, **1987**, *62*, p. 739-742.
- [12] Long A.R., Frequency dependent loss in amorphous semiconductors, *Adv. Phys.*, **1982**, *31*, p. 553-637.



# Il est possible d'intéresser les jeunes à la chimie

François Carrière\* *chargé de recherche*

**D**epuis trente ans je suis chercheur au CNRS. Un peu avant 1985, j'avais commencé à me demander si l'approche «scolaire» des sciences expérimentales, physique et chimie... était bien adaptée à son objet : l'éveil à la science des élèves du secondaire. D'après les réflexions des jeunes autour de moi, il me semblait y avoir des «imperfections» ! Cependant, je ne voyais pas bien comment intervenir efficacement.

L'horizon s'est subitement dégagé lorsque le Centre National de la Recherche Scientifique (mission de la Communication et de l'Information Scientifique et Technique) et l'enseignement (direction des lycées et collèges) ont créé ensemble en 1985 une coopération CNRS-enseignement : l'opération 1000 classes/1000 chercheurs, devenue par la suite Passion-Recherche.

J'ai été immédiatement conquis par cette opération, et je l'ai fait savoir au CNRS. Après l'intervention du rectorat, un professeur de physique-chimie du lycée Camille Sée, à Paris, Mme M. Abouaf<sup>1</sup>, m'a contacté au début de l'année scolaire 1985-86. Nous étions très enthousiastes pour tenter de mettre en œuvre quelque chose de nouveau en chimie ! Chacun de nous s'est alors renseigné auprès de son organisme de

tutelle pour savoir quel devait être le contenu de cette opération. Comme il n'y avait pas de directives particulières sur ce contenu, il en est résulté une très grande liberté d'expression. La seule «contrainte» était de réaliser quelque étude scientifique avec les élèves. Du fait de cette liberté d'expression, notre réalisation a très probablement acquis une plus grande originalité, mais sans doute «l'art» a-t-il été plus difficile !

Nous avons travaillé avec des classes de 1<sup>re</sup> S et L. Étant donné que, pour les jeunes, la chimie a, en général, deux défauts rédhibitoires : elle sent mauvais et elle pollue l'environnement (elle n'est donc pas une science digne d'intérêt si seulement elle est une science...), il fallait éveiller leur intérêt en leur montrant que la chimie pouvait être tout autre chose et peut ne pas être limitée à un cours de chimie. La question qui se posait, alors, était donc : était-il possible de transformer l'enseignement de la chimie ?

Il se présentait alors deux voies :

- 1- Un enseignement plus théorique presque sans travaux pratiques (TP).
- 2- Un enseignement plus «pratique», avec un strict minimum de théorie pour «expliquer» les TP.

Cependant, comme nous n'avions pas d'idées pour réaliser le point 1 et, en tenant compte du fait que la chimie est essentiellement une science expérimentale, il nous a semblé important de développer l'expérimentation. Il en est résulté une implication uniquement dans le point 2. Nous avons aussi voulu «sortir» la chimie du cours du lycée ! Toutes ces raisons indiquaient une application préférentielle à une classe de 1<sup>re</sup> L.

Il nous a alors semblé important de permettre aux élèves d'être acteurs et créateurs. Pour cela une possibilité consistait à leur faire réaliser eux-mêmes une démarche complète de recherche ! C'était un objectif ambitieux que nous avions à cœur de réaliser ! Nous avons commencé avec les polymères organiques, cette démarche peut être schématisée ainsi :

- Une étude bibliographique avec des textes en diverses langues.
- Réalisation de la synthèse au cours de TP.
- Discussion critique des résultats expérimentaux : il était tout à fait nouveau de pouvoir mettre en doute la validité des résultats expérimentaux. La notion de doute scientifique n'est apparemment pas évoquée dans l'enseignement secondaire !
- Publication des résultats : soit par des expositions par affiches, soit par des articles dans des revues. «10 ans de Passion-Recherche» ont été exposés pour la Science en Fête (mai 1994) au lycée Camille Sée, 75015 Paris.

On constate donc que si le chercheur apporte un certain support scientifique, le professeur est indispensable pour l'application à l'enseignement.

Il apparaît aussi immédiatement que l'étude bibliographique implique la participation d'autres professeurs (ici de professeurs de langues). Cette pluridisciplinarité allait devenir la «marque» principale de Passion-Recherche. Un autre facteur important est la discussion qui s'est naturellement - peut-être un peu provoquée ? - instaurée entre le chercheur et les élèves. Ces deux facteurs ont pris beaucoup d'ampleur avec le développement et l'évolution de Passion-

\* Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université Pierre et Marie Curie, tour 44, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.55.40. Fax : (1) 44.27.70.89.

Recherche. Je voudrais ajouter qu'un autre facteur est venu s'ajouter. Il n'était pas possible de demander aux élèves de préparer des polymères et surtout de les caractériser par des techniques que le professeur ne maîtrisait pas bien. Ce dernier est donc venu au laboratoire du chercheur étudier la faisabilité de ces TP. Il y a eu une certaine «formation» du professeur.

Notre démarche a donc impliqué, dès le début, un aspect très varié, parfois apparemment éloigné de la chimie, qui comporte la formation, la pluridisciplinarité et la discussion avec les élèves. A ces trois facteurs, s'est ajouté tout naturellement l'aspect, plus proprement scientifique qui était à l'origine de Passion-Recherche.

Les réactions des élèves ont été très positives. Ils ont été étonnés devant l'interférence de la chimie avec les langues, l'histoire, le français ou la biologie. Deux des thèmes étudiés, les arômes et parfums et la couleur, ont même été retenus par un professeur de français pour le bac ! Un autre intérêt pour les élèves est l'ouverture du lycée sur le monde extérieur : un chercheur (le savant !) venant faire un exposé et réaliser des TP complexes avec le professeur, des visites d'usines (arômes), de musées (couleur) ou de Venise (pollution) !

Parfois les réactions des élèves sont imprévisibles, c'est ce qui fait tout le charme de Passion-Recherche. Tout d'abord, à la fin de la première année, j'ai reçu, lors de l'exposition au lycée, un poème épique d'une élève de 1re L au sujet de la polymérisation du styrène. Puis nous avons préparé des colorants et une élève de 1re L m'a demandé de lui teindre un tee-shirt avec l'indigo préparé au lycée, ce qui a été fait. Un élève de la même classe a fait un exposé d'une heure sur la céramique antique et sa coloration. Nous avons créé des TP couleur alors qu'il n'existait rien et les élèves de 1re L en ont demandé plus ! Pour la couleur, j'avais écrit un fascicule dans lequel on décrit l'histoire de la couleur, un aspect plus littéraire, l'étude plus scientifique - lumière, objet, œil - puis la préparation des colorants. Ce fascicule a servi de base lors de la présentation de la couleur aux élèves à l'occasion d'un exposé du chercheur. L'exposé était conçu pour faire réagir les élèves par la notion «Introduire un peu de science dans les

*Humanités*» mais surtout pour leur montrer qu'il y avait une «continuité» science-langues-histoire-français... Cela a amené une discussion passionnée avec une classe de 1re L parce que cette notion de continuité portait en elle beaucoup trop de contradictions apparentes. Mais cette discussion a bien montré que nous avions intéressé les élèves à la chimie et ils ont pu voir que la science pouvait prendre des formes très variées, ce qui correspond bien à ce que nous attendions de Passion-Recherche.

Un aspect «formation», un aspect pluridisciplinaire, un aspect élèves créateurs et acteurs et un aspect scientifique ont donc fait de Passion-Recherche un outil remarquable très souple pour essayer d'innover dans l'enseignement de la chimie. Il laisse, en effet, beaucoup de liberté aux utilisateurs quant à la réalisation pratique, ce qui garantit un niveau élevé de fonctionnement. Cette approche n'est pas concurrente mais complémentaire des Olympiades de la chimie.

Nous avons fait varier les thèmes d'étude à la demande des professeurs voire des élèves. Ces thèmes ont tous servi de support à Passion-Recherche alors qu'ils n'étaient pas encore au programme des classes de 1re ! Cependant, pour pouvoir mener à bien une telle démarche il a fallu quelques conditions qui se sont tout naturellement mises en place :

- Des professeurs volontaires et enthousiastes, je voudrais remercier le corps professoral du lycée Camille Sée.
  - Un chercheur ayant la possibilité et le goût d'y consacrer du temps et très curieux de nouvelles «techniques».
- Et le soutien sans failles :
- De l'enseignement avec la cellule d'action culturelle du rectorat de Paris, les inspecteurs d'Académie et la direction des lycées et collèges.
  - De toute l'administration du lycée.
  - Du CNRS et, surtout, du laboratoire du chercheur.

### Remerciements

Je voudrais remercier toutes ces personnes qui nous ont effectivement permis de mener à bien cette expérience, Passion-Recherche. De plus, grâce à la Société Française de Chimie (SFC) et aux Journées d'Innovation et de Recherche dans l'Enseignement de la

Chimie (JIREC) organisées par sa division Enseignement de la chimie, j'ai eu l'occasion d'observer que beaucoup de professeurs avaient le même souci, changer l'enseignement de la chimie dans le secondaire.

### Note

- 1 Madeleine Abouaf, professeur de physique-chimie, lycée Camille Sée, 11, rue Léon Lhermitte, 75015 Paris.  
Tél : (1) 48.28.13.37.-  
Fax : (1) 45.33.28.54.

# La chimie décourageante

Pierre-Gilles de Gennes\* *prix Nobel de physique*

**L**a chimie est mal aimée des élèves des lycées, des classes préparatoires et des préparations universitaires. Cela est, pour une part importante, dû à l'enseignement : programmes et méthodes.

Pourtant, l'incitation à la chimie comporte des moments de réel bonheur : quand on donne à un enfant de 10-12 ans sa première boîte chimique d'expériences, elle a un vif succès. Et, quant on l'initie, bien plus tard, à l'analyse minérale qualitative, avec tout ce qu'elle apprend sur le soin, l'observation, l'art d'opérer sur des quantités petites, etc., on a aussi une réaction favorable.

Toutefois, dans les années post-bac, l'image de la chimie que donne l'enseignement est souvent médiocre.

Un exemple saisissant nous est fourni par les cours qui portent sur la liaison chimique. Dans ma jeunesse, tout cela reposait sur des règles simples (l'octet, etc.) qui permettaient de systématiser beaucoup de propriétés observées au fil du tableau périodique. De nos jours, on met en avant, avec raison, la notion d'orbitales. En soi, cela serait excellent (comme en témoigne par exemple le livre si simple de Lionel Salem *La molécule merveilleuse*). Mais la connaissance des orbitales devrait se limiter à des considérations qualitatives simples : symétries s, p, d, et peut-être décomposi-

tion de ces niveaux par un champ cubique de ligands.

Très souvent, en pratique, l'enseignement est trop prétentieux. Premier exemple : dans la discussion des atomes, beaucoup d'élèves doivent apprendre des règles semi-empiriques sur la charge effective, l'écran partiel, etc. Ces règles ont peu de valeur scientifique, peu de valeur pratique et aucune valeur culturelle. Deuxième exemple : la notion même de liaison chimique est souvent noyée dans de lourds calculs. On devrait en fait la présenter simplement au niveau de l'approximation de Hückel, en élaguant au maximum : omettant la non-orthogonalité des orbitales, etc.

De façon générale, on devrait ici enseigner des principes, et non des méthodes de calcul de chimie quantique. Pour 95 % des futurs chimistes, il ne s'agira pas, tout au long de leur carrière, de calculer l'énergie exacte de liaison entre une protéine et son substrat. Si jamais on en a besoin (dans telle entreprise ou dans tel laboratoire), on fera appel à un groupe spécialisé dans le calcul. L'esprit que j'essaie de décrire ici n'est pas introuvable : il est parfaitement représenté, par exemple, dans l'enseignement que prodigue Roald Hoffman à Cornell. Mais, chez nous, la situation est moins bonne, et les excès de l'informatique ne font qu'empirer les choses.

Autre secteur maltraité : la thermodynamique. Le plus souvent, elle apparaît comme une série de règles formelles, exigeant une certaine aisance mathématique, alourdies comme dans l'exemple précédent, par des recettes de faible valeur culturelle, manquant totalement d'ouverture sur les problèmes courants (par exemple les chromatographies, l'électrophorèse sur gel, ou l'élasticité du caoutchouc).

Le concept fondamental d'entropie est encore trop souvent introduit de façon abstraite. Je suis convaincu que l'entropie serait bien enseignée à partir de deux exemples : les fluides décrits avec des molécules qui occupent les sites d'un réseau périodique, et les chaînes de polymères.

Ici encore, il existe une référence de départ, et elle est encore américaine : c'est le livre de C. Kittel *Introduction à la physique statistique*. Après un développement sur l'entropie (dans la ligne de ce qui est esquissé plus haut), il traite des échanges de volume (notion de pression), d'énergie (notion de température) et de particules (notion de potentiel chimique).

Au total, les futurs chimistes ont d'abord besoin d'une véritable culture en synthèse organique ; en second lieu, d'une culture biochimique ; et, en troisième lieu, d'une culture physico-chimique. Ce dernier point est aussi crucial que les deux précédents.

A notre époque, on synthétise une molécule en vue d'une fonction : il faut impérativement comprendre quels sont les principes d'action d'une enzyme, d'un catalyseur minéral, d'une fibre textile, d'un polymère conducteur, ou d'un système de relargage contrôlé.

Si l'on forme nos jeunes en leur faisant sentir la richesse de ces problèmes, on a largement gagné la bataille pour la chimie, en motivant des ingénieurs et des professeurs de lycées qui auront une réelle vision.

Je demande à mon lecteur de pardonner le côté passionné, et sans doute excessif, de ces remarques. J'espère, malgré tout, qu'elles contribueront un peu à stimuler un débat, et finalement à faire mieux aimer la chimie.

\* Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, 75005 Paris. Tél. : (1) 44.27.12.11. Fax : (1) 44.27.11.17. Texte extrait de l'éditorial du numéro 6 (juillet-août 1994) de la revue *Analysis*, éditée par les Éditions Elsevier, que nous remercions pour leur aimable autorisation.

# 2e Rencontre européenne sur l'évaluation et la certification des formations et des qualifications d'ingénieur

**Gérard Montel\*** *délégué général de la Commission des Titres d'Ingénieur pour l'organisation de la rencontre européenne*

La Commission des Titres d'Ingénieur avait organisé, en avril 1990, une première rencontre européenne dont le but était d'engager une concertation entre les instances responsables de la formation des ingénieurs dans les douze pays de la Communauté européenne, dans la perspective de l'entrée en vigueur de l'Acte Unique, le 1er janvier 1993.

Les conclusions de cette rencontre, largement diffusées auprès des gouvernements des douze pays de la Communauté, des responsables des établissements de formation, des délégués des organisations d'employeurs et d'ingénieurs, et auprès de la Commission des Communautés européennes, avaient influencé l'évolution des formations d'ingénieurs en Europe, notamment par le respect de la diversité des cursus de formation adoptés dans les différents pays.

L'évolution de l'Union européenne, ses perspectives d'extension, le développement de ses relations avec les pays d'Europe centrale et d'Europe de l'Est ont incité la Commission des Titres d'Ingénieur à organiser une seconde rencontre en 1994. Elle a reçu pour cela le soutien du gouvernement français et de la Commission de l'Union européenne, et a pu ainsi inviter trois représentants de chaque pays de l'Union européenne et de l'Association Européenne de Libre Échange - un représentant des formateurs, un représentant des

employeurs, un représentant des ingénieurs. Elle a également invité, à titre d'observateurs, un représentant de certains pays d'Europe de l'Est (Russie, Ukraine, Pologne, République tchèque, Slovaquie, Hongrie, Slovaquie) et de certains pays d'Afrique (Tunisie, Maroc, Sénégal, Burkina-Faso). Enfin, deux personnalités américaines, représentant l'ABET (Accreditation Board for Engineering and Technology) et le National Research Council ont participé aux travaux.

La réunion s'est tenue à Paris, les 1er, 2 et 3 décembre 1994. Les réflexions ont été conduites dans trois tables rondes travaillant en parallèle ; elles ont porté sur les trois thèmes suivants, définis après consultation d'un comité scientifique européen constitué à cet effet :

- I. L'adaptation des formations d'ingénieurs aux besoins du marché de l'emploi.
- II. Les différentes formations d'ingénieurs.
- III. Les formations «polyculturelles» d'ingénieurs.

De nombreuses recommandations ont obtenu l'adhésion de la majorité, voire de l'unanimité des 120 participants venus de 32 pays :

On peut notamment retenir :

- 1) L'intervention des entreprises dans les systèmes éducatifs, dès l'enseignement secondaire, et dans la formation des enseignants doit être stimulée par l'Union européenne.
- 2) Des critères autres que les capacités d'abstraction, et l'enseignement des disciplines non techniques doivent être davantage pris en compte dans la sélection et la formation des futurs ingénieurs.
- 3) L'introduction de la formation continue dans la stratégie de l'entre-

prise et dans la carrière de l'ingénieur doit être généralisée.

- 4) Deux approches de formation doivent être définies pour les ingénieurs : l'une plus axée sur les formations théoriques, l'autre plus axée sur les aspects pratiques.

Ces deux formations devraient correspondre à deux profils, et non à deux niveaux ; des passerelles devraient permettre aux étudiants de passer d'un profil à l'autre.

- 5) La diversité des formations d'ingénieurs en Europe, qui constitue une richesse, doit être respectée. Elle ne doit pas s'opposer à la reconnaissance mutuelle des diplômes délivrés.

- 6) Les formations d'ingénieurs doivent être adaptées à l'aide au développement, dans le cadre de la coopération entre l'Europe et l'Afrique.

- 7) Les échanges d'étudiants entre les États-Unis et l'Europe doivent être mieux équilibrés.

- 8) Le domaine de compétences des enseignants doit être élargi, par l'introduction d'une «polyculture» géographique (contacts renforcés avec leurs homologues étrangers) et sociale (développement des relations avec les entreprises).

- 9) Les étudiants doivent être davantage exposés à la dimension européenne et internationale, à la faveur d'une participation financière plus forte des États membres de l'Union, et de la mise en place de «laboratoires alternatifs» qui permettent le développement de la formation «polyculturelle» de tous les étudiants (moyens télématiques).

- 10) Les diplômes comportant une référence spéciale aux programmes d'échanges doivent être préférés aux doubles diplômes.

\* 1, chemine de Presles, 94410 Saint-Maurice. Tél. : (1) 48.89.69.70. Fax : (1) 49.76.34.65.

# Durée des doctorats en chimie en Belgique

Henri Sarlet\**président*, Jean-Pierre Pede\**secrétaire général*

**N**ous avons rassemblé<sup>1</sup> les données (date de licence/date de doctorat) pour 770 docteurs en sciences, groupe des sciences chimiques, ayant obtenu leur titre de docteur entre 1980 et 1990. Nous avons pu compter sur la collaboration des diverses associations d'anciens et sur les facultés des diverses universités (FUNDP, KUL, RUCA, RUG, UCL, ULB, ULg, UMs, VUB), que nous remercions très vivement.

Il importe de préciser que la seule valeur accessible est la durée entre l'obtention des deux diplômes, sans pouvoir déterminer le temps effectif consacré au travail de doctorat... une telle détermination demanderait en effet un contact personnel avec chaque diplômé pour déterminer avec lui (pour autant qu'il s'en souvienne) si durant cette période une partie de son temps était consacrée à un travail d'assistant, à un service militaire, etc., ou encore combien de temps s'est écoulé entre le dépôt de la thèse et sa défense, ou... et il est évident que, pour des durées de l'ordre de 15 à 20 ans, la thèse n'a représenté qu'une faible partie du temps de travail !

Nous avons, pour chaque cas, calculé la durée en mois écoulés entre les deux diplômes et choisi de regrou-

per les diplômés par périodes de six mois (*tableau I*).

Le minimum absolu est de 30 mois et on notera que 4 diplômes seulement (0,5 %) ont été obtenus en moins de trois ans.

Si la moyenne générale des 770 cas (69 mois, soit 5 ans 9 mois) nous paraît peu significative (écart type 31 mois !), nous pensons qu'il est raisonnable de tenir compte des 736 cas ayant terminé en 10 ans au moins, et, dans ce cas, cette moyenne descend à 64 mois, soit 5 ans 4 mois (écart type 17 mois). Enfin, si le lecteur estime qu'il ne faut considérer que 8 ans maximum comme un délai normal, la moyenne des 689 cas recensés tombe à 61,5 mois, soit 5 ans et un mois (écart type 14 mois).

Une autre approche consiste à dire que 409 diplômes, soit 53,1 % ont été obtenus dans un délai allant de 4 à 6 ans (pour ces 409 diplômes, la moyenne est

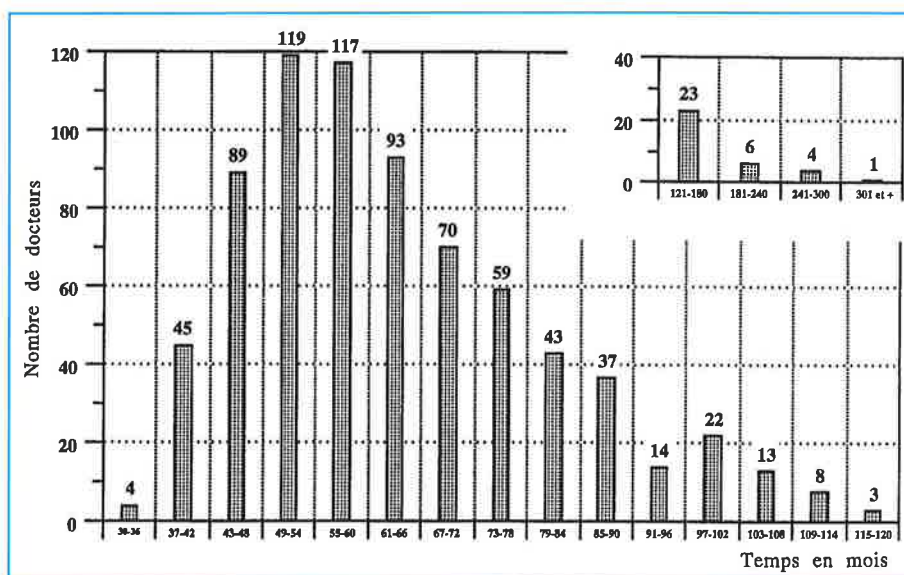
de 59,3 mois et l'écart-type de 6,7 mois).

Précisons, à l'intention du lecteur étranger, que la licence préalable exige quatre années d'études universitaires.

## Note

- 1 Extrait d'un document distribué lors de la réunion de l'ECRB, Paris, 7 novembre 1994.

Tableau I - Temps écoulé, en Belgique, entre licence et doctorat en sciences chimiques.



\* Fabechim, avenue du 11-Novembre, 42, B-1040 Bruxelles, Belgique. Tél. +32 (2) 736.31.80.

# Les ingénieurs chimistes et les PME de l'industrie chimique

L'Union des Industries Chimiques (UIC) s'intéresse particulièrement à l'adéquation aux besoins de sa branche, des ingénieurs et notamment des ingénieurs chimistes formés par le système éducatif français.

Comme elle l'avait exposé dans son rapport de mai 1992 «Pour une nouvelle politique de l'enseignement dans les écoles de chimie et de génie chimique», elle souhaite une diversification des profils des ingénieurs issus de ces écoles, peut-être trop axés sur la fonction recherche dans les grands groupes et ne tenant pas assez compte des besoins plus «industriels» et des besoins des entreprises de taille moyenne ou petite.

Cette préoccupation rejoint celle des écoles qui se rendent compte de la nécessité de diversifier leurs «produits» dans la conjoncture économique difficile qui a conduit les grands groupes à réduire leurs recrutements.

C'est dans cette optique que l'UIC a réalisé une enquête auprès des PME (au sens large) de la branche, pour mieux connaître leurs attentes. Nous donnons ici de larges extraits des principales conclusions de ce rapport\*.

L'échantillon de 110 entreprises

(environ 10 % des PME de la chimie), sur lequel l'UIC a travaillé, va de 1 à 1 000 en effectif (5 entreprises entre 499 et 1 000). L'effectif total de ces entreprises s'élève à un peu plus de 16 000 personnes (*tableau I*) [...].

Malgré leur handicap de taille et de moyens financiers, les PME résistent et progressent, grâce à leurs efforts d'innovation, de rationalisation des productions, de qualité et aussi grâce à leur ouverture vers les marchés extérieurs. Moitié moins nombreuses que leurs homologues allemandes, elles sont en passe de les rattraper en ce qui concerne le chiffre d'affaires à l'exportation.

Cette évolution est freinée par leur capacité technique exprimée en taux d'ingénieurs. Avec 7 % (5 % chez les indépendantes), ce taux n'est guère supérieur à la moitié du taux moyen de l'industrie chimique...

Les PME représentent donc un espace potentiel d'activité pour les ingénieurs. Mais ce potentiel sera d'autant mieux concrétisé que le profil de ces ingénieurs sera mieux adapté à leurs besoins.

Enfin, il faut mentionner que la faculté d'adaptation des PME inspire une politique de filialisation des groupes. D'après les résultats de cette enquête, les attentes de ces filiales ne sont pas très éloignées de celles des PME classiques.

Les activités des ingénieurs chimistes dans les PME ne diffèrent que très peu selon le type de l'entreprise. Les trois quarts des ingénieurs chimistes opèrent en recherche, analyse-essais ou production, l'activité commerciale arrivant en quatrième position, loin devant la gestion et la maintenance (*tableau II*).

## Le profil des ingénieurs chimistes souhaité par les entreprises

### Tempérament

L'ensemble des segments souhaite des ingénieurs dotés d'un profil psychologique fort, mais avec des nuances : ce souhait est croissant avec la taille de l'entreprise (22 % de réponses «très recherché» pour les plus petites à 60 % pour les plus grandes). Crainte d'une concurrence ?

### Formation scientifique et technique

Il est manifeste que, quel que soit le segment, la formation scientifique est plébiscitée, avec un intérêt plus particulier pour la chimie par rapport au génie chimique. Ceci est en phase avec la nature d'une innovation qui, dans les PME, est plus «produit» que «procédé».

La compétence professionnelle concernant plus le domaine technique de l'entreprise que les moyens de production, est également recherchée et d'autant plus que l'entreprise est plus petite. L'entreprise se considère d'autant moins apte à prendre en charge les compléments de formation professionnelle, qu'elle est plus petite ou indépendante ou peu innovante.

Les entreprises opérant en chimie de spécialités sont celles qui souhaitent le plus une compétence professionnelle.

### Formations non scientifiques et non techniques

La formation à la qualité est plébiscitée par tous les segments, ce qui dénote une orientation vers une meilleure organisation des productions et un niveau technique plus élevé.

Les langues, relations humaines et sécurité/environnement suivent d'assez

\* Les ingénieurs chimistes et les PME de l'industrie chimique, une étude du département scientifique et de la formation de l'Union des Industries Chimiques (55 pages). UIC, 14, rue de la République, 92909 Paris La Défense, Cedex 99. Tél. : (1) 46.53.11.00. Fax : (1) 46.53.11.04.

près, avec plus de différenciation selon les segments.

Contrairement à ce que l'on pouvait attendre, le commercial fait un score médiocre.

La propriété industrielle ferme la marche avec des scores très faibles dans tous les segments, ce qui, hélas, doit être très représentatif de la carence culturelle des chefs d'entreprise dans ce domaine et doit, au contraire, nous inciter à un effort particulier.

**Appréciation portée sur la formation des ingénieurs chimistes**

La formation est appréciée par tous les segments et d'autant plus que l'entreprise est plus grande (formation professionnelle insuffisante pour les plus petites ?).

Les réponses les plus nombreuses à une question ouverte sur les lacunes de cette formation, portent sur la mauvaise connaissance de tout ce qui concerne les relations humaines, suivie à égalité par le comportement des jeunes ingénieurs, la méconnaissance de la gestion des entreprises et l'insuffisance des langues.

**Recrutement**

**Évolution depuis 1987**

De 1987 à 1993 inclus, le flux de recrutement a été remarquablement constant autour des moyennes, pour l'échantillon, de 45 ingénieurs/an dont 30 ingénieurs chimistes, soit 330 ingénieurs dont 230 ingénieurs chimistes, si l'on peut se permettre une extrapolation à l'ensemble des PME de la chimie (y compris la pharmacie), à partir d'un échantillon comprenant des entreprises hors du périmètre UIC.

Le ratio ingénieurs chimistes/ingénieurs de 65 % est plus de deux fois plus élevé que celui de l'ensemble des entreprises de la chimie, mais, de la même façon, on observe une tendance décroissante.

**Prévision**

Dans l'hypothèse d'une amélioration de la conjoncture, de l'ordre de 30 % des entreprises, plus particulièrement les celles de moins de 100 personnes, pensent accroître le recrutement d'ingénieurs. Très peu d'entreprises (3) pensent le réduire.

**Obstacles au recrutement**

La charge salariale est considérée d'autant plus lourde que l'entreprise est

Tableau I - Caractéristiques des PME contactées pour l'enquête UIC.

| Segment  | Nombre | Effectif | Ingénieurs/<br>effectif (%) | Ing chim/<br>ing. (%) | Bac + 5 et +/<br>cadres tech (%) |
|--|--------|----------|-----------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Ensemble   | 110    | 16168    | 7                           | 68                    | 10                               |
| Autonomes/<br>indépendantes                      | 43     | 4913     | 5                           | 68                    | 9                                |
| Filiales   | 66     | 11255    | 8                           | 68                    | 10                               |
| Effectif<100                                     | 43     | 2455     | 7                           | 68                    | 14                               |
| 99 <Effectif> 500                                | 50     | 10476    | 6                           | 64                    | 9                                |
| Effectif > 499                                   | 5      | 3237     | 9                           | 76                    | 8                                |
| Très innovantes                                  | 40     | 8446     | 8                           | 65                    | 9                                |
| Moyennement innovantes                           | 36     | 3485     | 6                           | 68                    | 12                               |
| Peu innovantes                                   | 26     | 3081     | 5                           | 78                    | 10                               |
| Normandie, Rhône-Alpes                           | 31     | 5259     | 6                           | 58                    | 12                               |
| Auvergne, Bretagne,<br>Poitou-Charentes-Limousin | 21     | 2567     | 5                           | 65                    | 21                               |

\* A remarquer : le taux très élevé des ingénieurs chimistes dans les entreprises peu innovantes !

indépendante ou plus petite mais, curieusement, elle n'est pas un frein à l'embauche aussi net que l'on pouvait le prévoir : elle est considérée «sans importance» par 25 % des entreprises.

Le manque de compétence dans le domaine technique de l'entreprise est considéré comme un frein d'égale importance.

Les réponses à une question ouverte sur les autres obstacles au recrutement mentionnent la crise, la méconnaissance du métier technico-commercial, les charges sociales et impôts, les exigences des jeunes ingénieurs...

**Formations technologiques concurrentes**

Plutôt que d'embaucher des ingénieurs, 40 % préfèrent embaucher des techniciens supérieurs dont 60 % suivront une formation externe diplômante. Ces résultats sont assez constants

dans les divers segments.

Vis-à-vis des instituts universitaires professionnalisés, 50 % des entreprises dans tous les segments avouent leur ignorance de la formation. Parmi les entreprises informées, 30 % se disent prêtes à embaucher des diplômés, ce chiffre étant beaucoup plus fort pour les très innovantes (44 %) que pour les peu innovantes (7 %).

Faut-il voir dans cet intérêt déclaré pour les formations concurrentes une attirance vers des formations qui affichent plus ouvertement un caractère professionnel, sans pour autant l'assurer réellement?

C'est ce qui semble ressortir des réponses à la question ouverte qui clôt cette étude et par laquelle les correspondant de l'UIC étaient invités à émettre leur avis sur les points qui n'auraient pas été pris en compte dans le questionnaire.

Tableau II - Activités des ingénieurs chimistes dans l'entreprise (%).

| Segment         | Essais    |          |            |             |         |            |
|-----------------|-----------|----------|------------|-------------|---------|------------|
|                 | Recherche | Analyses | Production | Maintenance | Gestion | Commercial |
| Ensemble        | 27        | 23       | 28         | 4           | 5       | 13         |
| Indépendantes   | 26        | 22       | 26         | 6           | 7       | 14         |
| Filiales        | 28        | 24       | 29         | 4           | 4       | 12         |
| Effectif<100    | 27        | 22       | 27         | 5           | 5       | 14         |
| 99<Effectif<500 | 28        | 24       | 28         | 3           | 4       | 13         |
| Effectif >499   | 20        | 27       | 27         | 13          | 0       | 13         |
| Très Innovantes | 28        | 23       | 25         | 5           | 5       | 15         |
| Moyt.Innovantes | 29        | 23       | 29         | 5           | 4       | 11         |
| Peu Innovantes  | 18        | 24       | 33         | 4           | 7       | 13         |
| Région A        | 31        | 22       | 25         | 1           | 4       | 16         |
| Région B        | 20        | 18       | 33         | 10          | 10      | 8          |

A : Rhône-Alpes, Normandie.

B : Auvergne, Bretagne, Poitou, Charentes Limousin

## Hydrogène par électrolyse de l'eau

H<sub>2</sub>

En fonction des débits souhaités et des disponibilités énergétiques locales, la production d'hydrogène s'effectue selon divers procédés :

- la décomposition des hydrocarbures par reformage à la vapeur du gaz naturel ou oxydation partielle des coupes pétrolières, du charbon... ;
- le craquage du méthanol ;
- l'électrolyse de l'eau, qui fait l'objet de cette fiche documentaire

L'hydrogène peut aussi être obtenu comme sous-produit d'unités de craquage, de vapocraquage, de reformage catalytique, d'électrolyse de saumures, de cokéfaction.

Le stockage et le transport de l'hydrogène nécessitent la compression de ce gaz. Par conséquent, l'électrolyse de l'eau est opérée suivant deux techniques :

- à pression atmosphérique [appareils Norsk-Hydro, Bamag, Demag, CJB (Constructor John Brown), de Nora, Oerlikon distribué par ABB (Asea Brown Boveri)...], suivie d'une compression ;
- à une pression inférieure ou égale à 3 MPa (soit 30 bar) (Lurgi) pour les appareils industriels et pouvant dépasser 10 MPa (soit 100 bar) sur certains modèles destinés aux sous-marins.

## Matières premières

L'électrolyse est réalisée généralement à partir d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium dont la concentration variable en fonction de la température de fonctionnement est :

- de 25 % en masse pour une température de 80 à 90 °C ;
- de 30 à 35 % à 120 °C ;
- de 40 % à 160 °C.

Ces concentrations correspondent à la conductivité électrique maximale de la solution à la température considérée. Le choix se porte de préférence sur des solutions de potasse au lieu de solutions de soude, car :

- pour une température donnée, leur conductivité est supérieure à celle des solutions de soude ;

- elles ont en général une teneur plus faible en impureté chlorure liée à la fabrication de l'hydroxyde ;
- leur pression de vapeur saturante est inférieure pour une même température, ce qui permet de réduire le débit d'eau de réfrigération destinée à condenser la vapeur entraînée par l'hydrogène.

Qualité de l'eau d'alimentation

L'eau introduite dans l'électrolyseur doit être la plus pure possible car les impuretés demeurent dans l'appareil et s'accumulent au fil de l'électrolyse. Elles finissent par perturber les réactions électrolytiques par :

- formation de boues,
- action des chlorures (les halogénures en général) qui détruisent la protection par nickelage ou le nickel massif des anodes.

Après une première épuration, l'eau traverse un filtre à charbon actif, puis subit une déminéralisation totale par passage sur un filtre à couche mixte à échangeur d'ions. On souhaite obtenir une résistivité électrique supérieure à 2 MΩ.cm

Qualité de l'hydroxyde de potassium

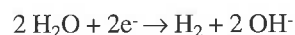
Les concentrations en chlorure et en sulfate doivent être inférieures à 0,01 % en masse.

## Aspects théoriques de l'électrolyse

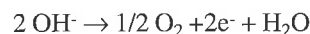
Thermodynamique

- **En solution alcaline**, les ions OH<sup>-</sup> prédominent et le phénomène est habituellement exprimé par :

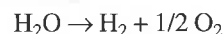
- à la cathode :



- à l'anode :



La réaction globale s'écrit :



avec  $\Delta H = 285 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}$  enthalpie de dissociation de l'eau.

- L'équation de Nernst exprime la **tension de décomposition réversible** sous la forme :

$$E_{\text{rev}} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Cette fiche pédagogique a été rédigée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Elle reprend de larges extraits de l'article de A. Damien (EDF), publié par *Les Techniques de l'Ingénieur* (décembre 1992, J 6366), 21, rue Cassette, 75006 Paris. Tél. : (1) 42.22.35.50. Fax : (1) 45.49.35.22. *L'Actualité Chimique* remercie *Les Techniques de l'Ingénieur* pour leur aimable autorisation.



R constante molaire des gaz ( $= 8,3144 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  
 T température thermodynamique (en K),  
 F constante de Faraday ( $= 96\,487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  
 $E_0$  tension de décomposition réversible dans les conditions normales ( $0^\circ\text{C}$ , pression atmosphérique) (en V),

$P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = P$ , pression de service de l'électrolyseur (en Pa),

d'où :

Cette tension de décomposition réversible s'établit à  $1,229 \text{ V}$  dans les conditions normales.

A température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ), on a :

$$E_{\text{rev}} = 1,233 + 0,0435 \lg P$$

Un accroissement de pression augmente la tension de décomposition réversible, mais, en pratique, le fonctionnement irréversible des électrolyseurs industriels a pour effet de réduire la tension de cellule effective à densité de courant et température constantes (figure 1) lorsque la pression augmente.

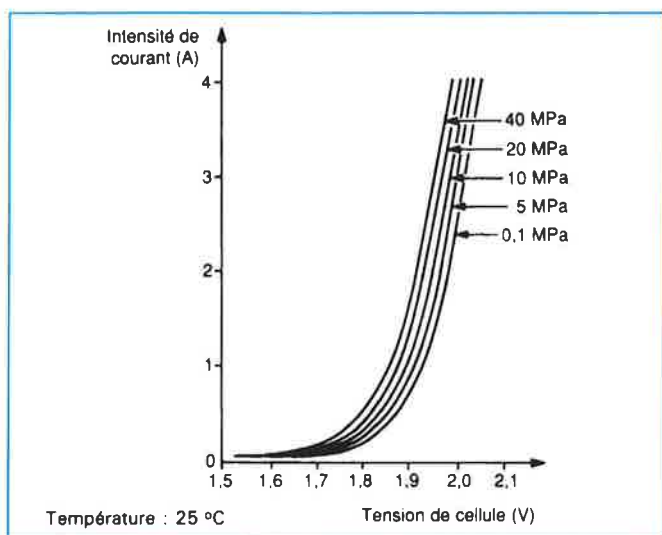


Figure 1 - Influence de la pression sur les caractéristiques de fonctionnement de l'électrolyseur.

• La tension thermoneutre correspond au fonctionnement isotherme de l'électrolyseur. Elle s'exprime par :

Cette tension ne dépend que faiblement de la température.

Un accroissement de température entraîne par contre une diminution de la tension de décomposition réversible. Cette diminution se répercute aux bornes de l'électrolyseur où l'on peut, en général, constater un gain de  $2$  à  $5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ .

### Cinétique

La tension cellule réelle d'un électrolyseur s'exprime en fonction de quatre termes :

$$E = E_{\text{rev}} + \eta_a + \eta_c + \mathcal{R}J$$

avec  $\eta_a$  surtension anodique (en V),

$\eta_c$  surtension cathodique (en V),

$\mathcal{R}$  résistance globale (chute ohmique du diaphragme,

épaisseur des compartiments, effet d'écran des bulles) (en  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ),

$J$  densité de courant (en  $\text{A}/\text{cm}^2$ ).

La figure 2 présente un exemple de répartition de la tension en fonction de la densité de courant.

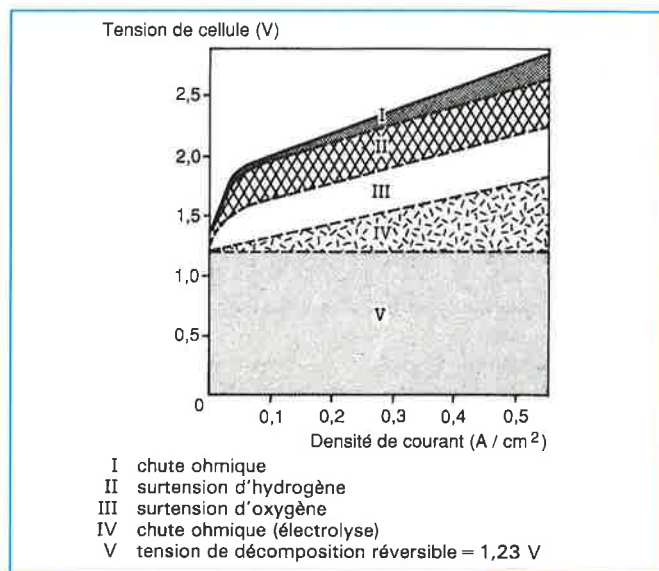
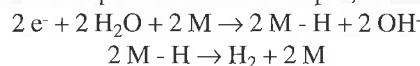


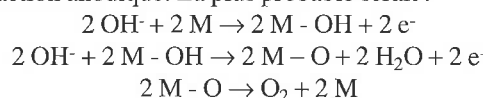
Figure 2 - Exemple de décomposition d'une courbe caractéristique tension-densité de courant pour une cellule d'électrolyse de l'eau.

Les dégagements d'hydrogène et d'oxygène aux électrodes se trouvent plus ou moins facilités par l'action catalytique de la surface de l'électrode. Dans un électrolyseur comportant une solution alcaline, la réaction cathodique sur support métallique s'effectue suivant un processus à deux étapes, de la forme :



où M désigne un atome métallique de la surface.

Différentes hypothèses ont été émises concernant le processus de réaction anodique. La plus probable serait :



La turbulence engendrée par les bulles qui se dégagent et la concentration élevée de l'électrolyte évitent la polarisation de concentration.

Les surtensions anodique et cathodique d'électrodes actives ( $\eta_a$  et  $\eta_c$ ) obéissent à une loi du type :

$$\eta = A + B \lg J$$

par exemple :  $\eta_a = 0,242 + 0,0642 \lg J$

$$\eta_c = 0,080 + 0,0613 \lg J$$

avec  $\eta_a$  et  $\eta_c$  exprimés en V et J en  $\text{kA}/\text{m}^2$ .

## Matériaux

### Matériaux de structure

Les premiers appareils industriels travaillaient en milieu acide (acide sulfurique) et utilisaient le plomb comme matériau conducteur pour les électrodes et les tuyauteries. Or, les problèmes de corrosion des électrodes ont rapidement conduit tous les constructeurs à employer des solutions alcalines.

Les aciers austénitiques à 18 % de chrome et 10 % de nickel conviennent pour des températures de fonctionnement inférieures à 90 °C. Entre 90 et 120 °C, l'emploi de Monel Alloy 400 ou d'aciers austénitiques à 25 % de chrome et 20 % de nickel devient nécessaire. Au delà de 120 °C, le nickel 200 ou 201 demeure la seule alternative.

Les étanchéités et l'isolement des cellules les unes des autres nécessitent l'emploi de matériaux isolants compatibles avec le milieu basique. Les matériaux en usage sont le polysulfone jusqu'à 120 °C et les résines fluorées (PTFE, FEP, PFA) aux températures supérieures. Certains joints à base d'amiante et d'élastomères sont employés afin d'introduire un peu d'élasticité.

### Cathodes

La protection cathodique et le milieu basique limitent les problèmes de corrosion de la cathode. Ainsi, le fer (acier doux) se trouve dans une de ses zones de passivité et peut être employé jusqu'à 100 °C.

La recherche d'une surtension cathodique plus faible conduit à activer la cathode par formation d'un dépôt de surface à action catalytique :

- le nickel-soufre continue à être employé sur certains appareils industriels (Norsk Hydro) ; il s'obtient par dépôt électrolytique dans des bains comportant, par exemple, des sulfates de nickel et d'ammonium, du thiosulfate de sodium, du citrate de sodium ou du sulfate de nickel et de la thiourée,
- l'alliage nickel-zinc est employé par Bamag : il peut être obtenu par dépôt électrolytique dans un bain de sulfates de nickel et de zinc, de chlorure d'ammonium, d'acétate de sodium et d'acide borique.

### Anodes

Les anodes sont constituées d'acier nickelé pour une température de fonctionnement inférieure à 90 °C, et de nickel massif au-delà. Le dépôt catalytique des anodes reste l'objet de nombreuses recherches et la stabilité dans le temps demeure encore aujourd'hui un point délicat :

- le dépôt galvanique de nickel-soufre en bain de sulfate de nickel et de thiosulfate de sodium est employé par Norsk Hydro jusqu'à 80 °C ;
- les oxydes mixtes semiconducteurs font l'objet d'un développement récent pour les températures supérieures à 100 °C ; une activation anodique à base de perovskite.  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$  fixée à l'électrode par un liant à base de résine fluorée a été proposée.

### Diaphragmes

Membrane poreuse disposée entre l'anode et la cathode, le diaphragme sépare les bulles d'hydrogène des bulles d'oxygène en permettant le passage des ions. Le diamètre moyen des pores demeure de préférence inférieur à 1  $\mu\text{m}$ . Il est nécessairement constitué d'un matériau hydrophile.

Un matériau conducteur (nickel fritté, toile métallique) peut être utilisé sous réserve que la chute ohmique inhérente au passage du courant entre ses deux faces demeure inférieure à 1,23 V de façon à éviter une électrolyse secondaire sur chaque face. On peut utiliser une feuille de nickel de faible épaisseur

(0,1 mm) munie de trous carrés (2 000 trous/cm<sup>2</sup>). Ces diaphragmes doivent être isolés des électrodes par des entretoises (grillages isolants, par exemple) afin d'éviter les courts-circuits internes créés par des déformations sous l'effet de variations de pression instantanées.

Afin d'éviter ces problèmes d'isolation, on emploie de préférence des matériaux isolants. Le matériau le plus utilisé est l'amiante blanc (variété chrysotile) sous forme de carton (Lurgi) ou de toile (SRTI, Bamag) dont la température maximale d'emploi fut longtemps limitée à 90 °C.

La structure des toiles d'amiante est variable ; on recherche un tissu très serré qui conserve une faible épaisseur, par exemple des toiles renforcées par des fils de nickel. Le diaphragme d'amiante convient aujourd'hui aux conditions opératoires d'exploitation. La recherche de meilleures performances par un accroissement de la température de fonctionnement d'une part, les problèmes posés par l'apparition de cancers liés à l'emploi de l'amiante d'autre part, laissent penser qu'un matériau de substitution devra être mis en œuvre dans le futur. La zircone, dont les tests de corrosion en autoclave ont donné satisfaction jusqu'à 200 °C, pourrait sans doute convenir si le coût des tissus baissait.

## Conception des appareils industriels

### Structures monopolaire et bipolaire

Le perfectionnement ultime est obtenu grâce aux électrodes bipolaires (figure 3) : une cellule d'électrolyse est définie par deux électrodes se faisant face et constituant les fonds. Chaque électrode est cathode sur une face et anode sur l'autre face. Les liaisons externes de cuve à cuve sont supprimées, la conduction s'opère à l'intérieur de l'électrode au travers de son épaisseur : la chute ohmique devient minimale. Cette conception se retrouve aujourd'hui sur tous les appareils industriels, à l'exception de ceux de Noranda (Canada) qui semble attachée à la structure monopolaire héritée de Cominco. Cette conception introduit cependant une difficulté : l'électrode présente une face en milieu oxydant (l'anode) et une face en milieu réducteur (la cathode). En milieu basique, le choix du matériau d'électrode devient alors fort limité. Jusqu'à 90 °C, l'acier doux muni d'un nickelage soigné du côté anodique convient parfaitement ; au-delà, les nickelages ne présentent pas une durée de vie suffisante, il devient nécessaire de faire appel au nickel massif.

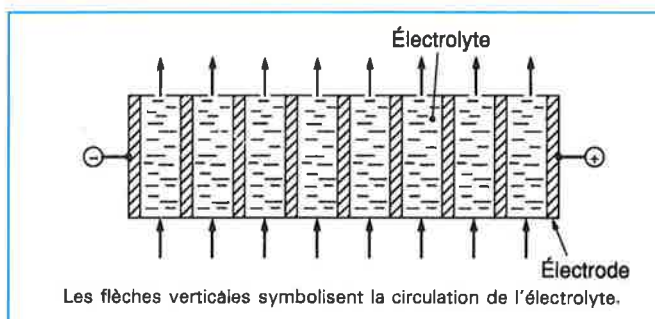


Figure 3 - Électrolyseur à électrodes bipolaires.

### Contrôle des températures et des concentrations

Un électrolyseur industriel fonctionne en général sous une tension comprise entre 1,8 et 2,2 V, située au-dessus de la tension thermoneutre. La consommation énergétique est comprise entre 4,5 et 5 kWh/Nm<sup>3</sup> d'hydrogène. Le rendement énergétique est inférieur à 1 et il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités. De plus, les réactions qui s'opèrent aux électrodes (cf. le paragraphe cinétique) engendrent des déséquilibres de concentration qu'il convient de compenser.

La circulation de l'électrolyte dans tous les compartiments anodiques et cathodiques assure le refroidissement des cellules et le maintien des concentrations ioniques. L'écart de température entre l'entrée et la sortie des cellules d'électrolyse est généralement compris entre 5 et 15 °C. Dans ces conditions, l'écart de concentrations ioniques entre l'anolyte et le catholyte demeure limité.

### Appareils fonctionnant à pression atmosphérique

La majorité des appareils industriels (Demag, Bamag, Oerlikon, CJB, Norsk Hydro, Noranda, De Nora) opèrent sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

Chaque cellule comporte plusieurs cadres empilés (figure 4). L'ensemble des cellules est maintenu par des tirants externes pourvus de rondelles élastiques destinées à compenser les écarts de dilatation entre les tirants à température fixe et l'empilement de cellules à température variable.

Après sortie de leurs dégazeurs respectifs, l'anolyte et le catholyte sont refroidis et remélangés avant réintroduction dans le collecteur d'entrée des cellules d'électrolyse. A la sortie de son séparateur, l'hydrogène est refroidi afin d'atteindre le point de rosée souhaité, subit une dévésiculation et passe sur un catalyseur de type *Déoxo* qui élimine par combustion les traces d'oxygène présentes. Une très grande pureté (> 99,99 % en volume) est alors atteinte.

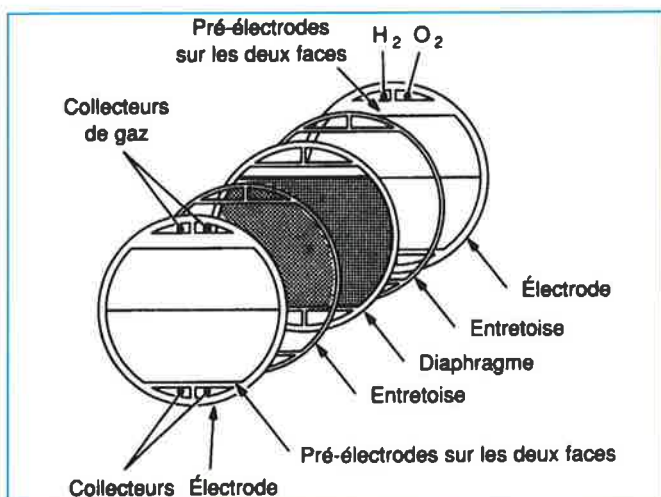


Figure 4 - Vue éclatée d'une cellule d'électrolyse (d'après document Norsk Hydro).

### Évolution de la technologie

• L'électrolyse de l'eau en milieu alcalin profite d'une longue expérience. Son développement futur s'appuiera essentiellement sur la mise au point et le développement de nouveaux

matériaux permettant un fonctionnement à plus haute température autorisant une densité de courant plus importante sous une tension de cellule sensiblement constante.

• L'électrolyse en milieu acide connaît une nouvelle jeunesse avec les travaux de la General Electric Company sur les piles à combustibles. La principale caractéristique réside dans l'emploi d'une membrane cationique de type *Nafion* (polymère perfluoré d'acide sulfonique) et de catalyseurs à base de métaux précieux en cathode (noir de platine) et en anode. Actuellement, l'application principale porte sur la production de faibles quantités d'hydrogène très pur pour les laboratoires.

• L'électrolyse de la vapeur d'eau pourrait modifier totalement la technique : la tension de décomposition réversible chute de 1,23 V (à 25 °C) à 0,95 V (à 1 000 °C). Le support constituant le diaphragme serait alors constitué d'un oxyde électrolyte solide (zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, par exemple), la cathode d'un dépôt de nickel fixé sur ce support et l'anode d'un dépôt d'oxyde mixte (oxyde d'indium stabilisé par de l'oxyde d'étain).

### Aspects économiques et principales utilisations

Le coût des installations hors utilités et stockage varie, de 1 500 à 2 500 F/kW installé en fonction de la puissance et des constructeurs.

La puissance unitaire maximale par électrolyseur se situe entre 2,2 et 2,5 MW (Lurgi, Norsk Hydro).

Les électrolyseurs sont installés :

- en secours d'autres moyens de production d'hydrogène (unité chlore-soude) : par exemple pour la fabrication de rubis synthétique à Jarrie dans l'Isère (appareils Lurgi) ;
- pour alimenter des bouteilles d'hydrogène comprimé : appareils Bamag à Aubervilliers (Seine-Saint-Denis) ;
- pour l'hydrogène liquide d'Ariane V : appareils Norsk Hydro (5 MW ; 1 100 Nm<sup>3</sup>/h d'hydrogène) à Waziers (Nord) ;
- pour stocker un excédent d'électricité produit par un barrage isolé : usine d'Assouan (Égypte).

## Sur la thèse de doctorat de Marie Curie

Józef Hurwic\* *professeur*

Le 25 juin 1903, Marie Sklodowska-Curie soutient, à la faculté des sciences de Paris, deux thèses pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques. La première "Recherches sur les substances radioactives", la deuxième "Propositions données par la Faculté" que je passe sous silence puisque ce n'est pas un travail de recherche.

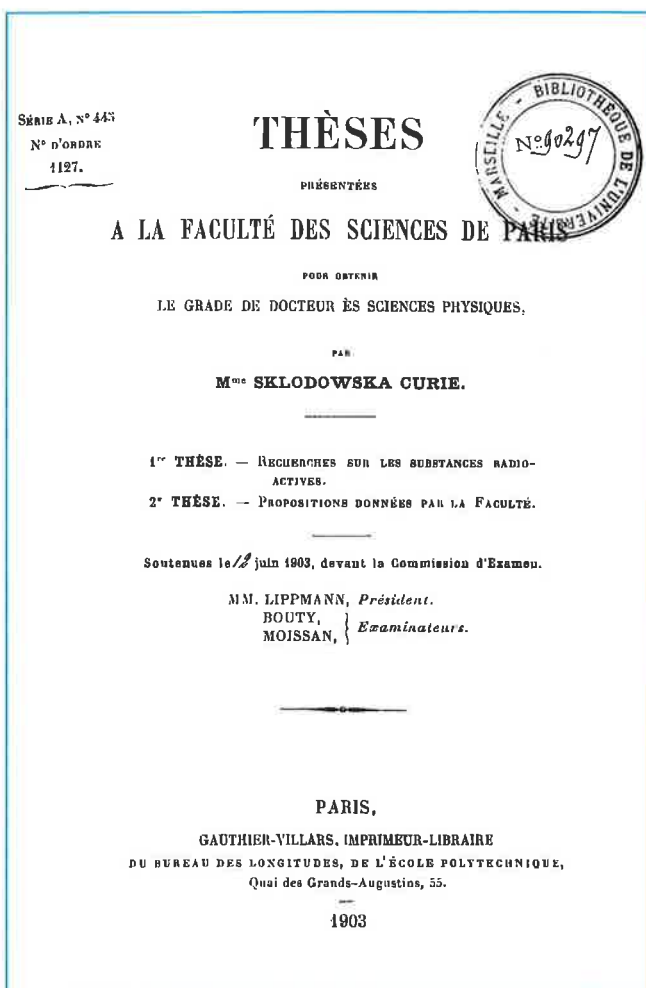
Quelques mois après la soutenance, les travaux décrits dans la thèse (la première) apportent au nouveau docteur le prix Nobel de physique. C'est, à ma connaissance, un des deux cas où une thèse est couronnée par ce prix suprême. Le deuxième cas, c'est la thèse de Louis de Broglie, de 1924, sur la nature ondulatoire des électrons, pour laquelle le jeune théoricien reçoit, en 1929, le prix Nobel.

Je commencerai par un bref rappel de quelques faits biographiques. Marie Sklodowska est née le 7 novembre 1867 à Varsovie, à l'époque annexée par la Russie, dans une famille de modestes enseignants possédant des deux côtés de solides traditions scientifiques. N'ayant pas encore seize ans, elle termine ses études secondaires, avec la mention "très bien" dans toutes les matières et la médaille d'or. Elle pense faire des études supérieures, mais les femmes ne sont pas admises à l'université (russe) de Varsovie et l'argent lui fait défaut pour un départ à

l'étranger. Afin de réunir la somme nécessaire, elle donne des leçons particulières. En novembre 1891, âgée déjà de vingt-quatre ans, elle peut, enfin, réaliser son rêve : étudier à la Sorbonne. Deux ans après, elle est reçue (première, avec la mention "très bien") à la licence ès sciences physiques et, l'année suivante, elle devient licenciée ès sciences mathématiques (cette fois seconde et avec la mention "assez bien"). Avant qu'elle n'obtienne sa seconde licence, la Société d'Encouragement à l'Industrie Nationale chargea la jeune physicienne d'étudier les propriétés magnétiques de divers types d'acier. Le 25 juillet 1895, Marie Sklodowska épouse Pierre Curie, physicien connu. Au printemps 1897, elle termine son travail technologique sur les aciers [1] et, à la fin de l'année, décide de préparer un doctorat.

Elle choisit, comme sujet de thèse, l'étude des rayons uraniques découverts, l'année précédente, par Henri Becquerel. Celui-ci constata que l'uranium et tous ses composés émettent spontanément un rayonnement invisible qui agit sur la plaque photographique, même à travers

des corps opaques, et ionise l'air. Seule cette deuxième propriété est mesurable. C'est pourquoi Madame Curie, attribuant l'importance principale aux recherches quantitatives, commence par répéter les expériences de Becquerel, en étudiant le pouvoir ionisant des sels d'uranium. Mais, tandis que Becquerel, muni d'un simple électroscope, ne put faire que des mesures peu précises,



Couverture de la thèse, soutenance prévue le 12 (écriture de Marie Curie) juin et reportée au 25 juin.

\* Résidence Motte-Tourtrel,  
1, rue Clary, 13003 Marseille.  
Tél. : 91.50.43.34.  
Université de Provence, Marseille.

Marie Curie réussit une étude quantitative avec bien plus d'exactitude, grâce à l'utilisation d'un dispositif avec quartz piézo-électrique, mis au point, pour d'autres fins, quinze ans auparavant, par Pierre Curie et son frère aîné Jacques. Ce dispositif permettait de mesurer de très faibles courants électriques d'ionisation. Marie Sklodowska-Curie confirme ainsi incontestablement que l'intensité des rayons de Becquerel est proportionnelle à la teneur en uranium de l'échantillon émetteur, indépendamment de son état physique et de sa composition chimique. Le pouvoir de radiation, c'est-à-dire la radioactivité (appellation qu'elle inventera plus tard) est donc - conclut la chercheuse - une propriété de l'élément uranium, autrement dit, de ses atomes ; c'est donc une propriété atomique.

Marie Curie entreprend ensuite de rechercher si d'autres éléments donnent lieu au même phénomène. Elle étudie tous les éléments connus à l'époque, soit sous forme de substances simples, soit de leurs composés, en mesurant la conductibilité de l'air en présence de chacune de ces substances. Bientôt, elle constate la radioactivité du thorium [2], indépendamment

du physicien allemand Gerhard Carl Schmidt qui, travaillant à Erlangen, avait publié la même découverte deux mois plus tôt [3]. En revanche, tous les autres éléments examinés se montrèrent inactifs. Cette constatation négative est encore plus importante, comme on le verra par la suite. L'étude de l'activité du thorium prouva qu'il s'agit, là aussi, d'une propriété atomique mais, naturellement, d'intensité différente.

Continuant les mesures, Madame Curie constate que certains minéraux uranifères, tels que la pechblende, l'autunite, la chalcopite, émettent un rayonnement quelques fois plus puissant que celui que provoquerait leur teneur en uranium. Mais le minéral n'est pas un composé chimique pur ; il contient des impuretés. Ce sont elles - raisonne Madame Curie - qui sont responsables de l'activité accrue ou, plus précisément, un élément s'y trouvant, plus actif que l'uranium (et le thorium). Cependant, aucun élément connu, comme elle l'a déjà constaté, sauf l'uranium et le thorium, n'est radioactif. D'où l'audacieuse hypothèse que les minéraux en question devraient contenir un (ou peut-être plusieurs)

élément jusque là inconnu et très actif. Afin de vérifier son hypothèse, Madame Curie synthétise un composé semblable à la chalcopite, le phosphate de cuivre et d'uranyle hydraté,  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{-}12\text{H}_2\text{O}$ , à partir des produits purs. L'activité de la "chalcopite" synthétique se montra, en accord avec la quantité d'uranium présent, six fois plus importante que celle de la chalcopite naturelle.

De cette façon, Marie démontra expérimentalement l'existence d'au moins un élément fortement radioactif. C'est, à mon avis, la découverte la plus importante de la savante.

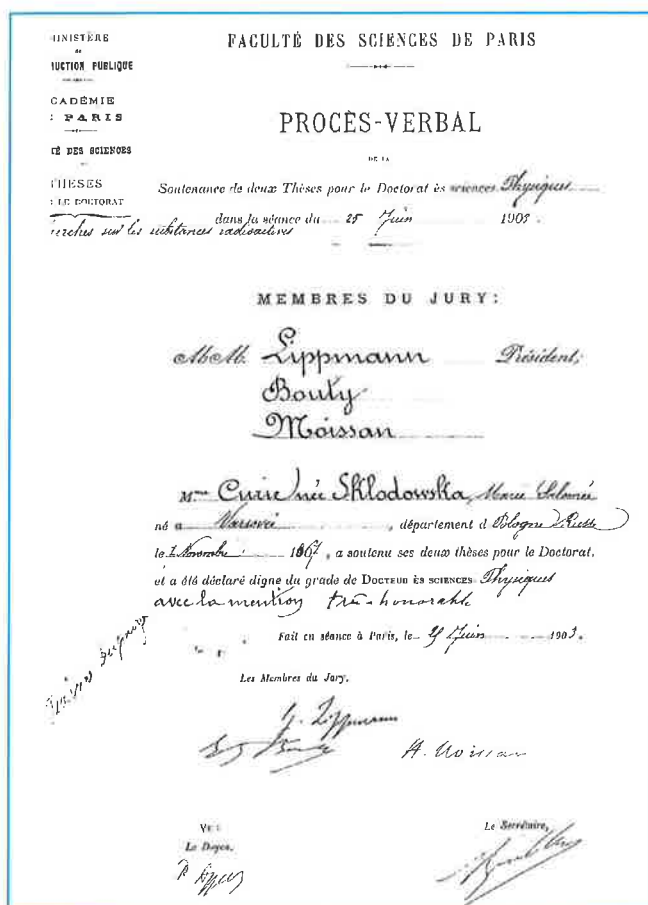
Il fallait maintenant isoler le nouvel élément. Marie et Pierre Curie, qui, à ce moment, rejoint sa femme, décident d'extraire cet élément de la pechblende provenant de la mine d'uranium de Jáchymov (Joachimsthal) en Bohême. Pour effectuer ces recherches, Pierre Curie avait obtenu du directeur de l'École de Physique et de Chimie industrielles de la ville de Paris l'autorisation d'utiliser un atelier vitré situé au rez-de-chaussée, servant de magasins et de salle des machines.

Les Curie attaquent la pechblende par les acides et traitent la solution obtenue par le sulfure d'hydrogène. L'uranium et le thorium restent dans la solution. La forte activité des sulfures précipités témoigne qu'ils contiennent l'élément recherché, en même temps que du plomb, du bismuth, du cuivre, de l'arsenic et de l'antimoine. Par des mesures de l'activité, les chercheurs constatent que la substance active est entièrement insoluble dans le sulfure d'ammonium qui la sépare de l'arsenic et de l'antimoine. Les sulfures insolubles dans le sulfure d'ammonium sont dissous dans l'acide nitrique et, utilisant ensuite successivement l'acide sulfurique et l'ammoniaque, on obtient finalement la substance active avec le bismuth. Ne pouvant trouver aucun procédé pour séparer la substance active du bismuth par voie humide, les Curie utilisent la différence de volatilité du sulfure actif et du sulfure de bismuth pour enrichir par sublimation le sulfure de bismuth en élément actif.

Pour ce travail appliquant les méthodes de la chimie analytique classique, le stage de Marie Sklodowska, avant son départ de Pologne, au laboratoire de chimie du Muséum de l'Industrie et de l'Agriculture à Varsovie, fut plus utile que ses études ultérieures à la Sorbonne.

Dans les séparations chimiques, les Curie ont été guidés par les mesures du pouvoir ionisant parce que la seule propriété connue de l'élément recherché était son intense radiation. De cette façon, ils inventèrent la méthode des indicateurs radioactifs qui trouvera, plus tard, des applications importantes non seulement en physique et en chimie, mais surtout en biologie, en médecine, en agriculture, etc.

Après quelques mois d'un travail épuisant, les chercheurs obtiennent, enfin, un produit dont l'activité est 400 fois plus forte que celle de l'uranium. Il était évident que ce produit contenait



Le procès-verbal de la soutenance (Archives Nationales, Paris, F 17 13 248).

l'élément provoquant l'intense radiation. Il semblait être un métal voisin (analytiquement) du bismuth. En l'honneur du pays natal de Marie Curie, les deux savants donnent au nouvel élément le nom de polonium. Ils publient la découverte en juillet 1898 [4].

On venait de découvrir, mais pas encore isoler, un nouvel élément sans voir, sans pouvoir le peser, uniquement grâce au rayonnement ionisant qu'il émettait. Toutefois, la découverte ne fut pas complète. La quantité obtenue du polonium était trop faible pour qu'on puisse déterminer sa masse atomique, et même de l'identifier par spectroscopie (dans le spectre du bismuth polonifère on n'a trouvé aucune raie nouvelle). Par conséquent, pendant très longtemps, il ne figura pas sur la liste des éléments chimiques. *"Il partageait ainsi - écrivit, en 1910, un des élèves de Marie Curie - le sort qui était à l'époque celui du pays auquel il devait son nom : il existait en fait, mais pas officiellement"*.

Il faut ajouter que, quatre ans après la découverte du polonium, le chimiste allemand Willy Marckwald, à Berlin, démontra l'analogie chimique de cet élément au tellure [5-7]. La ressemblance du polonium, d'un côté, au bismuth, de l'autre, au tellure est aujourd'hui tout à fait compréhensible en tenant compte de la position du polonium dans la classification périodique : il se trouve dans la même colonne que le tellure, au dessous de celui-ci, et, en même temps, il est voisin direct du bismuth, dans la même période. Effectivement, le polonium, par des propriétés de son hydroxyde, se rapproche du tellure, tandis que, par celles de son sulfure, il est proche du bismuth.

La situation du radium, découvert quelques mois plus tard que le polonium [8], était entièrement différente.

Au cours des recherches sur le polonium, les Curie trouvent un nouvel élément radioactif, totalement dissemblable du premier par ses propriétés chimiques, très voisin du baryum. Sans entrer dans les détails des séparations chimiques, guidées, comme précédemment, par les mesures d'activité, notons que les Curie, avec l'aide du chimiste Gustave Bémont, après avoir éliminé quelques métaux connus, ont obtenu une certaine quantité de chlorure de baryum radifère. Eugène Demarçay, spécialiste de la spectrographie d'émission, à la demande des Curie, entreprit l'analyse

de l'échantillon et confirma l'existence d'un nouvel élément par la présence dans le spectre d'une raie inconnue [9]. Il fallait ensuite isoler le chlorure de radium à partir d'une grande quantité de chlorure de baryum radifère.

Les résidus de pechblende ne contenaient plus d'uranium après son extraction industrielle à Jáchymov (l'uranium était utilisé pour la fabrication d'un colorant jaune pour le verre) mais il y restait toujours du polonium et du radium. Plusieurs tonnes de ce matériel servaient aux Curie de matière première dans leurs longs travaux ultérieurs, effectués dans un hangar abandonné, rue Lhomond, qui fut jadis une salle de dissection pour les étudiants de l'École de médecine.

De la première tonne des résidus, Marie Curie a extrait elle-même 8 kg de chlorure de baryum radifère. Pour le traitement de 5 tonnes suivantes, elle eut recours à l'aide d'un autre chimiste, André Debierne. Afin d'extraire le chlorure de radium d'une grande masse de chlorure de baryum radifère, Marie Curie utilise le fait que le chlorure de radium est beaucoup moins soluble que le chlorure de baryum. La cristallisation fractionnée permet donc de concentrer le radium. Le processus de concentration a été constamment contrôlé par les mesures de l'activité, par l'étude du spectre faite par Demarçay et par la détermination de la masse atomique. Le procédé d'évaluation de la masse atomique consistait en la détermination, sous forme de chlorure d'argent, de la quantité de chlore contenue dans la masse connue du chlorure de baryum radifère, le radium étant considéré comme bivalent. De cette façon, la masse trouvée du métal (mélange de baryum et de radium) liée à une masse déterminée de chlore permettait de calculer la masse atomique moyenne

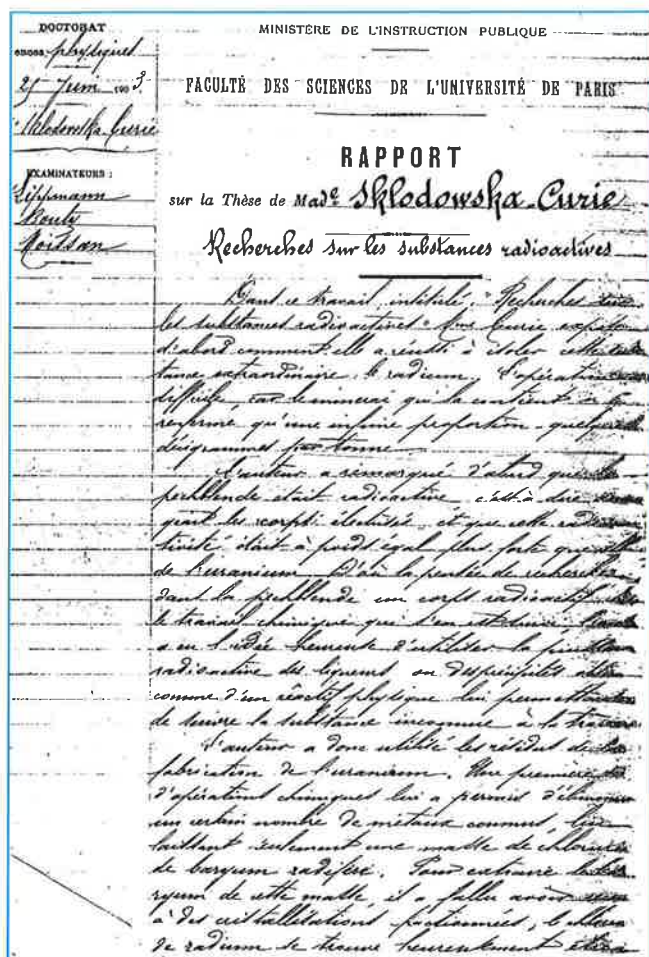


Marie Skłodowska-Curie en 1912 (Archives du Laboratoire Curie). DR.

(moyenne pondérée) du métal. Cette masse atomique moyenne augmente avec la concentration du radium.

Au bout de nombreuses cristallisations, Madame Curie parvient enfin, en 1902, à obtenir 1 dg de chlorure de radium dont la pureté fut vérifiée par Demarçay. Ce produit permit de déterminer la masse atomique exacte du radium. La valeur obtenue est  $225 \pm 1$  [10]. Ainsi, Marie Curie démontra indiscutablement, selon les exigences de la chimie, que le radium est réellement un élément nouveau. On peut donc l'inscrire dans le tableau périodique sous le baryum, comme le plus lourd élément alcalino-terreux.

La découverte du radium n'est pas la simple découverte d'un nouvel élément. La radioactivité fut découverte par Becquerel mais c'est seulement la découverte par les Curie du radium, élément beaucoup plus actif que l'uranium (et le thorium), qui a ouvert des nouvelles possibilités de recherches sur la radioactivité et, de cette façon, créa une nouvelle science. Lawrence Badash, historien des sciences américain, remarqua [11] que Becquerel qui, en 1896, publia huit notes sur la radioactivité n'en publia que deux l'année suivante et, en 1898, aucune. Les possibilités des recherches dans ce domaine avec



La première page du rapport du professeur Lippmann sur la thèse de Mme Sklodowska-Curie (Archives Nationales, Paris).

l'uranium, faiblement radioactif, se sont épuisées. Becquerel, lui-même, ne reprit l'étude de la radioactivité qu'en utilisant des préparations de polonium et de radium offertes par les Curie.

Simultanément avec les travaux sur l'obtention du chlorure de radium pur, les découvreurs des nouveaux éléments étudient les différentes propriétés des rayons qu'ils émettent : pouvoir de traverser les divers corps, effets lumineux, dégagement de chaleur, action chimique, action physiologique, influence des champs électrique et magnétique sur les rayons, etc.

Madame Curie se chargea surtout du travail chimique, alors que son mari se consacrait principalement à l'étude des propriétés physiques des rayons émis.

Tous (ou presque tous) les faits établis par les Curie sont indéniables, mais l'interprétation de quelques-uns d'entre eux se révéla inexacte.

Marie Curie écrit dans sa thèse que le radium émet des rayons chargés d'électricité négative, c'est-à-dire des rayons  $\beta$ . En

réalité, ce n'est pas le radium qui est  $\beta$ -radioactif, mais certains radionucléides qui l'accompagnent dans la préparation.

Le chapitre IV de la thèse est consacré à la "radioactivité induite". Les Curie constatèrent que toute substance (inactive) se trouvant au voisinage d'une préparation de radium devient elle-même, "sous l'action des rayons de Becquerel", radioactive et appelèrent ce phénomène radioactivité induite. En fait, comme on l'apprit plus tard, le radium se transforme en radon gazeux (émanation) qui s'adsorbe sur les corps avoisinants, devenant une source de radioactivité. Les expériences d'"activation" et de "désactivation", décrites par les Curie peuvent être

facilement expliquées par la formation du radon à partir du radium et, ensuite, par la désintégration du radon.

Dans le paragraphe final, sur la nature et les causes de la radioactivité, Marie Curie relate les résultats des expériences d'Ernest Rutherford et Frederick Soddy [12,13] démontrant que la radioactivité consiste en la transformation d'un atome radioactif en atome d'un autre élément. Mais Marie Curie n'est pas encore totalement convaincue du bien fondé de cette interprétation. Il faut quand même remarquer que ce fut elle qui la première, déjà trois ans auparavant [14,15,16], avait parlé d'un tel processus, bien que seulement comme l'une des quelques différentes possibilités d'expliquer la radioactivité. Néanmoins, ne pouvant constater expérimentalement ni la diminution de la radioactivité avec le temps, sauf dans le cas du polonium, ni aucune variation de masse des substances radioactives, Marie et Pierre Curie se sont rétractés, préférant plutôt l'hypothèse que l'atome radioactif

est un transformateur d'énergie empruntée de l'extérieur [17]. Ajoutons que Madame Curie considérait l'activité radioactive comme une propriété caractéristique de l'élément. A cause de la longue durée de vie de l'uranium, du thorium, de l'actinium et pratiquement du radium, elle pouvait penser que l'activité de ces éléments est constantes. Le comportement différent du polonium provoqua même quelques doutes de Madame Curie concernant l'existence de l'élément polonium (ne représente-il pas plutôt le bismuth activé par le radium ?), doutes qu'elle n'abandonnera que bien plus tard.

En plus de l'absence des faits expérimentaux confirmant l'hypothèse d'une transformation atomique, il y a, comme l'a indiquée Isabelle Stengers [18], une autre raison du renoncement à cette hypothèse : la pression de la tradition scientifique française "rationnelle" ne s'en tenant qu'aux faits et régularités observables et évitant toutes hypothèses interprétatives, surtout l'hypothèse atomique. Jean-Baptiste Dumas, dans une des leçons au Collège de France, déclara ; "Si j'étais maître, j'effacerais le mot atome de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience : et jamais, en chimie, nous ne devons aller plus loin que l'expérience" [19]. Marcelin Berthelot fut aussi un anti-atomiste acharné.

L'ensemble de résultats des recherches sur la radioactivité effectuées par Madame Curie jusqu'en 1902, seule, avec son mari ou encore avec l'aide de Bémont et de Debierne, fut réuni dans sa thèse, avec l'indication de sa contribution personnelle. Le texte fut imprimé, en 1903, chez Gauthier-Villars. Le fascicule comporte : "Introduction", "Historique", quatre chapitres (I. "Radioactivité de l'uranium et du thorium. Minéraux radioactifs", II. "Les nouvelles substances radioactives", III. "Rayonnements des nouvelles substances radioactives", IV. "La radioactivité induite"), un paragraphe sur la nature et la cause des phénomènes de la radioactivité et "Conclusions".

La commission d'examen fut composée de trois personnes : deux physiciens, Edmond Bouty et Gabriel Lippmann, et un chimiste, Henri Moissan, sous la présidence de Lippmann. Parmi les quatre noms qui figurent sur la couverture de la thèse, la candidate et ses trois examinateurs, trois obtiendront le prix Nobel : Marie Curie ceux de physique en 1903 et de chimie en

1911, Moissan celui de chimie en 1906 et Lippmann celui de physique en 1908. Marie Curie était jusqu'en 1909 la seule femme prix Nobel ; en 1909, la Suédoise Selma Lagerlöf reçut le prix Nobel de littérature. Mais encore, jusqu'en 1935, Marie Curie fut la seule femme prix Nobel scientifique. La deuxième devint, en 1935, sa fille, Irène Joliot-Curie, pour la découverte de la radioactivité artificielle. Jusqu'en 1963, Marie Curie sera le seul double lauréat du prix Nobel. En 1963, l'Américain Linus Pauling, déjà prix Nobel de chimie, recevra, pour l'année 1962, le prix de la paix. Toutefois, Marie Curie restera jusqu'en 1972 le seul double lauréat scientifique. En 1972, l'Américain John Bardeen recevra le deuxième prix de physique. Dans toute l'histoire du prix Nobel il y a, jusqu'à aujourd'hui, seulement trois doubles lauréats scientifiques, à part Madame Curie et Bardeen, encore le Britannique Frederick Sanger, titulaire de deux prix de chimie en 1958 et en 1980.

Revenons à la soutenance. Lippmann termine son rapport, dans lequel il résume la thèse, par la conclusion : "En isolant le radium Mme Curie a rendu assurément à la science un service de premier ordre". Remarquons, en passant, un détail caractéristique : le rapporteur remplace l'appellation "poids atomique", liée à l'hypothèse atomique, utilisé par la thésarde, par la notion expérimentale l'"équivalent".

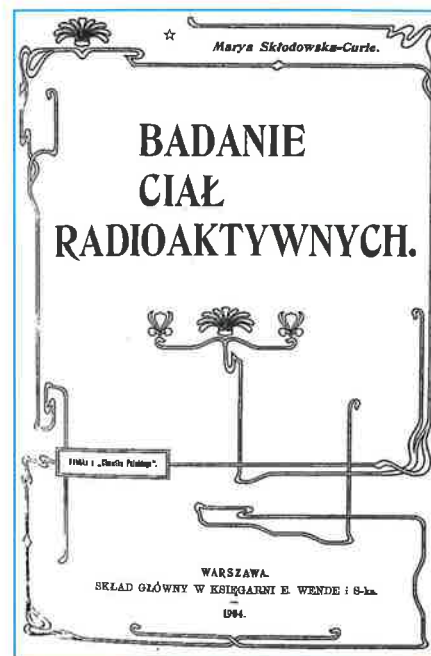
La thèse a été également publiée en trois parties dans trois numéros consécutifs des *Annales de Chimie et de Physique* de septembre, octobre et novembre 1903 (7<sup>e</sup> série, vol. XXX, p. 99 - 144, 145-203 et 289-326). En 1904, parut, toujours chez Gauthier-Villars, la deuxième édition de la thèse, revue et corrigée. Cette édition a été entièrement réimprimée, en 1954, dans les "Œuvres de Marie Sklodowska Curie" recueillies par Irène Joliot-Curie, publiées par l'Académie Polonaise de Sciences en hommage à la savante pour le vingtième anniversaire de sa mort (p. 139 - 239). Ce texte, légèrement abrégé et sans le chapitre IV, se trouve aussi dans le numéro 37 (1991) de la série "Cahiers d'Histoire et de Philosophie des Sciences", intitulé "La radioactivité : découverte et premiers travaux", recueil des textes originaux avec l'introduction et commentaires de J. Hurwic (p. 69 -

134). La thèse de Marie Curie parut, aussitôt après la première édition française, dans d'autres langues : en anglais, allemand, russe (quatre traductions différentes) et polonais.

L'édition polonaise, préparée par l'auteur lui-même, a été publiée en six parties dans six numéros consécutifs de l'hebdomadaire *Chemik Polski* (Le chimiste polonais) de l'année 1904 (vol. IV, p. 141-153, 161-166, 181-190, 201-209, 221-235 et 241-249). L'ensemble de ces six parties fut ensuite publié sous forme d'un fascicule (tiré à part) avec une pagination indépendante. Ce texte est réimprimé, en 1954, dans les "Œuvres de Marie Sklodowska Curie" (p. 241-307), déjà citées, après le texte français. En 1992, pour commémorer le 125<sup>e</sup> anniversaire de la naissance de l'auteur, le Comité d'Histoire de la Science et de la Technique de l'Académie Polonaise des Sciences a réédité le texte polonais de la thèse de Marie Sklodowska-Curie, sous forme d'une édition critique avec une introduction, des commentaires (page par page) et une postface par J. Hurwic.

### Références

- [1] Mme Sklodowska-Curie, Propriétés magnétiques des aciers trempés, *Bull. de la Sté d'Encouragement à l'Industrie nationale*, 5<sup>e</sup> série, **1898**, 3, p. 36-76.
- [2] Mme Sklodowska-Curie, Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1898**, 126, p. 1101-1103.
- [3] Schmidt G. C., Über die vom Thorium und den Thorverbindungen ausgehende Strahlung, *Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft*, Berlin, **1898**, 17, p. 14-16.
- [4] Curie P., Curie Mme S., Sur une substance nouvelle radioactive, contenue dans la pechblende, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1898**, 127, p. 175-178.
- [5] Marckwald W., Das radioaktive Wismut (Polonium), *Physikal. Z.*, **1902**, 4, p. 51-54.
- [6] Marckwald W., Ueber das radioaktive Wismut (Polonium), *Ber.*, **1902**, 35, p. 2285-2288.
- [7] Marckwald W., Ueber den radioaktiven Bestandtheil des Wismuts aus Joachimsthaler Pechblende, *Ibid.*, **1902**, 35, p. 4239-4240.
- [8] Curie P., Curie Mme P., Bémont G., Sur une nouvelle substance fortement radioactive, contenue dans la pechblende, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1898**,



La couverture de la thèse de Marie Sklodowska-Curie en traduction polonaise.

- [9] Demarsay E., Sur le spectre d'une substance radio-active, *Ibid*, **1898**, 127, p. 128.
- [10] Curie Mme, Sur le poids atomique du radium, *Ibid.*, **1902**, 135, p. 161-163.
- [11] Badash L., Radioactivity before the Curies, *American J. of Physics*, **1965**, 33, p. 771-777.
- [12] Rutherford E., Soddy F., The radioactivity of thorium compounds. I. An investigation of the radio-active emanation, *Trans. Chem. Soc. London*, **1902**, 81, p. 321-350.
- [13] Rutherford E., Soddy F., The cause and nature of radio-activity, *Phil. Mag.*, **1902**, 4, p. 370-396, p. 569-585.
- [14] Sklodowska Curie, Les rayons de Becquerel et le polonium, *Rev. gen. Sci. pur appl.*, **1899**, 10, p. 41-50.
- [15] Curie P., Curie M., Les nouvelles substances radioactives et les rayons qu'elles émettent. *Rapports présentés au Congrès international de Physique*, **1900**, T. III, p. 79-114.
- [16] Curie Mme, Les nouvelles substances radioactives, *Rev. sci (Rev. rose)*, série 4, **1900**, 14, p. 65-71.
- [17] Curie P., Curie Mme S., Sur les corps radioactifs, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1902**, 134, p. 85-87.
- [18] Stengers I., La radioactivité, de l'élément à l'atome, In *Marie Sklodowska Curie et la Belgique*, Université Libre de Bruxelles, **1990**, p. 43-51.
- [19] Dumas J.-B., *Leçons sur la philosophie chimique, professées au Collège de France en 1836, recueillies par M. Bineau*, seconde édition, Gauthier-Villars, Paris, **1878**, p. 315.



**COMPOSITION DU BUREAU DE  
LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS  
EN 1895**

M. Maquenne, président de la Société  
Chimique de Paris en 1895



L. Maquenne, président en 1895.

Vice-présidents : MM. Moissan, Wyruboff,  
Béchamp, Suilliot.

Secrétaires : MM. Béhal, Verneuil.

Vice-secrétaires : MM. Bigot, Lindet.

Trésorier : M. Petit.

Archiviste : M. Ch. Cloëz.

Membres du Conseil : MM. Le Bel, André,  
Tanret, Riban, Friedel, Schutzenberger, A.  
Combes Hanriot, Scheurer-Kestner, Engel,  
Adrian, Joly.

Membres du Conseil non résidants : MM.  
Péchiney, Buisine, Haller, Barbier.

**ÉTAT ACTUEL DE LA SUCRERIE ;  
PAR M.P. HORSIN-DÉON**

(Soc. Chim., 3e série, t. XIII, 1895, p. 85)

Le plus grand progrès qu'ait fait l'industrie  
sucrière depuis quelques années, c'est l'intro-  
duction des laboratoires dans les usines.

Et, en effet, le laboratoire est devenu le pivot de  
toute la fabrication du sucre, car il examine depuis  
la graine que l'on sème dans les champs jusqu'aux  
derniers résidus que l'on évacue de l'usine. Toutes  
les améliorations introduites dans la culture et  
dans le travail sortent de l'étude attentive et  
complète de la fabrication par les chimistes [...].

Aussi n'est-il pas rare de voir dans certains de  
nos grands établissements sucriers de riches  
laboratoires, admirablement outillés, dans  
lesquels travaille, de jour et de nuit, toute une  
équipe de chimistes [...].

Il n'est pas douteux qu'au moins quinze cents  
chimistes travaillent en France pour les fabriques  
de sucre.

[...] depuis que les chimistes ont regardé de  
plus près à notre fabrication, elle s'est fortement  
modifiée et s'est plutôt simplifiée [...].

Certains ateliers ont complètement disparu,  
comme celui des filtres à noir animal et de sa re-  
vifification ; d'autres ne ressembleront bientôt plus  
du tout à ce qu'ils étaient jadis, comme le travail  
de la masse cuite où la turbine tend à disparaître, et

1895  
Il y a cent ans

DANS LE BULLETIN  
DE LA  
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

l'on prévoit déjà la disparition prochaine de la  
carbonatation ! [...].

Lorsque l'on a de bonnes betteraves, il faut en  
extraire tout le sucre, c'est-à-dire en perdre le  
moins possible dans les manipulations  
nombreuses de l'usine, dans les résidus abon-  
dants que l'on rejette et dans les mélasses que  
l'on vend aux distilleries.

Aussi un contrôle sévère est-il établi.

Les betteraves sont lavées et séchées le mieux  
possible avant leur mise en œuvre, puis pesées.  
Cette pesée se fait d'ailleurs sous les yeux de la  
régie, car c'est sur le poids de la betterave que se  
prélève l'impôt [...].

L'extraction du jus de la betterave se fait  
aujourd'hui exclusivement au moyen de la diffu-  
sion. L'atelier des presses a complètement  
disparu partout. Ce n'est plus qu'un souvenir que  
l'on ne regrette pas.

La batterie de diffusion se compose d'une série  
de cylindres verticaux, au nombre de 14 ou 16,  
ayant une capacité de 30 à 40 hectolitres, avec  
porte en haut et en bas, et appareils de chauffage  
ou calorisateurs, pour le jus en circulation, entre  
chaque diffuseur. La betterave, coupée en lamelles  
fines comme de la julienne, par des coupe-racines  
puissants, est introduite dans chacun de ces diffu-  
seurs successivement. Un courant d'eau qui  
traverse toute la batterie diffuse le sucre contenu  
dans la cossette et s'en charge de plus en plus,  
jusqu'à avoir à 1° densimètre près la composition  
du jus normal de la betterave [...].

Le jus de diffusion est plus pur que le jus de  
presse. On le traite de même. Il est chaulé, puis  
carbonaté deux fois [...].

La totalité des jus, après première et seconde  
carbonatations, passe aux filtres-presses. On a  
totalement abandonné le système de la décanta-  
tion usité autrefois [...].

Les filtres-presses ont donc pris beaucoup plus

d'importance qu'autrefois dans les sucreries.  
Aussi leur forme s'est-elle modifiée. Leurs  
cadres ont un mètre de côté, et l'on compte 50  
tourteaux par filtre. Il y a même des filtres-  
presses monstres de 100 plateaux. Ces grands  
filtres-presses travaillent plus longtemps, par  
conséquent fournissent moins de jus trouble à la  
mise en marche et ils occasionnent moins de  
perte de calorique et de temps.

Les jus, sortant des filtres-presses, passent  
ensuite sur les filtres-mécaniques. Cette opéra-  
tion ne date que de quelques années et s'est  
substituée à la filtration sur le noir.

Il y a longtemps qu'en France on a abandonné  
le noir animal. C'est encore un atelier qui n'existe  
plus qu'en souvenir. Les autres pays ont suivi la  
France. La raison de la disparition du noir animal  
est l'excellence du travail de la carbonatation. Il  
faut rendre justice à la France, car c'est ici que  
l'épuration du jus a toujours été la mieux  
comprise. En Allemagne, malgré des betteraves  
de meilleure qualité, on est obligé de faire trois  
carbonatations pour avoir un jus bien épuré, parce  
qu'on n'en fait aucune bonne. La première carbo-  
natation est la seule qui épure le jus [...].

Aujourd'hui, on filtre jus et sirops sur toile, et  
l'on s'est aperçu que quelque beau et limpide que  
paraisse un liquide, il abandonne encore dans ces  
filtres des dépôts gluants abondants. Ces dépôts  
enlevés, tout le reste du travail marche mieux. Le  
noir animal n'avait d'ailleurs pour ainsi dire pas  
d'autre action.

Indépendamment des deux carbonatations,  
dans certaines usines, on sulfite les jus, c'est-à-  
dire qu'on les traite par un barbotage de gaz  
sulfureux. On sature ainsi certaines bases, préci-  
pité certaines matières organiques, empêche la  
coloration des sirops. Quand le gaz sulfureux est  
bien appliqué, il rend quelques services, mais  
c'est un adjuvant qui n'est pas indispensable  
pour faire un bon travail.

L'évaporation se fait toujours dans les appa-  
reils à effets multiples dans le vide. Mais ces  
appareils, qui étaient partout en France à triple  
effet autrefois, à double effet seulement en Alle-  
magne, ont pris aujourd'hui une importance  
capitale dans les sucreries modernes. Les appa-  
reils que l'on emploie maintenant sont presque  
tous à quadruple effet, voire même à quintuple  
effet, et le temps n'est pas éloigné où le sextuple  
effet s'imposera à son tour [...].

Je disais au début que la carbonatation allait  
peut-être disparaître. Et, en effet, l'épuration des  
jus par l'électricité entre dans une voie nouvelle.  
En Allemagne, en Belgique, aussi bien qu'en  
France, on travaille avec ardeur la question qui  
n'est pas bien éloignée d'aboutir [...].

Attendons-nous donc, dans un avenir très  
prochain, à la disparition de la carbonatation, du  
four à chaux et de toutes ses dépendances. Il ne  
restera plus rien alors des méthodes que l'on  
employait il y a dix ans seulement. La sucrerie aura  
complètement changé son outillage !

## Instabilité de dérivés oxygénés du chlore : chlorites, chlorates et perchlorates

Jean-Pierre Alazard\* chargé de recherche, André Picot\* directeur de recherche

La littérature chimique rapporte qu'occasionnellement certains dérivés oxygénés du chlore, comme les chlorites, les chlorates ou les perchlorates inorganiques, sont responsables d'accidents en laboratoire. Tous ces composés oxychlorés présentent des propriétés communes : pouvoir oxydant plus ou moins puissant et stabilité souvent très modérée.

### Les différents degrés d'oxydation du chlore

De par sa position dans le tableau périodique, le chlore, halogène le plus important, peut présenter cinq degrés d'oxydation principaux (-1, +1, +3, +5, +7).

Dans la série des dérivés oxygénés du chlore en particulier, quatre états de valence sont connus pour les composés bien définis décrits dans le *tableau* suivant :

| ETAT D'OXYDATION                     |                    | 1               | 3                        | 5  | 7   |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------|--------------------------|--|---|
| E<br>X<br>E<br>M<br>P<br>L<br>E<br>S | Formule développée | $\text{Cl-O}^-$ | $\text{O}=\text{Cl-O}^-$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl-O}^- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{Cl-O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ |
|                                      | Nom commun         | Hypochlorite    | Chlorite                 | Chlorate   | Perchlorate   |
|                                      | Nom officiel       | chlorate (I)    | chlorate (III)           | chlorate (V)   | chlorate (VI)   |

### Pouvoir oxydant des composés oxygénés du chlore

En règle générale, les composés oxygénés du chlore sont des oxydants dont le pouvoir oxydant est variable et s'accroît des hypochlorites aux chlorates.

Pour leur part, les perchlorates sont moins oxydants que les chlorates correspondants.

### Stabilité des composés oxygénés du chlore

L'instabilité des composés oxygénés du chlore suit approximativement leur pouvoir oxydant.

Si la plupart des hypochlorites sont stables, en revanche, les chlorites et les chlorates sont généralement instables.

Les perchlorates, qui sont moins oxydants que les chlorates, sont considérés comme plus stables que les chlorites et les chlorates correspondants.

Les sels alcalins de ces composés oxychlorés sont généralement plus stables que les sels alcalino-terreux, eux-mêmes plus stables que ceux des métaux lourds.

La plupart des accidents décrits avec les chlorites, chlorates ou perchlorates tiennent à leur caractère comburant. En particulier le mélange de ces sels avec des matières combustibles est toujours très sensible au choc ou à la flamme. Ainsi, en mélange avec des composés combustibles, les chlorites et les chlorates sont explosifs.

A l'état solide, les chlorites sont très instables et détonent au choc ou sous une faible élévation de température, en général aux alentours de 100 °C.

Pour leur part, les chlorates sont particulièrement dangereux quand ils sont sous forme très divisée. Ils doivent être manipulés avec beaucoup de précaution lorsqu'ils sont mélangés dans un mortier ou avec des substances organiques anhydres. En revanche, en présence d'eau, le mélange est beaucoup plus stable.

La stabilité de l'acide perchlorique et des perchlorates a fait l'objet d'une note précédente [1].

### Le chlorite de sodium : un oxydant dangereux ?

Le chlorite de sodium ( $\text{NaO}_2\text{Cl}$ ) est un composé cristallisé non hygroscopique. Le produit industriel ne titre souvent que 80 % car il renferme, outre un peu de chlorate et de carbonate, 15 % environ de chlorure. C'est un comburant moins fort que le chlorate mais susceptible comme lui de constituer des explosifs par mélange avec des corps combustibles (soufre, caoutchouc, coton, bois, papier) [2,3].

Le sel anhydre explose à l'impact et se décompose violemment à 200 °C [4].

\* UPS 831, Prévention du Risque Chimique, ICSN, CNRS, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : (1) 69.82.30.65. Fax : (1) 69.07.72.47.

Bien qu'il soit connu depuis près d'un siècle, sa fabrication industrielle n'a commencé en France qu'en 1946, principalement pour son utilisation dans le blanchiment des textiles. Aux États-Unis, Niagara Falls a été la première ville à l'utiliser pour le traitement de l'eau en 1944. Depuis, son utilisation s'est diversifiée : agent de blanchiment de la pâte à papier, agent de nettoyage dans l'industrie électronique, microbicide dans l'industrie alimentaire (huiles) [5]. Le renouveau industriel de ce «vieux composé», dont l'accroissement du marché était évalué entre 5 et 10 % en 1993, semble lié à l'avènement de règles plus contraignantes du gouvernement américain, concernant l'utilisation du chlore.

La solution aqueuse de chlorite de sodium constitue en effet une source commode de dioxyde de chlore ( $\text{ClO}_2$ ), puissant désinfectant et agent oxydant, utilisé par ailleurs pour éliminer goût et odeur à l'eau potable. Le dioxyde de chlore ainsi formé oxyde les matières organiques présentes dans l'eau plus rapidement qu'il ne les chlore. L'utilisation de chlorite de sodium en lieu et place du chlore éviterait donc la formation des fameux trihalométhanes (chloroforme, bromoforme), composés suspectés d'être cancérogènes.

Le regain d'intérêt pour ce composé est donc en rapport avec ses propriétés oxydantes plutôt que chlorantes. Par ailleurs, le dioxyde de chlore excédentaire peut être piégé par la soude pour redonner du chlorite de sodium. Des unités de retraitement de l'eau dites «intégrées», sans aucun rejet d'effluents toxiques dans l'environnement, sont ainsi en cours de construction aux États-Unis [5].

En synthèse organique, le chlorite de sodium constitue un bon réactif d'oxydation des aldéhydes en acides. Ce réactif apparaît plus sélectif que  $\text{MnO}_2$ , ou le système  $\text{AgO-NaCN}$ , et semble plus particulièrement approprié pour oxyder les aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$ -insaturés (schéma 1) [6].

La réaction d'oxydation s'accompagnant de la formation de dioxyde de chlore (*vide supra*), des risques potentiels de chloration de doubles liaisons isolées existent. On évite cet inconvé-

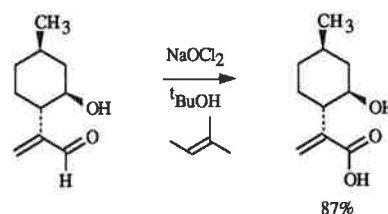


Schéma 1.

nient en opérant en présence d'un piège à chlore du type : acide sulfamique (schéma 2) [7], résorcinol, ou 2-méthylbut-2-ène.

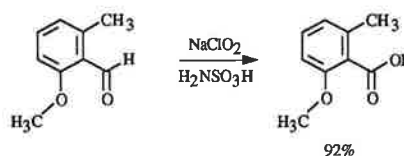


Schéma 2.

Récemment, des protocoles de réaction en présence d'eau oxygénée ou de diméthylsulfoxyde ont été préconisés pour réduire l'acide hypochloreux formé en acide chlorhydrique et en oxygène [8].

L'intérêt du chlorite de sodium en tant que réactif oxydant étant démontré, il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit d'un explosif potentiel (*vide supra*), tout comme l'est d'ailleurs le dioxyde de chlore formé lors de sa dissolution dans l'eau. Il n'est donc pas inutile de signaler, aux utilisateurs éventuels de ce très intéressant réactif oxydant, deux accidents survenus au cours de sa manipulation.

## Réactions chimiques et produits dangereux

Créée en 1983, la rubrique réactions chimiques et produits dangereux s'est fixé comme objectif la diffusion de l'information sur les risques liés à la réactivité ou à l'instabilité des composés chimiques. En dix ans, seulement dix notes (voir liste ci-après) nous sont parvenues, signe d'un certain manque d'intérêt pour ce type d'information, pourtant très utile à la prévention.

Pour relancer cette rubrique et l'améliorer, en particulier en la rendant plus complète et attractive, nous proposons de l'alimenter avec des notes de synthèse sur des familles de composés instables.

Ceci vient, bien entendu, en complément des informations sur des réactions ou des expériences dangereuses qui ont été

observées dans les laboratoires ou les ateliers et que vous voudrez bien nous adresser.

Cette rubrique se veut être un lieu privilégié d'échange d'information sur les dangers des produits chimiques et sur leur prévention.

Nous comptons sur votre participation et votre soutien pour que progresse l'information dans ce domaine si important de la sécurité.

Merci pour votre aide

André Picot, Jean-Pierre Alazard

### Précédentes parutions

- Note 1 - Projection de produits chimiques dans les yeux (septembre 1983, p. 48-49).
- Note 2 - Décomposition du perbenzoate de terbutyle (septembre 1983, p. 49-50).
- Note 3 - Décomposition du propionhydroxamate de potassium (octobre 1983, p. 49-50).

- Note 4 - Décomposition du phosphate de triméthyle (décembre 1983, p. 59-60).
- Note 5 - Utilisation des manodétendeurs en alliage de Ni (mars 1984, p. 67-68).
- Note 6 - Isolants thermiques en laboratoire : amiante et produits de remplacement (octobre 1984, p. 75).
- Note 7 - Réactions en ampoules scellées (juin-juillet 1985, p. 71-72).
- Note 8 - Explosion d'un ballon scellé contenant sous argon une phénylhydrazone en milieu méthanol-eau (janvier-février 1986, p. 59-61).
- Note 9 - Stabilité de l'acide perchlorique et des perchlorates (avril 1986, p. 41-47).
- Note 10 - Explosion de deux flacons de synthèse renfermant du borohydrure de zirconium (décembre 1986, p. 35-36).

Le premier s'est produit au cours de la fabrication d'une solution blanchissante constituée à partir d'un mélange à l'état solide de chlorite de sodium et d'acide oxalique pris dans cet ordre [9]. Le mélange, réalisé dans un bécher en acier inoxydable, a explosé lors de l'addition d'eau. L'explosion a été attribuée au dioxyde de chlore, composé photo- et thermosensible formé dans un premier temps. Pour éviter toute réaction dangereuse entre ces deux composés, il aurait simplement suffi de les dissoudre séparément dans l'eau avant mélange.

Le second a été observé lors de la manipulation d'un échantillon de chlorite de sodium purifié sec [10a]. Le produit commercial a tout d'abord été recristallisé dans l'eau, séché à l'air, puis placé dans un dessiccateur sous vide pendant une semaine. Le chlorite de sodium ainsi séché a alors été conditionné par lot de 500 g dans des flacons à vis et conservé à température ambiante. Dix-huit mois plus tard, alors que la température du laboratoire était de 32 °C environ, l'ouverture d'un flacon de conditionnement s'est traduite par une violente explosion suivie d'une inflammation. La manipulatrice, bien que convenablement protégée, a été très sévèrement brûlée. L'extincteur à gaz carbonique utilisé tout d'abord pour éteindre l'incendie s'est révélé totalement inefficace, l'extincteur à feu sec utilisé par la suite ne réussissant qu'à le ralentir. L'incendie s'est arrêté de lui-même après combustion complète de tout le chlorite de sodium, ce qui a nécessité plusieurs heures.

Cette inflammation a probablement pour origine la friction d'une petite quantité de chlorite de sodium sec se trouvant entre le col du flacon et le capuchon à vis. L'analyse de cet accident montre que la purification du chlorite de sodium par recristallisation dans l'eau, en éliminant en particulier le chlorure de sodium connu pour le stabiliser, l'a rendu beaucoup plus dangereux.

Plusieurs leçons doivent être tirées de ces deux accidents :

- Le chlorite de sodium ne doit jamais être stocké en quantité supérieure à 100 g.
- La purification et le séchage de ce composé ne constituent pas des opérations recommandées.
- La manipulation du chlorite de sodium ne doit jamais se faire dans des récipients en acier, cuivre ou nickel.
- Un feu de chlorite de sodium, oxydant de classe III générant l'oxygène nécessaire à sa propre combustion, ne doit pas être attaqué avec un extincteur type feu sec (classe A, B ou C), mais avec un extincteur à eau, qui agit tout d'abord par refroidissement [10b].

En conclusion, sous réserve d'une bonne connaissance de sa réactivité particulière, et en opérant dans des conditions réactionnelles prenant en compte les remarques précédentes, le chlorite de sodium constitue un réactif d'oxydation utile pour le chimiste organicien.

## Le chlorate de sodium : un oxydant à ne pas laisser entre toute les mains

Le décès accidentel d'un jeune homme de 17 ans, survenu alors qu'il mélangeait dans un tube d'acier du chlorate de sodium et du sucre en poudre dans le but de réaliser un fumi-

gène [11], est venu rappeler les dangers inhérents à la combinaison «hautement risquée» d'un chlorate et d'un réducteur.

Nous profiterons de ce dramatique accident, dont il existe des précédents dans la littérature [4], pour rappeler quelques unes des propriétés des chlorates les plus courants ainsi que les dangers liés à leur utilisation.

Les chlorates se décomposent au chauffage en chlorure et en oxygène, parfois avec explosion ( $\text{AgClO}_3$ ). Ce sont des sels moins stables que les perchlorates. Les oxydes métalliques ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc.) ainsi que la silice catalysent leur décomposition. D'une manière générale, tout mélange entre un composé combustible et un chlorate est très sensible au frottement et au choc. Il en est ainsi des combinaisons entre les chlorates et les matières organiques (papier, carton, bois, sucre, etc.), les métaux à l'état divisé (Al, Mg, etc.) et les non-métaux comme le soufre ou le phosphore [2].

Les chlorates les plus courants sont ceux des métaux alcalins (Li, Na, K), alcalino-terreux (Mg, Ca, Ba) et des métaux comme l'argent, le manganèse et le plomb.

Le chlorate de potassium, qui est connu depuis plus de 200 ans, a été employé à grande échelle dans les manufactures d'explosifs, de feux d'artifice, de colorants (noir d'aniline) ainsi que comme source d'oxygène [12]. Il est également utilisé dans l'industrie du savon, du verre et de la poterie [13]. D'un point de vue pratique, ce sel n'est pas explosif [2]. En revanche, tout mélange de chlorate de potassium et d'une matière combustible en proportions convenables est un explosif. L'un des mélanges binaires le plus typique à cet égard, est celui constitué de soufre et de chlorate de potassium qui explose au choc, au chauffage ou par addition d'acide sulfurique.

Actuellement, la production de chlorate de potassium est supplantée par celle du chlorate de sodium qui présente des propriétés comburantes analogues.

Les chlorates de sodium ou de calcium sont utilisés comme désherbants. C'est ainsi que la société BASF Horticulture et Jardin commercialise un désherbant biodégradable qui est un mélange de 80 % de chlorate de sodium stabilisé par 20 % de chlorure de sodium. Bien que stabilisé, ce mélange reste fortement oxydant comme en témoigne l'accident ci-dessus.

Les chlorates des métaux alcalino-terreux trouvent des applications en pyrotechnie car ils se décomposent à température plus basse que les précédents (le chlorate de baryum  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  se décompose par exemple à 400 °C). Les chlorates des métaux lourds sont encore plus instables, le chlorate de plomb se décomposant vers 200 °C.

Quelques chlorates ont trouvé des applications limitées en synthèse organique, généralement comme oxydants, parfois comme agents de chloration.

C'est ainsi que l'oxydation de l'hydroquinone en parabenzoquinone (schéma 3), peut être réalisée par le chlorate de sodium en présence d'une quantité catalytique de pentoxyde de vanadium ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [14], ou mieux en présence de métavanadate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) [15].

Le chlorate de potassium en présence de brome permet la bromation des cétones simples [15] ; il peut être également utilisé comme oxydant en présence d'une quantité catalytique de  $\text{OsO}_4$  [16].

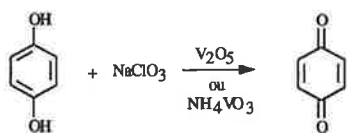


Schéma 3

Le chlorate d'argent en combinaison avec une quantité catalytique de  $\text{OsO}_4$  permet la cis-hydroxylation des oléfines, comme dans le cas de la formation de l'alloinositol (schéma 4) [16].

Les multiples accidents décrits concernant les chlorates ont toujours pour origine leur mélange avec un réducteur : chlorate de potassium avec le soufre, le dithionite de sodium, le lactose, l'huile végétale [2] ou chlorate de sodium avec le sucre, comme dans l'accident précité.

S'il est bien connu que l'association chlorate de potassium, lactose et matières colorantes organiques entre dans la composition des fumigènes, il est également bien connu que ces mélanges peuvent détoner quand les fumées produites sont confinées. C'est probablement ce qui s'est produit dans le cas de l'accident qui nous concerne. Ce dernier montre également, que l'addition de 20 % de chlorure de sodium au chlorate de sodium ne diminue pas notablement sa sensibilité vis-à-vis d'un réducteur.

La leçon à tirer de cet accident concerne, en particulier, l'étiquetage des produits phytopharmaceutiques qui doit mettre en garde les utilisateurs de désherbants à base de chlorate sur les risques d'explosion résultant de leur mélange avec des produits aussi courants que le sucre, le papier, le carton, le charbon de bois ainsi que sur les risques qu'il y aurait à vouloir préparer des fumigènes.

Au niveau des laboratoires, les chlorates seront tenus à l'écart des acides forts qui les décomposent avec dégagement de dioxyde de chlore, composé photo- et thermosensible (*vide supra*), et les récipients ayant contenu un chlorate ne seront jamais jetés sans avoir été préalablement abondamment lavés à l'eau.

En cas d'incendie de chlorates, qui contiennent l'oxygène nécessaire à leur propre combustion, l'agent extincteur à utiliser sera de préférence l'eau, qui agit par refroidissement.

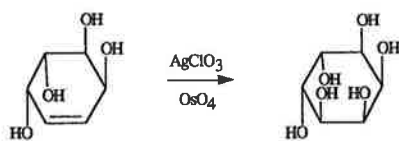


Schéma 4 -

## Le perchlorate de lithium, un explosif qui s'ignore !

Si certains perchlorates inorganiques, comme le perchlorate d'argent ou les perchlorates de lanthanides [1] sont connus pour leur instabilité, il est généralement admis que les perchlorates alcalins (Li, Na, K) sont relativement stables.

Pourtant, en décembre 1985, un accident mortel s'est produit au Laboratoire de physique des solides d'Orsay, au cours de la manipulation à température ambiante de perchlorate de lithium dans du méthanol, et ceci dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et sèche [1]. L'enquête ultérieure n'a pu déterminer l'origine exacte de cette explosion, mais la formation de perchlorate de méthyle ( $\text{ClO}_3\text{-O-CH}_3$ ) éminemment instable ne peut être exclue.

Le perchlorate de lithium anhydre est décrit comme un solide fondant à 247 °C sans se décomposer, ne perdant son oxygène qu'à partir de 400 °C [2]. Utilisé comme dopant des polymères du type polyacétylène, le perchlorate de lithium explose dès 180 °C [17], ce qui signifie qu'en présence de composés organiques, sa stabilité est nettement abaissée.

Un récent incident, décrit dans *Chem. Eng. News* [18], vient confirmer cette instabilité du perchlorate de lithium en présence des composés organiques.

Dans cet exemple, une violente explosion s'est produite au cours d'une réaction de Diels-Alder réalisée en présence de perchlorate de lithium, cette fois dans l'éther. Le mélange réactionnel à reflux était constitué de 1g de cyclooctatétrène (COT), 1g de diméthylacétylène dicarboxylate et 5g de perchlorate de lithium, dans 9,5 ml d'oxyde diéthylique anhydre (schéma 5). L'explosion s'est produite au bout de 90 min, entraînant la destruction de tout l'appareillage. Par chance, personne ne se trouvait aux abords immédiats de la sorbonne au moment de l'explosion. Il faut remarquer que dans cette réaction, le perchlorate de lithium était en présence d'un dérivé acétylénique, famille de composés connue pour leur instabilité [3, 19].

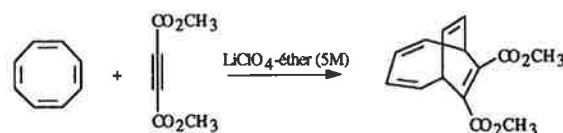


Schéma 5.

Le perchlorate de lithium dans l'éther diéthylique, à des concentrations comprises entre 1 et 5 M, est en effet préconisé pour accélérer un certain nombre de réactions : Diels-Alder, aldolisation type Mukaiyama, addition de Michael et réarrangements de Claisen 1-3 [20]. Il est vraisemblable que, dans toutes ces réactions, le perchlorate de lithium se comporte comme un acide de Lewis doux.

Ce milieu ionique unique, s'il n'était pas sans danger, présenterait donc un grand intérêt pour les réactions de Diels-Alder, en permettant notamment d'opérer dans des conditions plus commodes que celles connues pour accélérer ce type de réaction : milieu aqueux, haute température, haute pression. Dans ce contexte des réactions accélérées par le perchlorate de lithium, il est intéressant de signaler le nouveau système, cette fois catalytique, perchlorate de lithium (4 à 25 moles %) dans le dichlorométhane [21]. Ce système serait plus efficace que le précédent, en particulier pour les réactions d'hétéro Diels-Alder (schéma 6) et serait beaucoup moins hasardeux.

Si aucune autre solution de remplacement ne faisant pas appel à un réactif dangereux (catalyseur du type  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ ) ne peut être utilisée, c'est évidem-

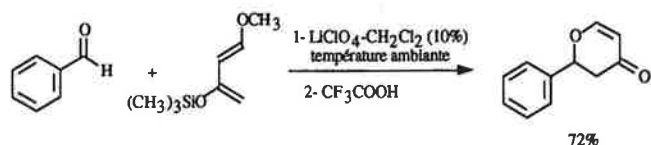


Schéma 6.

ment le second système, perchlorate de lithium en quantité catalytique, qui sera choisi a priori.

L'intérêt du perchlorate de lithium en synthèse organique étant démontré, son utilisation a toute les chances de se multiplier. Il n'est donc pas inutile de rappeler que : une réaction en présence d'un perchlorate, même réputé stable, reste toujours une opération à risque, l'explosion intervenant parfois sans cause apparente. Il ne faut jamais oublier qu'en présence de composés organiques, et en général en l'absence d'eau, les conditions d'une explosion potentielle sont généralement remplies.

L'utilisation de l'acide perchlorique et de ses dérivés nécessite toujours d'opérer sur de petites quantités, en évitant les conditions réactionnelles trop brutales, et en s'entourant de précautions renforcées (travail sous sorbonne en présence d'un écran en polycarbonate).

## Conclusion

«Nul n'est censé ignorer la sécurité» et, avant d'entreprendre une manipulation nouvelle, il est indispensable de consulter la littérature française [19] et internationale [3] concernant la stabilité des réactifs mis en jeu.

Bien entendu, le port des lunettes de sécurité, qui devrait être permanent dans les laboratoires, devient une règle absolue lors des réactions mettant en jeu les composés oxygénés du chlore comme le chlorite de sodium, le chlorate de sodium et le perchlorate de lithium.

## Références

- [1] Picot A., Grenouillet P., Stabilité de l'acide perchlorique et des perchlorates, Note n° 9, *L'Actualité Chimique*, avril 1986, p. 41.
- [2] Médard L., *Les explosifs occasionnels*, vol. 2, *Monographies*, Tec Doc Lavoisier Paris, 1987, p. 467.
- [3] Breterick L., *Handbook of reactive chemical hazards*, 3<sup>rd</sup> édition, Butterworths, Technisciences Paris, 1985, p. 940.
- [4] Leleu J., *Réactions chimiques dangereuses*, INRS, Paris, 1987, p. 330.
- [5] Alinsworth, S., *Chem. Eng. News*, March 22, 1993, p. 11.
- [6] Kraus G.A., Taschner M.J., *J. Org. Chem.*, 1980, 45, p.1175.
- [7] Hauser F.M., Ellenberger S.R., *Synthesis*, 1987, p. 723.
- [8] Dalcanele E., Montanari F., *J. Org. Chem.*, 1986, 51, p. 567.
- [9] *Case histories of accidents in the chemical industry*, Washington, Manufacturing Chemist Association, I 1962, II 1966, III 1970.
- [10a] Simoyi R.H., *Chem. Eng. News*, March 22, 1993, p. 4.
- [10b] Terbeek K. B., *ibid.*
- [11] Recommandations pour l'étiquetage du chlorate de sodium, *L'Actualité Chimique*, Juillet-août-septembre 1993, p. 50.
- [12] *The Merck Index*, 9th Ed, published by Merck Co Inc Rahway. NJ, USA, 1976.
- [13] Sax N.I., Lewis R.J., *Dangerous properties of industrial materials*, 7<sup>th</sup> Ed, VNR Ed., 1989.
- [14] Underwood H.W., Walsh W.L., *Org. Synth.*, Coll. Vol. 2, 1943, p. 553.
- [15] Catch J.R., Hey D. H., Jones E.R.H., Wilson W., *J. Chem. Soc.*, 276, 1948.
- [16] Angyal S.J., Gilham P.T., *J. Chem. Soc.*, 1958.
- [17] Elsenbaumer R.L., Miller G.G., Perchlorates in doping polymers can pose hazards, *Chem. Eng. News*, June 24, 1992, p. 4.
- [18] Silva R.A., Explosion with lithium perchlorate in Diels-Alder reaction, *Chem. Eng. News.*, December 21, 1992, p. 2.
- [19] Picot A., Grenouillet P., *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*, Tec Doc Lavoisier, Paris, 1992.
- [20] Grieco P.A., Organic chemistry in unconventional solvents, *Aldrichimica Acta*, 1991, 24, 3, p. 59.
- [21] Reetz MT., Gansauer A., Catalysis by lithium perchlorate in dichloromethane : Diels-Alder reactions and 1,3-Claisen rearrangements, *Tetrahedron*, 1993, 49, p. 6025.

## École interactions chimie-biologie 1995

23-30 juin 1995  
La Londe-Les-Maures (Var)

Nouvelles approches en pharmacocinétique et biodistribution du médicament

Thérapie génique anti-sens

Coordonnateurs : MM. Jean-Marc Lhoste et Claude Hélène.

Cette école organisée par le CNRS, L'Inserm, l'Inra, l'industrie et l'enseignement supérieur s'adresse à toute personne travaillant à l'interface chimie-biologie ou souhaitant y travailler et désirant prendre contact avec les spécialistes du domaine.

Renseignements et inscriptions (date limite : 3 avril 1995) : École d'été 1995/ Mme F. Souyri-Inserm, 101, rue de Tolbiac, 75654 Paris Cedex 13.

Tél. : (1) 44.23.62.03. Fax : (1) 45.85.68.56.

## COMMISSION DES EXPERTS POUR LA SÉCURITÉ DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE SUISSE (CESICS)

La Commission suisse des Experts pour la Sécurité se charge de promouvoir la sécurité dans l'industrie chimique. Elle s'efforce de dépister les problèmes actuels et de reconnaître les missions d'une certaine importance concernant la sécurité et de faire entreprendre et de promouvoir leur étude par des spécialistes ou des groupements professionnels, relevant de l'industrie et de l'administration publique.

En se fondant sur l'expérience pratique et sur les résultats des travaux de l'industrie, elle cherche à élaborer les recommandations utiles là où, soit les bases d'une législation, soit des directives acceptées sont inexistantes. La Commission des Experts, en collaboration avec les autorités, s'emploie à l'élaboration d'interprétations judicieuses et à trouver des solutions pratiques dans le cadre des lois des réglementations officielles et se tient à la disposition des autorités pour l'élaboration des directives et des bases en vue d'établir une législation.

Cette Commission publie des fascicules sur différents domaines touchant à la sécurité dans l'industrie chimique.

Quelques brochures ont été traduites de l'allemand en français :

N° 1 : Tests de sécurité pour substances chimiques, 1989, 3e édition revue et élargie.

N° 2 : Électricité statique<sup>1,2</sup>, Règles pour la sécurité des fabrications, 1989, 3e édition revue et élargie.

N° 3 : Protection par gaz inerte<sup>1</sup>. Méthodes pour prévenir la formation de mélanges air/produits inflammables dans les installations de production pour produits chimiques.

N° 4 : Introduction à l'analyse des risques. Systématique et méthodes, 1986, 2e édition.

N° 5 : Broyage des substances

combustibles. Évaluation de sécurité des substances à broyer, mesures de protection des installations de broyage, tests de contrôle des substances à broyer, 1987, 2e édition revue et élargie.

N° 6 : Séchage des substances solides<sup>1</sup> dans des armoires de séchage à air et sous vide, dans des sècheurs à pales, 1985.

N° 7 : Prévention des incendies dans les installations de ventilation et de climatisation<sup>1</sup> dans les laboratoires et dans les ateliers de fabrication de l'industrie chimique 1990, 2e édition.

N° 8 : Sécurité thermique des procédés chimiques<sup>2</sup>. Données, critères de jugement, mesures, 1991, 2e édition.

N° 9 : Guide pour la réalisation d'audits de sécurité (safety audits)<sup>1</sup>. Principes, systématique, méthodologie, mots vedette, 1991.

N° 10 : Analyse de risque en relation avec l'ordonnance sur les accidents majeurs (OPAM)<sup>1</sup>. Guide pour la rédaction de rapports succincts et études de risque pour les entreprises qui utilisent des substances, des produits, des déchets spéciaux, 1991.

1 Ces cahiers ne sont disponibles qu'en langue allemande. Il est prévu de les traduire en français.

2 Disponible en anglais.

• Pour les obtenir s'adresser au Dr R.J. Ott, Section chimie, Division de la sécurité au travail, CNA, CH-6002 Lucerne.

## WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT (WBCSD)

Le WBCSD est un nouvel organisme créé à la suite de la fusion du World Industry Council for the Environment (WICE) et du Busi-

ness Council for Sustainable Development (BCSD). Son but est de veiller à ce que les entreprises du monde entier soient efficacement entendues dans le débat sur l'environnement et le développement durable.

• Christine Elleboode.  
Tél. : (1) 49.53.29.93.  
Fax : (1) 49.53.28.89.

## OSCAR DE LA SÉCURITÉ INCENDIE

L'Oscar 1994 est décerné à deux lauréats :

• Butagaz est une filiale de Shell-France : 570 personnes, le plus important parc industriel du secteur avec 23 sites répartis sur le territoire français, 60 ans de maîtrise de la chaîne des gaz de pétrole liquéfiés (GPL), 800 000 tonnes commercialisées par an dont 30 millions de bouteilles pour 4,7 millions de foyers et 200 000 clients professionnels/particuliers à travers 44 000 revendeurs et 200 stations-services.

Équipements de sécurité : 125 millions de francs sur 5 ans.

Aucun accident hors site industriel depuis 30 ans - 2 fois 1 million d'heures ouvrées sans accident humain.

• Comela (mécanique et tôlerie industrielles) : usine de 13 000 m<sup>2</sup> dans l'Ouest Lyonnais, 300 personnes, atelier d'usinage mécanique équipé de 40 centres numériques, fabrication de silencieux automobiles, réservoirs d'air sous pression et suspensions pneumatiques.

Formation à la sécurité incendie systématique et répartition des équipements fixes (détection-extinction automatique) et mobiles, parfaitement adaptée à la

configuration des risques liés aux postes de travail.

12 pompiers volontaires au sein du personnel et 2 chefs de corps.

Actions de préventions immédiates consécutives à la maîtrise de 4 débuts d'incendie dans les dernières années.

Les 5 précédents oscars : 1989 : Automobiles Peugeot, 1990 : Mory TNTE, 1991 : Thomson, 1992 : SCA Monoprix, 1993 : Stora-Feldmuehle.

• Fédération Française du Matériel d'Incendie, 39-41, rue Louis Blanc, 92400 Courbevoie. Tél. : (1) 47.17.63.03. Fax : 47.17.63.05.

## L'ALTERNATIVE AUX HALONS 1301 : LE FM 200

Cet agent, produit par la société américaine Great Lakes Chemical Corporation, serait actuellement le substitut (HFC 227ea) le plus efficace. Son utilisation est en accord avec les recommandations du ministère français de l'Environnement en matière de cardiotoxicité des substances extinctrices. Il figure sur la liste des alternatives aux Halons établies aux États-Unis par le US EPA (United States Environmental Protection Agency) SNAP (Significant New Alternatives Policy).

Sa production, conforme aux normes Iso 9002, lui confère une garantie de pureté, nécessaire à son utilisation dans des risques tels que les salles informatiques, les systèmes électroniques ou de télécommunications, les armoires d'énergie...

Il satisfait au protocole d'essais définis par le CNPP (Centre National de Prévention et de Protection), qui est le seul protocole retenu par l'APSAD (Assemblée Plénière des Sociétés d'Assurances Dommages) pour l'utilisation du FM200 en France.

• Cerberus Guinard, ZI, 617, rue Fourny, BP 20, 78531 Buc Cedex. Tél. : (1) 30.84.66.00. Fax : (1) 39.56.42.08.

## Nomenclature UICPA des composés organiques

R. Panico, J.C. Richer  
Broché, 226 p., 235 F  
Masson, Paris, 1994

Bien que la nomenclature ne suscite pas un intérêt passionné chez la plupart des chimistes, tous ont été confrontés, lors de la rédaction d'articles, de brevets ou de communications diverses, à la nécessité de donner à un composé nouveau un nom décrivant sa structure de manière non ambiguë. La commission de Nomenclature organique de l'IUPAC s'attache depuis longtemps à répondre à ce besoin en édictant des règles, maintenant recommandations, codifiant les usages, afin de fournir des noms internationalement reconnus. Jusqu'ici, ces recommandations étaient présentées par sections, suivant l'ordre historique de leur élaboration (sections A : hydrocarbures, B : hétérocycles fondamentaux, C : composés fonctionnels, etc.). Ces sections avaient été rassemblées en un ouvrage unique, connu sous le nom de Livre bleu (*Nomenclature of Organic Chemistry, section A à H*, édition 1979, Pergamon Press), et avaient été anciennement traduites en français. Cette présentation entraînait une exploration aléatoire des recommandations et avait, en particulier, le grave inconvénient de renvoyer, dès l'abord, le lecteur désireux de former un nom, à la section C regroupant les principes généraux de construction des noms.

C'est une présentation beaucoup plus logique et plus didactique des recommandations, actualisées 1993, que nous offre aujourd'hui cette version française du nouveau *Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds*. Il faut, de plus, se réjouir que les auteurs, R. Panico et J.C. Richer, étant corédacteurs des deux versions, celles-ci ont pu être publiées quasi simultanément.

Après une «Introduction» précisant les conventions à utiliser dans l'écriture des noms (positions des indices, préfixes multiplicatifs, signes d'inclusion, etc.), un premier chapitre expose les principes des diverses opérations de nomenclature : substitution, remplacement, etc., applicables à une structure fondamentale, généralement un hydrure, pour aboutir au nom. Ces opérations sont illustrées par des exemples et une comparaison de leur application à quelques cas montre que plusieurs noms corrects peuvent être attribués à un même composé. Bien que la nomenclature substitutive soit la plus utilisée, il n'existe pas en effet, du moins pour l'instant, de «nom IUPAC

unique», le choix d'un système donné pouvant être conditionné par le contexte chimique, ou par d'autres considérations telles que le souci de produire des index équilibrés dans le cas des *Chemical Abstracts* ou du *Beilstein*.

Le second chapitre traite des «Hydrures fondamentaux et des groupes substituants dérivés», et la nouveauté réside dans la présentation conjointe des hydrocarbures et des hydrures hétéroatomiques, c'est-à-dire comportant des atomes tels que Si (silanes), Sn (stannanes), P (phosphanes), etc. La généralisation aux autres composés covalents de la nomenclature substitutive, basée sur les composés carbonés, apparaît nettement au cours du traitement des divers types d'hydrures : acycliques, mono- et polycycliques, pontés, etc.

Le chapitre suivant définit les préfixes et suffixes permettant d'indiquer l'introduction dans un hydrure de «Groupes fonctionnels». On y trouve également les modificateurs fonctionnels, tels que les termes oxime ou hydrazone, utilisés, en particulier dans les index, pour dénommer un dérivé d'une fonction principale comme la fonction cétone.

Le quatrième chapitre «Guide pour la construction du nom» détaille, dans l'ordre, les étapes à prendre en considération et illustre la méthode à suivre par quelques exemples. Il fournit aussi l'ordre de priorité des classes de composés pour le choix du groupe fonctionnel principal, lequel détermine le plus souvent le suffixe du nom et le numérotage du composé.

L'«Application des principes précédents aux classes spécifiques de composés» est illustrée dans le chapitre 5, le plus substantiel, et, là encore, un classement plus logique des fonctions que dans la précédente présentation par sections facilite la recherche des directives. Ce classement, basé en gros sur l'ordre croissant des degrés d'oxydation, conduit à traiter directement, après une fonction principale, les dérivés de celle-ci ; ainsi les dérivés azotés : oximes, hydrazones, etc, viennent-ils à la suite des dérivés carbonylés.

La préoccupation pédagogique se retrouve dans le court chapitre suivant «Interprétation du nom» où l'on décrit sur des exemples les étapes qui permettent de reconstituer une structure à partir d'un nom.

Les deux derniers chapitres concernant «La spécification stéréochimique» (chapitre 7), où l'on décrit brièvement l'application des conventions E/Z et R/S, et les modifications à introduire pour désigner les «Composés isotopiquement modifiés» (chapitre 8), selon qu'ils sont isotopiquement substitués, ou encore spécifiquement ou sélectivement marqués.

En «Annexe» (chapitre 9) figurent des tableaux de noms triviaux ou semi-systématiques, retenus pour divers composés parmi les plus communs, pour les hydrocarbures polycycliques et les hétérocycles, ainsi que les limites strictes de leur utilisation.

Ces restrictions apportées à l'utilisation de noms triviaux, simultanément à l'extension des noms en «ane» pour les dérivés des hydrures hétéroatomiques, décidées parmi d'autres modifications au cours des dernières années par la commission internationale, traduisent le souci de celle-ci d'instaurer progressivement une nomenclature de plus en plus systématique. On peut espérer en effet que, si l'emploi du terme «méthylazane» plutôt que «méthylamine» fait aujourd'hui sursauter nombre de chimistes chevronnés, les futures générations n'y trouveront rien à redire.

Il faut ajouter que, suite aux recommandations concernant la présentation française des noms, et en particulier la position des indices, approuvées par une commission francophone (voir *L'Actualité Chimique*, mai-juin 1989, p. 65), les différences entre les versions française et anglaise sont réduites au minimum.

On peut féliciter les auteurs de mettre ainsi, à la disposition de la communauté scientifique, un ouvrage de référence évidemment indispensable aux enseignants comme dans tout laboratoire.

J. Rigaudy

## Stereochemistry of Organic Compounds

E. E. Eliel, S. H. Wilen (avec une contribution de L. N. Mander)

John Wiley and Sons, New York, 1994

Il y a des livres dont sait, dès leur parution, qu'ils sont d'ores et déjà destinés à être des classiques. Ils sont rares, mais j'en connais un : le *Stereochemistry of Organic Compounds* d'Eliel, Wilen\* et Mander. Le *Stereochemistry of Carbon Compounds* d'Eliel, qui date de plus de 30 ans (déjà !), fut longtemps un outil irremplaçable, aussi bien pour les chercheurs que pour les enseignants, au temps à la fois si proche et si lointain où la stéréochimie n'avait pas encore contaminé tous les domaines de notre discipline. L'Eliel de 1962 paraît mince et léger à côté de son héritier : le nombre de ses pages et son poids (oserai-je dire hélas) ont plus que doublé et il est difficile d'imaginer plus complet et plus dense. Seul l'usage permettra de dire si l'ouvrage comporte des lacunes : mais il m'étonnerait qu'on en découvre d'importantes. Quatorze chapitres couvrent l'ensemble du



titre. Je ne citerai, à titre d'exemples, que les plus copieux : Configuration and Conformation of Cyclic Molecules (170 pages), Stereoselective Syntheses (156 pages rédigées par Mander), Separation of stereoisomers, resolution, racemization (168 pages qui complètent très heureusement le livre que nous avions fait paraître il y a quelques années sur le même sujet). Ajoutons que l'ouvrage comporte plus de 4 000 références et, pour faire bon poids, un précieux glossaire. Celui-ci sera d'une utilité incontestable dans un domaine où le vocabulaire est encore loin d'être définitivement stabilisé. Il se présente comme une contribution (éventuellement critique) aux discussions toujours en cours au sein des commissions spécialisées de l'IUPAC, mais ces propositions, formulées dans un traité appelé à toucher une large audience, ont une importance particulière.

Le «petit» Eliel de 1962 était dédié à la mémoire de Louis Pasteur : ce gros livre reste un magnifique hommage au fondateur de la stéréochimie pour le centième anniversaire de sa mort.

En ai-je assez dit pour faire partager mon enthousiasme devant cette somme de travail et cette réussite ?

Jean Jacques

\* Samuel H. Wilen est décédé en novembre 1994.

## Cours de chimie minérale

M. Bernard  
Dunod, Paris, 2e édition

L'ouvrage est destiné aux étudiants du premier cycle, c'est-à-dire aux étudiants des classes préparatoires aux grandes écoles, aux Deug (A ou B), DUT, BTS, PCEM, pharmacie, Cnam... Il comporte les chapitres usuels d'un ouvrage de chimie minérale, il est accessible aux bacheliers scientifiques, voire au prix d'un certain effort, à «l'honnête homme» désireux de faire connaissance et de comprendre la chimie minérale et ce n'est pas le moindre mérite d'un livre dont la lecture est agréable et enrichissante.

Chaque chapitre s'accompagne d'exercices qui renvoient au recueil «Exercices et problèmes résolus de chimie minérale» du même auteur (Dunod 1993). Enfin, un index des noms propres et des matières (fort détaillé) complètent l'ouvrage.

Dans la préface de Paul Arnaud, dont on connaît les manuels destinés à l'enseignement et leur succès, on lit :

«l'apparition d'un bon livre d'enseignement de la chimie venant enrichir l'édition franco-

phone mérite d'être saluée» [...] l'auteur [étant] «scientifiquement mais aussi pédagogiquement [...] l'une des personnes les plus qualifiées en France pour rédiger un tel manuel, qui répond à un besoin réel».

Ces éloges sont parfaitement justifiées et je suis assuré que cet excellent manuel rendra les plus grands services, non seulement aux étudiants auxquels il est destiné, mais à un plus grand public, je suggère de placer ce «Cours» dans chaque laboratoire, sa consultation ne pouvant qu'être utile aux chercheurs qui trouveront rapidement et sous une forme simple la réponse aux questions qu'ils peuvent se poser.

On ne peut que se réjouir de voir nos «manuels» français d'enseignement de la chimie former progressivement une excellente collection au sein de laquelle le «Cours de chimie minérale» de Maurice Bernard trouvera une place de choix. Souhaitons que nos collègues sauront utiliser (et recommander à leurs étudiants) les ouvrages français récents d'enseignement de la chimie qui, comme ce cours, le méritent et qui donnent de la chimie une image attrayante.

J.-B. Donnet

## Synthèse et catalyse asymétrique. Auxiliaires et ligand chiraux (collection Savoirs actuels)

J. Seyden-Penne  
Broché, 60 p., 295 F.  
InterEditions, 1993

Les ouvrages récents concernant les synthèses asymétriques comportent tous plusieurs volumes. Jacqueline Seyden Penne a, au contraire, essayé de réunir en un seul volume d'environ 500 pages l'ensemble des résultats parus dans ce domaine.

Ce livre est constitué d'une dizaine de chapitres d'épaisseur variable. Dans le chapitre «généralités», on trouve décrit la théorie de l'état de transition appliquée à la synthèse asymétrique avec la discussion des différents facteurs qui peuvent intervenir : stéréoélectroniques, orbitales, conformationnels, conditions réactionnelles. C'est dans ce chapitre que sont décrits rapidement les modèles de Felkin, de Houk, l'approche de Burgi-Dunitz. Sa lecture sera peut-être un peu difficile pour les nouveaux venus dans le domaine.

Dans le chapitre suivant, «utilisation de copules chirales», sont décrites les principales molécules utilisées comme auxiliaires de chiralité dans des dérivés de toute sorte.

Vient ensuite le chapitre «réactifs chiraux» classés en fonction du type de réaction :

hydrures réactifs, organométalliques, énoles, oxaziridines, osmylation.

Un chapitre est enfin consacré aux différents catalyseurs utilisés en synthèse asymétrique.

Ces trois chapitres permettront au lecteur une compilation rapide des différents accessoires chiraux utilisés, mais la brièveté des commentaires l'obligera bien sûr à consulter la littérature citée.

Les autres chapitres qui étudient les différentes classes de réactions asymétriques seront plus détaillés. Un premier chapitre court sur la déprotonation et protonation asymétrique rapporte les quelques exemples importants du domaine. Vient ensuite un chapitre consacré à l'alkylation asymétrique des anions benzyliques et allyliques substitués par un accessoire chiral et des énoles chiraux.

Le chapitre suivant, l'un des plus gros, concerne les additions sur les doubles liaisons C=O, C=N. La plupart des cas sont traités : réductions catalytiques, hydrures ; hydrosilylation, hydrocyanation, organométalliques, éné-réactions, aldolisations, énoxy-silanes, énamines.

Dans le chapitre sur les additions sur les doubles liaisons C=C, sont traités l'hydrogénation, l'hydroboration, l'hydroxylation, l'hydro-silylation, l'époxydation, les addition-1,4 et la cyclopropanation.

Vient ensuite un chapitre très court dont la plus grande partie est consacrée à l'oxydation asymétrique des sulfures en sulfoxydes. Finalement les derniers chapitres traitent des cycloadditions asymétriques, des réarrangements sigmatropiques et de diverses réactions catalysées par des complexes de métaux de transition.

Ce livre, l'un des rares livres de chimie organique en langue française, permettra sans aucun doute d'avoir un premier bilan rapide sur la plupart des synthèses asymétriques bien étudiées avant éventuellement de se reporter à des ouvrages plus détaillés ou à la littérature originale, cités en général en référence.

G. Sollandié

## L'ingénieur chimiste et les bases de l'ingénierie des procédés

F. Cœuret  
256 p., 160 F  
Ouest Editions, Nantes, 1994

L'«ingénierie des procédés» ou, plus communément, le «génie des procédés», est la science qui, grâce à un certain art, permet à l'ingénieur en procédés de concevoir, de réaliser et de faire fonctionner les systèmes industriels que sont les ateliers ou les usines où sont

mises en œuvre - de manière techniquement, économiquement et écologiquement optimale - des transformations physiques et/ou chimiques de la matière en produits utiles à l'homme.

L'ouvrage, qui comporte dix chapitres et une annexe, traite de la discipline mère qu'est le «chemical engineering» (ou la ingeniería química, etc.), de son professionnel : le chemical engineer (ou l'ingeniero químico, etc.), de l'adaptation française qu'est le «génie chimique», et aussi de l'ingénieur chimiste. Il n'a pas été préparé pour des spécialistes de l'ingénierie des procédés mais pour ceux qui aimeraient seulement en connaître les origines, les développements, et les concepts de base.

F. Cœuret

## Électrochimie des solides

C. Déportes et al.

437 p., 160 F

Presses Universitaires de Grenoble, 1994.

L'électrochimie des solides est une science pluridisciplinaire qui demande des connaissances dans le domaine de la chimie physique ; elle s'intéresse plus particulièrement aux matériaux conducteurs ioniques et à leurs applications. Cet ouvrage d'enseignement unique en son genre (sans équivalent, même en langue anglaise) a été écrit en langue française par des spécialistes bien connus du domaine. Il en présente les différentes facettes, depuis les concepts fondamentaux : mécanismes de transport, interfaces, jonctions, réactions d'électrodes, cinétique, jusqu'aux applications les plus récentes : capteurs à gaz, à électrolyte solide. Un chapitre est également consacré à la préparation des matériaux.

L'ouvrage est accessible aux lecteurs, chimistes ou physiciens de formation, de niveau 2 ou 3 cycle, désirant acquérir une spécialisation en électrochimie des solides ou tout simplement mieux connaître quelques champs d'application précis de cette science moderne.

On peut reprocher aux auteurs un certain manque d'homogénéité dans l'écriture des références bibliographiques ou des formules chimiques : le polyoxyde d'éthylène doit-il s'écrire  $(\text{POE})_n$  ou  $\text{P}(\text{OE})_n$  ? L'écriture doit tenir compte de la structure des entités ; par exemple, on devrait écrire  $\text{LiClO}_4$  ou à la rigueur  $\text{Li ClO}_4$  et non pas  $\text{Li Cl O}_4$ ,  $\text{LiSCn}$  ou  $\text{Li SCN}$  et non pas  $\text{Li S C N}$ . Pour les diverses résistances décrites dans l'ouvrage, il faudrait préciser l'unité dans chaque cas : les résistances de transfert de charge et de polarisation sont usuellement exprimées en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour que l'on puisse comparer des résultats obtenus avec

plusieurs électrodes en s'affranchissant de l'aire de celles-ci. Par contre, l'ohm est utilisé pour exprimer la résistance d'un électrolyte.

Il ne s'agit là que des reproches mineurs qui n'enlèvent rien aux qualités intrinsèques de cet ouvrage écrit dans un langage clair. Son prix modique devrait permettre d'en assurer la diffusion auprès d'un large public.

D. Devilliers.

## Physical Chemistry

P.W. Atkins

5e édition, broché : 24 £, relié : 50 £

Oxford University Press, 1994

La cinquième édition de l'ouvrage reprend, en un seul volume de plus de 1 000 pages, les éditions précédentes. On retrouve le dynamisme, la force de conviction, l'élégance des introductions qui ont fait le succès des ouvrages précédents. Le plan est conservé même si certains chapitres ont été renouvelés. L'introduction de la couleur et l'aération de la présentation, l'exigence de la typographie rehaussent encore la qualité du livre. De nombreux et nouveaux exercices terminent chaque chapitre, ainsi qu'un nombre élevé de problèmes. Seuls les exercices bénéficient d'une réponse numérique dans un appendice spécial. A la fin de l'ouvrage, une annexe modifiée fournit quelques renseignements originaux et quelques démonstrations mathématiques particulières qui auraient alourdi inutilement le texte. Signalons la présence nouvelle de nombreux tableaux numériques où l'on trouve les grandeurs physico-chimiques standard usuelles utiles à la résolution des problèmes. A tout instant, l'auteur illustre ses propos phénoménologiques par des ouvertures de nature microscopique, ce qui donne un nouvel éclairage sur le livre. Mentionnons maintenant quelques points particuliers.

### Partie 1

- Il y a davantage d'applications pratiques dans le chapitre 2 de thermochimie. L'entropie est présentée au chapitre 4 de manière très pratique ; on peut cependant regretter que l'auteur n'aborde toujours pas l'affinité chimique, moteur de l'évolution des réactions chimiques.

L'étude des propriétés thermodynamiques des mélanges (chapitre 7) a été judicieusement complétée par l'introduction des grandeurs d'excès. On peut regretter quelques oublis de l'échelle de température utilisée dans la présentation de certains diagrammes binaires liquide-solide (chapitre 8).

- On appréciera l'excellente introduction de

l'équilibre chimique p. 275 (chapitre 9) avec l'apparition des diagrammes d'Ellingham. Mais la notion de degré d'avancement de la réaction chimique  $\xi$  a été peu exploitée.

- De nombreux développements ont été apportés au chapitre 10 sur les équilibres électrochimiques, avec des tableaux d'enthalpie de formation des ions et des commentaires très clairs sur les électrodes spécifiques.

### Partie 2

La qualité de la typographie du chapitre 11 a permis de bien aborder la théorie quantique des fonctions d'onde. On peut regretter l'absence de développements sur les orbitales de Slater ainsi que le manque de commentaires et d'applications du tableau périodique des éléments, où seule la filiation des potentiels d'ionisation est signalée p. 445 (chapitre 13). On regrette, à côté du développement sur l'hybridation des orbitales atomiques, l'absence de la théorie de la VSEPR dans l'étude des molécules polyatomiques.

La théorie des orbitales moléculaires des molécules diatomiques (chapitre 14) a été très bien introduite et les comparaisons des molécules  $\text{A}_2$  de la deuxième ligne du tableau périodique est très claire. Les non-spécialistes apprécieront l'introduction de la théorie des variations et l'approximation de Hückel aux molécules insaturées (éthylène, butadiène, benzène) et sa génération «qualitative» à la présentation de la théorie des bandes dans l'étude structurale des métaux.

La symétrie (chapitre 16) a été magistralement complétée avec un bon organigramme de détermination des groupes de symétrie.

Les chapitres 16, 17, 18, traitent de la spectroscopie avec de nombreux schémas nouveaux qui illustrent bien le sujet.

Le chapitre 23 sur les macromolécules a été remodelé en tenant compte des méthodes modernes l'analyse.

### Partie 3

Le chapitre 24 aborde la conductibilité ionique ; regrettons l'utilisation d'unités anciennes concernant les conductivités ioniques.

Le chapitre 25 développe de nombreuses applications nouvelles de la cinétique chimique (par exemple la réaction de Belousov-Zhabotinsky).

Le chapitre 27 aborde les théories cinétiques microscopiques ; on peut regretter des choix de coordonnées un peu confus dans les profils réactionnels.

Dans le chapitre 28 se trouvent des schémas de grande qualité pour les interprétations de phénomène de catalyse hétérogène.

En conclusion, c'est toujours un événement de lire un ouvrage de P.W. Atkins. Les très grandes qualités pédagogiques de l'auteur font que cet ouvrage est fortement recommandé à ceux qui veulent avoir des idées claires sur des notions fondamentales de chimie physique, et on ne peut que conseiller aux éditeurs de faire effectuer une traduction française de l'ouvrage, plus de douze ans après l'excellente traduction de G. Chambaud de la 3e édition de l'ouvrage.

J.-P. Foulon

## LIVRES PARUS

### Inorganic fluorine chemistry. Toward the 21st century (ACS Symposium series n° 555)

sous la direction de J.S. Thrasher, S.H. Strauss.  
Relié, 437 p., 109,95 \$.  
American Chemical Society, Washington, 1994.

### Diagnostic biosensor polymers

(ACS Symposium series n° 556)  
sous la direction de A.M. Usmani, N. Akmal.  
Broché, 368 p., 89,95 \$,  
American Chemical Society, Washington, 1994.

### Polymeric drugs and drug administration

(ACS Symposium series n° 545)  
sous la direction de R.M. Ottenbrite.  
Relié, 278 p., 69,95 \$.  
American Chemical Society, Washington, 1994.

### Capteurs et mesures en biotechnologie.

sous la direction de J. Boudrant, G. Corrieu, P. Coulet.  
Relié, 512 p., 785 F.  
Lavoisier, Paris, 1994.

### Biologie structurale. Principe et méthodes bio-physiques

par J. Janin, M. Delepierre.  
Broché, 336 p., 160 F.  
Hermann, Paris, 1994.

### Handbook on metals in clinical and analytical chemistry

par H.G. Seiler, A. Sigel, H. Sigel.  
Relié, 800 p., 195 \$.  
Dekker, New York, 1993.

### Industrie et environnement. Les données du contentieux,

par O. Frémau.  
Broché, 176 p., 95 F.  
Ellipses, Paris, 1994.

### Nitrosamines and related N-nitroso compounds. Chemistry and biochemistry,

R.N. Loepki, C.J. Micheda.

Relié, 381 p., 59,95 \$.  
American Chemical Society, Washington, 1994.

### The anomeric effect and associated stereoelectronic effects (ACS Symposium series n° 539)

sous la direction de R.R. Thatcher.  
Relié, 290 p., 74,95 \$.  
American Chemical Society, Washington, 1994.

### Catalogue des sources données de l'environnement

Institut Français de l'Environnement.  
512 p., 490 F.  
Lavoisier, Paris, 1994.

### Thermodynamique. Cours, exercices d'application, problèmes résolus (2e cycle universitaire)

par M. Hulin, N. Hulin, M. Veysse.  
Broché, 384 p., 160 F.  
Dunod, Paris, 1994.

### Guide des prêts et subsides communautaires (1e édition)

450 p., 1400 F.  
European Study Service, Rixensart (Belgique), 1994.

### L'annuaire 1994 des sources d'information communautaire (6e édition)

450 p., 1490 F.  
Euroconfidentiel, Genval (Belgique), 1994.

### Conversion of polymer wastes and energetics

sous la direction de H.H. Krause, J.M.L. Penninger.  
134 p., 78 \$,  
Chemtec Publishing, Toronto, 1994.

### Handbook of natural products data.

Vol. 2 : Pentacyclic triterpenoids  
par V.U. Ahmad, A.U. Rahman.  
Relié, 1564 p., 1200 Dfl.  
Elsevier, Amsterdam, 1994.

### Isoquinoline alkaloids

par A.U. Rahman,  
Relié, 782 p., 750 Dfl.,  
Elsevier, Amsterdam, 1994.

### Guide de l'eau

Relié, 990 p., 1100 F.  
Pierre Johanet et Fils, Paris, 1994.

### Emerging technologies in hazardous waste management IV (ACS Symposium series n° 554)

sous la direction de D.W. Tedder, F.G. Polhand.  
Relié, 378 p., 89,95 \$.  
American Chemical Society, Washington, 1994.

### Dictionary of Substance and their effect (DOSE),

parution du vol. 4 : juillet, vol. 5 : août, vol. 6 : octobre, vol. 7 : décembre 1994.

Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.

### Les défis de l'électricité.

Vol 1 : Manuel de l'enseignant et de l'industriel.  
Fascicules de l'élève (classes de 2e, 1re, terminale).  
270 F le coffret.  
Fondation Ushuaïa, Paris, 1994.

### Les agences de l'eau.

par J.L. Nicolazo.  
208 p., 330 F.  
Pierre Johanet et Fils, Paris, 1994.

### World Guide to scientific associations and learned societies (6e édition)

Relié, 750 p., 398 DM (pour les associations : 298 DM).  
K.G. Saur, Munich, 1994.

### Dictionnaire des sciences et techniques du pétrole. Anglais-français/français-anglais (nouvelle édition)

par M. Moureau, G. Brace.  
Relié, 1012 p., 970 F.  
Editions Technip, Paris, 1993.

### Les bases de la chimie organique. Cours et exercices corrigés

par G. Decodts.  
2e édition, broché, 260 p. 199 F.  
Médecine-Sciences, Flammarion, Paris, 1994.

### Chemistry. An experimental science 2/e

par G.M. Bodner, H. L. Pardue.  
1104 p., broché : 43,95 \$, relié : 97,95 \$  
John Wiley and Sons, New York, 1995.

### Stereocontrolled organic synthesis

sous la direction de B.M. Trost.  
Relié, 482 p.  
IUPAC/Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1994.

### Spectrométrie de masse

par E. de Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant.  
Cartonné, 352 p., 275 F.  
Masson, Paris, 1994.

### The chemistry of the atmosphere : its impact on global Change

sous la direction de J.G. Calvert.  
Relié, 415 p.  
IUPAC/Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1994.

### Quality assurance for environmental Analysis

sous la direction de Ph. Quevauviller, E.A. Maier, B. Griepink.  
Relié, 670 p., 475 Dfl.  
Elsevier, Amsterdam, 1995.

### Le recyclage des matières plastiques

une étude d'Innovation 128.  
150 p., 2 000 F.  
TechTendance, Paris.

## SFC 94

Lyon - Villeurbanne, 26 - 30 septembre 1994

Miren Helou

Le Double Mixte a abrité le centre opérationnel de l'ensemble des manifestations liées à SFC 94 : accueil, expositions, stands...



Accueil et "service d'ordre" efficace, souriant et surtout très professionnel.



SFC 94 a commémoré le bicentenaire de la mort de Lavoisier, notamment, à travers l'exposition "Il y a 200 ans Lavoisier".



Les stands : lieux privilégiés de rencontres entre jeunes et industriels.



Lors de la table ronde «Les sociétés savantes européennes et les jeunes», P. Fillet (délégué général du Comité des Applications de l'Académie des Sciences) a déclaré :

“L'Europe est en train de se restructurer pour éviter le chacun pour soi. Je ne voudrais pas que l'Europe qui se construit se fasse sans la participation de nos sociétés savantes. Elles rassemblent les ressources de compétences...

La communauté scientifique est fragmentée et les scientifiques considèrent qu'ils font de la science et que le monde politique ne les concerne pas. Qui peut fédérer cette fragmentation scientifique ? Les associations. Des liens se tissent entre les associations européennes. Il faut que le SFC y participe”.

L'espace “Exposants” a été inauguré par le professeur H. Curien, ancien ministre de la Recherche :

“Le chimiste moderne est un architecte moléculaire. Il s'agit de former des chimistes qui soient de bons architectes et de bons géomètres à l'échelle moléculaire...”.

Si les innovateurs devenaient systématiquement supeuts, on n'aurait pas fait un grand pas dans la civilisation. Un ingénieur doit rassurer la société et, si possible, la convaincre”.

## Fondation de la Maison de la Chimie

### Pierre Potier, élu Président

Le président Georges Roques ayant souhaité être déchargé de ses fonctions à la Fondation de la Maison de la Chimie, le vice-président Pierre Potier a été élu président à compter du 1er janvier 1995.

Pierre Potier est membre de l'Institut, membre de l'Académie Nationale de Pharmacie. Actuellement, il est directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (Gif-sur-Yvette) et directeur général de la Recherche et de la Technologie au ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Ses travaux concernent principalement la chimie des substances naturelles et la chimie thérapeutique.

# SFC 94, Journée "Jeunes" :

## L'avenir de la chimie et l'emploi des jeunes

Miren Helou

Deux réunions spécialement destinées aux jeunes chimistes ont traité des principaux sujets de préoccupation actuels :  
 – l'avenir de la chimie en France, en Europe, dans le monde,  
 – et l'emploi des jeunes.  
 Près de 1 000 jeunes ont participé à ces débats.

*“La chimie est mondiale... La chimie est dans tout (santé, photographie, électronique...)... L'industrie chimique est majeure et responsable... Pour l'avenir, les besoins sont considérables...”* tels sont les principaux messages lors du colloque “L'avenir de la chimie en France, en Europe, dans le monde”, dont les intervenants étaient les suivants : R. Darms (Président de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes), A.F. Fischli (Roche SA-IUPAC), M. L'Eplattenier (Ciba Geigy), P. Mangin (BP Chemicals), R. Maury

(Association pour le Développement Économique de la région Lyonnaise, Mme D. Olivier (CNRS), F. Tailly (Elf Atochem), P. Tripard (SCI), D. Wagnière (Société Chimique Suisse) ; G. Wolf (BASF).

### Qu'en déduire ?

- Le chimiste doit être international, c'est-à-dire être mobile, parler plusieurs langues, être pluriculturel.
- Le chimiste doit communiquer avec d'autres disciplines :

*“la chimie ne pourra plus faire cavalier seul. Elle devra accompagner d'autres disciplines : chimie + biologie + science des matériaux + économie”* (D. Wagnière, Société Chimique Suisse).

*“la chimie en tant que discipline isolée a atteint une certaine maturité. Il est important que le chimiste s'ouvre à d'autres disciplines que la chimie mais à condition d'être un bon chimiste de base”* (M. L'Eplattenier, Ciba Geigy).



Photo 2 - R. Darms (FECS) : «Il est important d'améliorer l'enseignement de la chimie au lycée. Surtout de l'enseigner de manière plus simple».

- Le chimiste doit être à l'écoute de la société

*Car “l'industrie chimique fait partie de la société et ses projets doivent être en harmonie avec les besoins de celle-ci”.* (M. L'Eplattenier).

Les besoins sont énormes, surtout dans les pays en développement : *“Pensez à la santé, aux problèmes de la faim ... la chimie a là un rôle très très important à jouer”* (M. L'Eplattenier).

P. Mangin (BP Chemicals) abonde dans ce sens car *“quelles que soient les prévisions, les ressources disponibles ne peuvent en aucun cas satisfaire les besoins de la croissance mondiale”.*

Mais, précise-t-il, l'avenir de cette chimie se présente de manière “duale” :  
 – *“la chimie classique (gros tonnages...) là où les coûts de productions sont faibles,*  
 – *la chimie sophistiquée ou à valeur ajoutée (les pays développés). Il faut que l'Europe garde cette haute compétitivité (le savoir).*

*C'est ce qui lui permettra d'avoir un bel avenir au service du monde».*

Mais, observent en chœur les indus-



Photo 1 - Colloque «L'avenir de la chimie en France, en Europe, dans le monde» présidé par J.-B. Donnet (ancien président de la Société Française de Chimie).

triels «la recherche coûte de plus en plus cher» (M. L'Eplattenier) et «souffre d'une bureaucratie tatillonne» (G. Wolf-BASF).

Quant à la recherche publique, elle s'est organisée autour de «quatre axes : les matériaux (ce qui exige de savoir communiquer avec les physiciens) ; la chimie du vivant (interface obligatoire avec la biologie) ; la chimie pour l'environnement (interfaces plus généraux) ; chimie et société» (Mme D. Olivier - CNRS).

Une ombre au tableau «un point sur lequel la chimie a été mauvaise : son image ! » (P. Tripard - SCI).

## La chimie et l'emploi des jeunes

Ce fut le thème d'un colloque présidé par P. Dominjon (président du Comité économique et social Rhône-Alpes, ancien PdG de Chimio-technic). Dans la suite logique du colloque précédent, il a répondu aux attentes des jeunes venus en nombre à ces manifestations.

Quatre thèmes ont été plus particulièrement soumis à discussion : la diversité de la chimie et de ses métiers ; l'emploi et les compétences requises ou souhaitées ; la formation continue et la gestion de carrière ; la recherche d'emploi.

Les intervenants de ce colloque étaient les suivants : M. Gadrey (Rhône-Poulenc) ; J. Gelas (ENSC de



Photo 4 - M. Dominjon : «La chimie européenne exerce un leadership mondial. Elle est tout à fait maîtresse de son destin».



Photo 3 - Les jeunes se posent beaucoup de questions : Quelle sera la place des femmes dans la chimie ? Comment l'industrie recrute-t-elle les chimistes ? A quoi sert la recherche ? Comment y entrer ? Pourquoi les coûts de la R & D ont-ils doublé ? Faut-il être docteur ? Les pays d'Asie ? Les pays de l'Est ? ...

Clermont-Ferrand - Fédération Gay-Lussac) ; B. Lacroix (Uptra) ; D. Olivier (CNRS) ; J.F. Pilliard (Ciba Geigy) ; M. Thiers (vice-président du Conseil général du Rhône) ; J.-L. Tonc (Du Pont de Nemours) ; B. Vincent (président de la Chambre de Commerce et d'Industrie de Lyon).

## Diversité ou modernité de la chimie

Au travers de sa diversité, la chimie est délibérément «moderne» : elle propose des emplois «modernes», elle vend de moins en moins de biens et de plus en plus de services.

«Si vous entrez dans une grande entreprise, les mots que vous entendrez le plus souvent : international, restructuration, communication, qualités humaines, contre-pouvoir syndical, client, très peu ingénieur chimiste, recherche, mais beaucoup innovation». C'est M. Gadrey (directeur des relations sociales de Rhône-Poulenc) qui caractérise ainsi le contexte dans lequel vont baigner les prochains chimistes. Finies les illusions, «la compétence technique n'a plus d'importance ; elle existe ; vous êtes tous identiques, la différence se fera au niveau des mots listés précédemment».

Bref, étudiants, vous pouvez tous devenir d'excellents chimistes, mais ça ne sera pas suffisant !

## Quelles compétences, pour quels emplois ?

«Au-delà de vos diplômes, on tiendra compte de ce que vous aurez fait à côté : expérience dans la vie associative [...]» (J.F. Pilliard, directeur des ressources humaines de Ciba Geigy).

L'entreprise attend des candidats :

- Adaptation et flexibilité.
- Compétences techniques.
- Aptitude à communiquer.
- Connaissance de plusieurs langues (minimum anglais + allemand et/ou espagnol).
- La passion.
- Double compétence, notamment en gestion.

Dans la recherche publique, «il faut être docteur, avoir fait preuve d'innovation et avoir publié» (Danielle Olivier - CNRS). La mobilité géographique est aussi une exigence mais surtout «la mobilité intellectuelle». La recherche publique recrute aussi en fonction «des capacités intrinsèques de l'individu».



Photo 5 - M. Gadrey (Rhône-Poulenc) : «Si vous faites un doctorat, c'est que vous avez déjà choisi un domaine de passion. Vous serez alors accueilli à bras ouverts dans la recherche».



Photo 6 - J.-F. Pilliard (Ciba Geigy) : «Les compétences techniques constituent le minimum requis. Il faut comprendre les affaires sous leurs aspects marketing et financier».

### Formation continue

Le débat de fond a porté ici sur : faut-il entrer dans la vie active à la fin de ses études de chimie ou vaut-il mieux cumuler des formations complémentaires ?

Les deux thèses se sont opposées. Les participants de l'une estimant qu'il vaut mieux faire un maximum d'études (doctorat...) pour être mieux armé pour gérer sa carrière. Les autres estimant que la vie professionnelle est la meilleure des formations. Ainsi, M. Gadrey invite les jeunes à entrer le plus vite possible dans l'entreprise. La vie professionnelle permettant «un étalonnage permanent».

Si le doctorat ne s'avère pas indispensable, voire même, souhaité pour entrer dans de meilleures conditions dans la vie active (en production, marketing, technico-commercial...), il est par contre un passage obligé pour tous ceux qui se destinent à la recherche.

### Comment rechercher un emploi ?

En gros, tous les coups sont permis ; il ne faut négliger aucun moyen : «tous les moyens sont bons pour faire tilt. Je ne crois plus tellement au CV figure imposée. Il faut nous provoquer !» (M. Gadrey-RP)

- «Il y a des emplois cachés. Au delà de la recherche traditionnelle, il faut faire du porte à porte. Soyez très pragmatiques. Ne négligez pas l'intérim, les CDD.... Ne vous cramponnez pas à votre diplôme...»

(J.F. Pilliard-Ciba Geigy).

- «Au niveau de l'emploi, il ne faut pas rester franco-français. L'industrie va recruter en fonction de ses besoins. A vous d'y répondre avec un projet relativement précis. Si vous défendez votre projet, vous aurez plus de chance de répondre à un besoin de l'entreprise» (J.-L. Tronc - Du Pont de Nemours)

Les écoles de chimie sont tout à fait conscientes que l'emploi est la préoccupation essentielle des étudiants d'aujourd'hui. C'est pourquoi, nous explique J. Gelas (Fédération Gay-Lussac), «elles essaient d'être en adéquation avec ce que veut la profession. Elles ont toutes des services emplois/carières». La question qu'elles se posent est : est-ce que les candidatures spontanées valent la peine ?

Rhône-Poulenc recevait 10 000 candidatures spontanées par an ces dernières années (une baisse sensible de ces candidatures a été enregistrée au cours des six derniers mois...). Elles sont gérées par filière (finances, marketing, relations sociales...), c'est pourquoi insiste M. Gadrey (Rhône-



Photo 7 - J. Gelas (Président de la Fédération Gay-Lussac) : «la Fédération Gay Lussac présente l'originalité d'être à l'écoute de l'industrie. Ce que nous plaidons de notre côté, c'est que c'est une chance pour une PME/PMI d'embaucher des jeunes formés à la recherche».

Poulenc) «battez vous pour avoir un entretien ! c'est la barrière à franchir. L'entretien est la meilleure chance de vous faire valoir».

Le CNRS n'affiche que 30 % des postes à pourvoir. La candidature spontanée s'avère donc justifiée. Mais, attention ! nous dit Mme Olivier, «le CV et la thèse ont extrêmement d'importance».

La conclusion de P. Dominjon : «ne soyez pas seulement chercheurs d'emploi, mais offreurs de service, alors vous serez trouveurs d'emploi».



Photo 8 - D. Olivier (CNRS) : «ne négligez pas la recherche d'emploi dans la recherche publique. Le CNRS va centrer ses moyens dans ses pôles d'excellence».



**Adhésion**

# Demande d'adhésion à la SFC

Formulaire à renvoyer à

Société Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,  
Tel. (33-1) 43 25 20 78,  
Fax. (33-1) 43 25 87 63,

Nom \_\_\_\_\_ Prénom \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

Code postal \_\_\_\_\_ Ville \_\_\_\_\_

Merci de me faire parvenir un bulletin d'adhésion à la Société Française de Chimie.

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_

Signature



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

## CNRS Formation

au service de l'Entreprise

*du 17 au 19 mai 1995 à PARIS (75)*

**Microscopie analytique**

*du 13 au 15 juin 1995 à MARSEILLE (13)*

**Décontamination radioactive au laboratoire**

*du 19 au 23 juin 1995 à ORSAY (91)*

**Spectrométrie de masse en chimie et biologie**

*stage à la carte à CLERMONT-FERRAND (63)*

**Les risques chimiques en laboratoire. Initiation**

*Catalogue, programme et inscriptions :*

**CNRS Formation**

1 place Aristide Briand- 92195 MEUDON Cedex - FRANCE

Téléphone : (33-1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33-1) 45 07 59 00

# Activités de la Société Française de Chimie

## DIVISION Chimie organique

### JOURNÉES DE CHIMIE ORGANIQUE

Palaiseau, 12-15 septembre 1995

Ces Journées se tiendront à l'École polytechnique.

Le programme comprendra dix conférences, des communications orales et par affiches.

Liste des conférenciers invités :

Sir D. Barton, College Station, États-Unis ; P. Boger (La Jolla, États-Unis) ; A. Commençon (R-P Rorer, Vitry) ; H. J. Cristau (Montpellier) ; A. Fürstner (Mülheim, Allemagne) ; J. Goré (Lyon) ; P. Knochel (Marburg, Allemagne) ; R. A. Lerner (La Jolla, États-Unis) ; P. Metzner (Caen) ; L. E. Overman (Irvine, États-Unis).

Comité d'organisation :

J.-P. Genêt, M. Pereyre, M. Savignac, C. Greck, E. Fouquet, G. Aranda.

Renseignements :

Mme C. Greck, tél. : (1) 44.27.67.42. Fax : (1) 44.07.10.62.

M. E. Fouquet, tél. : (1) 56.84.64.41. Fax : 56.84.69.94.

Un contrôle très strict sera effectué à l'École polytechnique. Le port du badge sera obligatoire. En conséquence, il est impératif de s'inscrire à l'avance.

### Journée Pasteur : mercredi 13 septembre 1995

Sous le patronage de la Société Française de Biochimie et Biologie Moléculaire, de la Société de Cristallographie et Minéralogie et de la Société Française de Chimie.

Liste des conférenciers invités :

A. Collet (ENS Lyon) ; E. N. Jacobsen (Harvard, États-Unis) ; J. Jacques (Paris) ; M. Lahav (Rehovot, Israël) ; P. Ribereau-Gayon (Bordeaux II) ; D. Thibaut (R-P Rorer, Vitry).

### Communications par affiches

Adresser, avec l'inscription, un résumé dactylographié d'une page format A4, prête à être reprographiée (titre de la communication ; noms, adresse des auteurs, celui du représentant étant souligné ; texte avec schémas, références...).

Date limite d'envoi : 30 avril 1995.

### Communications orales

Une trentaine de communications orales en français seront sélectionnées parmi les résumés des communications par affiches. L'exposé durera 10 minutes, la discussion aura lieu devant l'affiche. L'acceptation des affiches sera communiquée dans la deuxième quinzaine de mai.

- Renseignements : JCO 95, Congrès Scientifiques Services, Mme C. Iannarelli, 2, rue des Villarmins, BP 124, 92210 Saint-Cloud. Tél. : (1) 47.71.90.04. Fax : (1) 47.71.90.05. Date limite d'inscriptions : 30 juin 1995.

### CONFÉRENCES MERCK-SFC 1995

Ryoji Noyori (Nagoya University, Japon)

Comme l'année dernière et grâce au soutien financier de la société Merck Schuchardt France, les 3e Conférences Merck-SFC seront présentées par le professeur R. Noyori, du 17 au 22 mars 1995, selon le programme suivant :

Conférence 1 : *Asymmetric Hydrogenation of Olefins*. Vendredi 17 mars à 10 h 30 : université de Rennes I, amphithéâtre Louis Antoine (campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex).

Conférence 2 : *Recent Advances in Asymmetric Catalysis*. Lundi 20 mars à 15 h 30 : université Claude Bernard, Lyon, amphithéâtre de la délégation Rhône-Alpes du

CNRS (2 avenue Albert Einstein, 69622 Villeurbanne).

Conférence 3 : *Asymmetric Hydrogenation : Science and Opportunities*. Mardi 21 mars à 16 h 30 : Journée de la division Chimie organique de la SFC, ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (5, rue Descartes, 75005 Paris).

Conférence 4 : *Asymmetric Terpene Synthesis*. Mercredi 22 mars à 15 h : université de Rouen, Faculté des sciences, amphithéâtre Laplace (place Eugène Blondel, 76821 Mont-Saint-Aignan).

Renseignements : Christine Greck.

Tél. : (1) 44.27.67.42. Fax : (1) 44.07.10.62.

### BUREAU DE LA DIVISION

Le 2 décembre dernier, le bureau de la division a été renouvelé :

Président : Jean-Pierre Genêt.

Vice-président : Michel Pereyre (Bordeaux I).

Secrétaires : Eric Fouquet (Bordeaux I), Christine Greck (ENSCP).

Trésorier : Monique Savignac (ENSCP).

- Renseignements : Jean-Pierre Genêt, ENSCP, Laboratoire de synthèse organique, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 43.26.99.58. Fax : (1) 44.07.10.62.

## DIVISION Enseignement de la chimie

### 12e JIREC : CHIMIE A TOUS LES ÉTAGES

Strasbourg, 31 mai-2 juin 1995

Les 12e Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie se tiendront dans l'atrium de l'université Louis Pasteur à Strasbourg.

- Trois conférences et un débat sont prévus.

Conférenciers invités :

Prof. P.W. Atkins, université d'Oxford : *Chemistry : the great ideas*.

Prof. R. Brouillard, ULP Strasbourg : *Poly-*

*phénols : chimie du vin et santé.*

Dr H.J. Callot, CNRS, Strasbourg : *Porphy-  
rines : chimie et géochimie ; du labo de  
recherche à la salle de TP.*

Animateurs pressentis pour le débat : Prof.  
A. Krief et Prof. J.-M. Lehn.

• Trois ateliers seront organisés sur les  
thèmes :

A. Incidence des nouveaux programmes de  
chimie du secondaire sur l'enseignement de la  
chimie en Deug.

B. Interaction chimie-biochimie-biologie.

C. Chimie : apprentissage d'une discipline  
ou culture scientifique ?

#### Appel aux communications

Les organisateurs souhaitent recevoir des  
propositions de communications orales (les  
communications seront sélectionnées par le  
comité local de lecture sur la base d'un résumé  
qui devra parvenir avant le 15 mars 1995) et de  
communications par affiche tous azimuts.

- Renseignements : Michèle Kirch, Institut Le  
Bel, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg.  
Tél. : 88.41.61.10. Fax : 88.60.75.50.

## DIVISION Chimie analytique

### PRIX DE LA DIVISION

Le prix de la division Chimie analytique de  
la Société Française de Chimie, d'un montant  
de 10 000 francs, est ouvert à tous les  
chimistes membres de la SFC à jour de leur  
cotisation 1995. Le lauréat est choisi pour :

- la qualité de ses travaux en chimie analy-  
tique,
- l'ampleur des applications instrumentales  
ou industrielles,
- les retombées potentielles.

Les dossiers de candidature doivent  
contenir :

- une courte description de la carrière du  
candidat (nom, prénom, diplômes, distinc-  
tions, etc),
- un tiré à part des 2 contributions scienti-  
fiques jugées comme les plus représentatives,
- les indications d'activité d'intérêt collectif  
en vue de promouvoir la chimie analytique :  
formation, organisation de colloques, sémi-  
naires ou journées d'étude, participation active  
à des associations scientifiques, etc.

Date limite de candidature : 30 juin 1995.

Les dossiers de candidature doivent être  
envoyés à Didier Devilliers, Université Pierre

et Marie Curie, Laboratoire d'électrochimie, 4  
place Jussieu 75252 Paris.

Le prix de la division Chimie analytique  
sera officiellement remis au cours d'une céré-  
monie qui se déroulera pendant le Congrès  
Interchimie (décembre 1995).

### LETTRE OUVERTE AUX CONSTRUCTEURS D'APPAREILS D'ANALYSES

Paris, le 12 décembre 1994

Messieurs les constructeurs,

Les progrès en chimie analytique ont  
principalement pour origine les dévelop-  
pements de l'instrumentation et les décou-  
vertes de la recherche théorique. La division  
Chimie analytique de la SFC soutient et  
encourage depuis toujours la recherche  
fondamentale. Ce n'est que très récemment  
qu'elle a mis l'accent sur l'aspect instru-  
mental. Elle a organisé, avec des construc-  
teurs, en 1994, un colloque scientifique sur  
la microscopie à champ proche. Le succès  
de cette manifestation a démontré l'intérêt  
d'une collaboration étroite entre les cher-  
cheurs, les utilisateurs et les constructeurs.  
Les recherches technologiques des  
constructeurs sont apparues comme essen-  
tielles aux progrès de la science analytique.  
Les responsables de la division Chimie  
analytique souhaitent donc étendre cette  
expérience et sont prêts à soutenir toutes les  
initiatives permettant un rapprochement et  
un franc dialogue entre les différents acteurs :  
chercheurs, utilisateurs et constructeurs.

Dans cet esprit, la division Chimie analy-  
tique apprécie le rapprochement entre les  
grandes expositions de matériel d'analyse et  
les congrès scientifiques de qualité. Elle  
encouragera toutes les manifestations asso-  
ciant ces deux aspects. Par exemple, la  
prochaine de ces manifestations est l'organi-  
sation du congrès SAS (Symposium of Analy-  
tical Sciences) qui se déroulera dans le cadre  
du Salon du Laboratoire à Paris, du 28 au 31  
mars 1995. La division Chimie analytique a eu  
le plaisir d'accorder son parrainage à SAS  
pour encourager ses adhérents à participer,  
soit comme acteurs, soit comme auditeurs,  
soit comme visiteurs à cette manifestation.

Elle fera de même avec toutes les mani-  
festations analogues. Et c'est dans cet esprit,  
Messieurs les constructeurs, que j'espère  
vous rencontrer bientôt pour le lancement de  
nouvelles manifestations.

Jacques Goupy  
Président de la division Chimie analytique

## DIVISION Chimie de coordination

### PRIX DE LA DIVISION

Le prix de la division Chimie de coordina-  
tion de la Société Française de Chimie, d'un  
montant de 10 000 F, est attribué à des scienti-  
fiques de nationalité française ayant publié,  
dans l'année ou au cours des cinq années  
précédentes, les contributions scientifiques  
les plus méritoires. Une année sur deux, les  
candidats devront être âgés de moins de 37  
ans. L'appel d'offre pour 1995 concerne des  
scientifiques qui auront moins de 37 ans au 31  
décembre 1995.

Pour assurer une sélection sur la base la plus  
large possible, les propositions de candidatures  
ainsi que les candidatures spontanées seront  
les bienvenues. Elles devront comporter :

- une description courte de la carrière du  
candidat (date de naissance, études, diplôme,  
distinctions),
- un bref résumé des recherches effectuées,
- une liste des titres, auteurs et références des  
travaux publiés,
- un tiré à part des cinq publications jugées les  
plus importantes.

Les propositions et documents seront à  
adresser, au plus tard le 15 mars 1995, au  
professeur Roger Guillard, Faculté des  
sciences, 6, bd Gabriel, 21100 Dijon.

- Renseignements : Pierre Braunstein, ULP,  
Laboratoire de chimie de coordination,  
4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex.  
Tél. : 88.41.60.30. Fax : 88.41.60.30.

## SECTION Provence - Alpes - Côtes d'Azur

### JOURNÉE DE LA CHIMIE

Marseille, 7 avril 1995

Cette Journée de la section PACA aura lieu  
à la faculté de pharmacie. Les conférenciers  
suivants sont prévus :

- Prof. J.-P. Pete (université de Reims) :  
*Recherche de réactions de photocycloaddition  
[2 + 2] asymétriques.*
- Prof. J. Simon (ESPCI, Paris) : *Ingénierie  
supramoléculaire.*

### Bourses postdoctorales de l'INRS (appel d'offres du Canada)

L'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) du Canada met en concours, pour 1995-1996, des bourses postdoctorales. Pour soumettre sa candidature, il faut obtenir l'accord motivé du professeur qui accueillera le candidat, à choisir, en particulier, parmi les directeurs de centre suivants :

- Jean-Pierre Villeneuve, INRS-Eau, carrefour Molson, 2800 rue Einstein, suite 105, Sainte-Foy, Québec, Canada G1V 4C7. Tél. : +1 (418) 654-2592. Fax : +1 654-2600.
- Andrée G. Roberge (par intérim), INRS-Santé, 245, bd Hymus, Pointe-Claire, Québec, Canada H9R 1G6. Tél. : +1 (514) 630-8810. Fax : +1 (514) 630-8850.
- Jean Benoît, INRS-Énergie et Matériaux, 1650, montée Ste-Julie, CP 1020, Varennes, Québec, Canada J3X 1S2. Tél. : +1 (514) 449-8105. Fax : +1 (514) 449-8102.
- Aïcha Achab, INRS-Géoresources, 2700, rue Einstein, CP 7500, Sainte-Foy, Québec, Canada G1V 4C7. Tél. : +1 (418) 654-2603. Fax : +1 (418) 654-2615.

L'inscription sur formulaire INRS doit parvenir, avant le 31 mars 1995, à R.-P. Fournier, INRS, Service des études avancées et de la recherche, 2600, bd Laurier, tour de la Cité, bureau 640, case postale, 7500, Sainte-Foy, Québec, Canada G1V 4C7. Tél. : +1 (418) 654.2517. Fax : +1 (418) 654.3858.

- Renseignements : J.-P. Bachelet, CNRS, Département Sciences chimiques. Tél. : (1) 44.96.40.89. Fax : (1) 44.96.50.10.

- Un ingénieur d'Elf Atochem : *Les contraintes réglementaires en milieu industriel.*
- Dr A. Tenaglia, URA 1411, université d'Aix-Marseille III, Saint-Jérôme : *Cyclisation de matrices chirales dérivées de sucres.*

Au programme, également au cours de cette réunion, des communications orales et des communications par affiches.

- Renseignements : R. Guglielmetti, Faculté des sciences de Luminy, Groupe de chimie organique et bio-organique, case 901, 163, avenue de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9. Tél. : 91.26.90.00. Fax : 91.26.91.45.

## GRUPE Electrochimie

### PRIX 1995

Le Groupe Electrochimie de la SFC attribuera en 1995 un prix d'un montant de 8000 francs à un jeune candidat (moins de 40 ans), appartenant au milieu universitaire ou industriel, et qui se sera signalé par un travail original dans le domaine de l'électrochimie. Le prix sera remis à l'occasion des Journées d'Electrochimie 95, à Strasbourg, fin mai 1995.

Les dossiers de candidature, comprenant un curriculum vitae, un bref résumé des travaux et les tirés à part des deux articles, brevets ou rapports les plus représentatifs, devront parvenir avant le 30 avril 1995 à Didier Devilliers.

- Renseignements : Didier Devilliers, Université Paris VI, Laboratoire d'électrochimie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.36.77. Fax : (1) 44.27.38.34.

### UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR (STRASBOURG)

Un poste de professeur en chimie du solide sera vacant à la rentrée universitaire de 1995 à l'UFR de chimie.

Le candidat devra participer aux enseignements de chimie dans le cadre de l'UFR comme dans celui du magistère Matériaux à propriétés électroniques.

Les recherches seront effectuées dans le Groupe des Matériaux Inorganiques de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Ce groupe travaille sur les matériaux magnétiques à dimensionalité restreinte, l'ingénierie de composés hybrides ainsi que les nanoparticules et les particules composites pour les propriétés optiques et/ou magnétiques.

- Contact : Marc Drillon, IPCMS-GMI, 23, rue de Loess, BP 20/CR, 67037 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.10.71.31. Fax : 88.10.72.47.

## Union Européenne

### GRAND PRIX CHIMIQUE EUROPÉEN 1995

L'année 1995 sera l'année de la 3<sup>e</sup> édition du Grand Prix Chimique Européen. Ce concours est réservé aux jeunes en formation dans les métiers de la chimie (niveau III/IV). Il a lieu tous les deux ans. Le premier concours s'est déroulé en 1991 à Stuttgart en Allemagne et, le second, en 1993 à Strasbourg.

Cette année, il se déroulera au Danemark, au début du mois de septembre 1995, à Aabenraa. Les dix pays qui ont participé en 1993 (Allemagne, Danemark, Hongrie, France, Grèce, Lituanie, Pays-Bas, République tchèque, Slovaquie, Slovénie) seront à nouveau présents. D'autres pays tels que la Belgique, la Finlande et la Russie ont également pris contact avec le comité international d'organisation pour étudier leur participation.

Comme les deux premières fois, chaque pays organisera une sélection nationale qui permettra de déterminer les représentants des différents pays pour le concours lui-même. En France, cette sélection sera proposée aux élèves des sections STL CL (anciennes terminales F6) et sera réalisée de façon décentralisée dans les différents lycées technologiques présentant des candidats.

La particularité de ce concours est justement de réaliser des épreuves sans préparation particulière, ce qui permet de mieux comparer les systèmes de formation au niveau européen.

- Renseignements : Comité français d'organisation du Grand Prix Chimique, lycée Jean Rostand, Alfred Mathis, 18, bd de la Victoire, 67084 Strasbourg Cedex.

### SFC 94 : RÉSUMÉS DES CONFÉRENCES

Le recueil des résumés des conférences plénières, des conférences, des communications orales et par affiches des huit sessions de SFC 94, le Congrès national de la Société Française de Chimie, tenu à Villeurbanne les 26-30 septembre 1994, est disponible. Prix : 200 FTTC.

- SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : (1) 43.25.20.78. Fax : (1) 43.25.87.63.

# Manifestations

## EUROPE ET GÉNIE DES PROCÉDÉS

NANCY  
17 mars 1995

La manifestation comportera trois conférences de synthèse présentées par MM. J. Puéchal (Elf Atochem), M. Pilavachi (Commission des Communautés européennes) et le professeur H. Hofman (président de la Fédération européenne du Génie Chimique), ainsi que trois ateliers de travail. Elle a pour but de réfléchir au positionnement, à l'impact et à l'évolution du génie des procédés dans les industries chimiques et de procédés, les systèmes de formation universitaire et les grands programmes européens de recherche.

- Renseignements : L. Perrin, ENSIC, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy Cedex. Tél. : 83.17.50.96. Fax : 83.35.08.11. C. Gourdon, ENSIGC. Tél. : 62.25.23.63. Fax : 62.25.23.18.

## SALON DE LA MAINTENANCE

ANGERS  
21-23 mars 1995

Seipra est le salon de l'électronique industrielle, de la productique, de la robotique, de l'automatisation et de la mesure. A l'occasion de ce salon, la conférence *Quelle place pour la maintenance dans la certification des entreprises ?* est prévue le 22 mars à 14 h.

- Renseignements : Angers Parc Expo, 49044 Angers Cedex. Tél. : 41.93.40.40.

## LA CHIMIE EN EUROPE

LYON  
23-24 mars 1995

L'ESCIL et CPE Lyon organisent, avec le concours de la Commission des Communautés européennes, un congrès sur l'enseignement de la chimie au niveau universitaire en Europe. Son thème : la chimie en Europe, bilan et perspectives.

- Renseignements : École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, 43, bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 72.43.15.25. Fax : 78.93.13.96.

## 3rd SYMPOSIUM ON ANALYTICAL SCIENCES

PARIS  
28-31 mars 1995

Le 3e SAS se tiendra au Parc des expositions (porte de Versailles) dans le cadre du Salon du laboratoire. Les membres de la SFC, à jour de leur cotisation, bénéficient d'une importante réduction sur les droits d'inscription.

- Renseignements : SAS, 7, rue d'Argout, 75002 Paris. Fax : (1) 40.41.92.41.

## LES RÉSEAUX DE NEURONES

PARIS  
29 mars 1995

Organisé par le groupe Informatique et procédé, groupe issu du Groupe Français de Génie des Procédés et de la Société de Chimie Industrielle, ce colloque est consacré à la modélisation, à la conduite et au diagnostic de procédés industriels à l'aide des réseaux de neurones. Il se tiendra à la Maison de la Chimie.

- Renseignements : Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 45.55.69.46. Fax : (1) 45.55.40.33.

## SOLS POLLUÉS ET PRÉVENTION DES RISQUES

LYON  
29 mars 1995

L'Association Patronale Antipollution Rhône-Alpes (Apora) organise une journée technique sur les sols pollués et sur la prévention et la couverture des risques environnement (contexte réglementaire, guides de

méthodologie, prévention et analyse des risques, aspect économique).

- Renseignements : Apora, la cité des entreprises, 60 avenue Jean Mermoz, 69373 Lyon Cedex 03. Tél. : 78.77.07.40. Fax : 78.77.07.29.

## CAPTEURS POUR L'ENVIRONNEMENT

GRENOBLE  
29-31 mars 1995

Cette manifestation est le troisième colloque européen de la SEE.

- Renseignements : M. P. Brissoneau, LEG-Ensiég, domaine universitaire, BP 46, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex. Tél. : 76.82.62.99.

## Chaire de chimie organique (Mulhouse) : Succession du professeur Rohmer

Madame, Monsieur,  
Notre collègue Michel Rohmer, spécialiste de chimie bioorganique, nous a quittés à la date du 1er septembre 1994 pour poursuivre sa carrière à Strasbourg. Sa chaire sera déclarée vacante au cours de l'année universitaire 1994-95. Michel Rohmer dirigeait jusqu'ici une équipe d'une dizaine de chercheurs et assumait la responsabilité de l'Ura 135 «Synthèse organique et chimie microbienne» (équipes Le Drian, Rohmer, Streith).

Nous souhaitons que le successeur de M. Rohmer ait un profil d'organicien de synthèse (méthodologies de synthèse ; applications à la synthèse de substances bioactives) et/ou de chimie bioorganique (biotransformations ; chimie enzymatique). Une ouverture vers l'industrie chimique est souhaitée, particulièrement dans le domaine de la recherche pharmaceutique, de la biotechnologie, et dans celui des produits phytosanitaires.

Les candidats intéressés sont priés d'envoyer un dossier succinct au directeur de l'ENSCMu en vue d'une première prise de contact.

**J.-P. Fouassier**  
directeur de l'ENSCMu

**J. Streith**  
responsable enseignements de chimie organique 2e et 3e cycles

- École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. Tél. : 89.42.70.20. Fax : 89.59.98.59.

## CHIMIE FINE. DES PERCÉES TECHNOLOGIQUES

PARIS  
30 mars 1995

Ce colloque est organisé par le Conseil National des Ingénieurs et des Scientifiques de France, en association avec le Groupe Français de Génie des Procédés (GFGP), la Société de Chimie Industrielle (SCI), la Société Française de Chimie (SFC), le Syndicat de l'Industrie de la Chimie Organique de Synthèse et de la Biochimie (Sicos), *Informations Chimie*, et l'Association Interchimie. Il se tiendra à la Maison de la Chimie (inscription à tarif préférentiel pour les membres de la SFC). L'objectif est de faire le point sur des développements récents et prospectifs en énergétique des procédés (fluide unique, induction électrique, sonochimie), sécurité de mise en œuvre des produits de haute réactivité, techniques séparatives performantes (pervaporation, chromatographie en lit mobile simulé) et en biotechnologies appliquées à la chimie fine.

- Renseignements : Geneviève Thévenot, CNISF, 7 rue Lamennais, 75008 Paris.  
Tél. : (1) 44.13.66.75.  
Fax : (1) 42.89.82.50.

## SALON DES INVENTIONS

GENÈVE (Suisse)  
31 mars-9 avril 1995

Le 23e Salon international des inventions, des techniques et produits nouveaux de Genève constitue une plateforme idéale pour faire connaître, commercialiser, voire fabriquer les inventions inédites ou produits nouveaux à un niveau international.

- Renseignements : Salon des inventions, 8 rue du 31 décembre, CH-1207 Genève, Suisse.  
Tél. : +41 (22) 736 59 49.  
Fax : +41 (22) 786 00 96.

## 6th GLOBAL WARMING

SAN FRANCISCO  
(CA, États-Unis)

3-6 avril 1995

GW6 comprend une exposition et une conférence qui regroupe sept sessions :

- gestion des ressources énergétiques et naturelles ;
- coordination internationale ;
- réchauffement global et changement climatique ;
- politique et loi internationale ;
- effets sur la santé publique ;
- détection à distance ;
- État et le gouvernement local.

- Renseignements : Global Warming Int'l Center GWIC.  
Tél. : +1 (708) 910.1551.  
Inscriptions : GW6, Supcon, 7501 Lemond Rd, Woodridge, IL 60517-2661, États-Unis.  
Fax : +1 (708) 910.1561.

## KEMI 95

GÖTEBORG (Suède)  
3-6 avril 1995

Le 8e Salon international, avec conférences sur la chimie et ses technologies, est consacré aux produits chimiques, laboratoires et équipements, instruments et services spécialisés.

- Renseignements : NPLM International, 60, rue du Dessous-des Berges, 75013 Paris.  
Tél. : (1) 53.82.81.20.  
Fax : (1) 53.82.81.29.

## 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON MULTIPHASE FLOW

KYOTO (Japon)  
3-7 avril 1995

- Renseignements : A. Serizawa, Department of Nuclear Engineering, Kyoto University, Yoshida, Sakyo, Kyoto 606 01, Japon.

## INTERNATIONAL METALLOGRAPHY CONFERENCE

COLMAR  
10-12 mai 1995

Organisée par ASM International Europe et

International Metallographic Society, cette conférence abordera les nouvelles techniques et applications de la microscopie, l'analyse d'images, la fractographie, les développements des préparations métallographiques...

- Renseignements : ASM International Europe, 75, rue de l'Orme, B-1040 Bruxelles.  
Tél. : +32 (2) 736 52 11.  
Fax : +32 (2) 733 43 84.

## CARBOHYDRATE MIMICS

STRASBOURG  
15-18 mai 1995

Cette première Euroconférence sur la chimie et la biochimie d'analogues de glucides aura pour thèmes : la synthèse chimique, l'évaluation biologique, les aspects conformationnels des analogues de glucides, y compris les mono- et oligosaccharides, les cyclitols, nucléosides et nucléotides.

- Renseignements : Yves Chapleur, ECCM1, Université Henri Poincaré-Nancy I, BP 239, 54506 Vandœuvre.  
Tél. : 83.91.23.55. Fax : 83.91.24.79.

## PESTICIDE CHEMISTRY FOR SUSTAINABLE AGRICULTURE

BUDAPEST (Hongrie)  
15-18 mai 1995

Cette 5e Conférence européenne sur la chimie et l'environnement, consacrée aux perspectives pour le XXIe siècle, est organisée conjointement par le groupe de travail sur la chimie et l'environnement de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS) et la Société Chimique Hongroise.

- Renseignements : Conference Secretariat, Hungarian Chemical Society, H-1027 Budapest, Fö u. 68, Hongrie. Tél. : +36 (1) 201 6883.  
Fax : + 36 (1) 201 8056.

## SFT 95

POITIERS  
17-19 mai 1995

Le rendez-vous annuel des thermiciens sera consacré

principalement à la thermique de l'homme et de son proche environnement.

- Renseignements : François Penot, LET/ENSMA, BP 109, Chasseneuil du Poitou, 86960 Futuroscope Cedex. Fax : 49.49.81.01.

## INTERNATIONAL CONFERENCE ON CLIMATE CHANGE

WASHINGTON (DC, États-Unis)  
22-23 mai 1995

- Renseignements : Climate Change Conference, PO box 236, Frederick, MD 21701.  
Tél. : +1 (301) 695.3762.  
Fax : +1 (301) 695.0175.

## MEDITERRANEANCHEM

TARENTE (Italie)  
23-27 mai 1995

Cette conférence internationale sur la chimie et la mer Méditerranée est organisée par la Société Chimique Italienne et le Conseil National de la Recherche. Au programme : les cycles biogéochimiques ; la contamination de l'environnement ; la qualité des eaux côtières ; pétrole, mer et zones côtières ; plastiques et mer ; banques de données de l'environnement.  
Langue : anglais.

- Renseignements : Franco Dell'Erba, via Otranto 3, 74100 Taranto, Italie.  
Tél. : +39 (99) 453.20.47.  
Fax : + 39 (99) 452.56.73.

## GECOM-CONCOORD 1995

SAINT-JACUT-DE-LA-MER  
(Côte d'Armor)  
28 mai-1er juin 1995

La 3e édition de la réunion commune Gecom-Concoord est organisée par le Laboratoire de chimie des métaux de transition et synthèse organique, URA CNRS 415.

- Renseignements : H. Le Bozec, Laboratoire de chimie des complexes de métaux de transition et synthèse organique, Université de Rennes I, Beaulieu, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 99.28.62.81, 99.28.67.29. Fax : 99.28.16.46.

**9e JOURNÉES FRANCO-BELGES DE PHARMACOCHEMIE**

LILLE  
1er-2 juin 1995

Ce colloque annuel se tient alternativement dans le nord de la France et en Belgique, sur le thème de la conception à la réalisation en Pharmacochimie. Il est placé sous l'égide de l'Institut de Chimie Pharmaceutique de Lille II et est organisé avec le concours de l'Institut Gilkinet de l'université de Liège et de l'École de pharmacie de l'université catholique de Louvain. Au programme : utilisation d'un modèle d'origines naturelle et synthétique, utilisation des outils biochimique et informatique.

- Renseignements : Institut de Chimie Pharmaceutique, secrétariat des Journées, rue du professeur Laguesse, BP 83, 59006 Lille Cedex. Tél. : 20.96.40.40, poste 42 56 ou 42 19. Fax : 20.95.90.09.

**LOSS PREVENTION AND SAFETY PROMOTION IN THE PROCESS INDUSTRIES**

ANVERS (Belgique)  
6-9 juin 1995

Cette manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique était annoncée du 19 au 23 juin 1995. Les dates ont été avancées au 6-9 juin 1995.

- Renseignements : Ingenieurshuis vzw, Desguinlei 214, B-2018 Anwerpen, Belgique. Tél. : +32 (3) 216.09.96. Fax : +32 (3) 216.06.89.

**PREP'95**

WASHINGTON (DC, États-Unis)  
11-14 juin 1995

Le Symposium international regroupe une exposition et des ateliers sur la chromatographie préparative, l'échange ionique et les procédés d'adsorption/désorption. Il est présidé par Georges Guiochon.

- Renseignements : Prep'95, Mrs. Janet Cunningham, c/o Barr Enterprises, 10120 Kelly Road, box 279, Walkersville,

Maryland 21793, États-Unis.  
Tél. : +1 (301) 898.3772.  
Fax : +1 (301) 898.5596.

**PLASMA PROCESSES CIP'95**

ANTIBES  
11-14 juin 1995

Ce 10e Colloque international est organisé par la Société Française du Vide. Au programme : science et mécanismes, technologie des dépôts plasma, gravure plasma et nanolithographie, applications/composants/procédés, revêtements métallurgiques, polymères.

- Renseignements : Société Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris. Tél. : (1) 42.78.15.82. Fax : (1) 42.78.63.20.

**IDT 95 MARCHÉS ET INDUSTRIES DE L'INFORMATION**

PARIS  
13-15 juin 1995

Le 12e Congrès et l'exposition seront consacrés aux sources et technologies de l'information professionnelles. IDT est organisé par l'Association des Documentalistes et Bibliothécaires Spécialisées, l'Association Nationale de la Recherche Technique, le Groupement Français de l'Industrie de l'Information, et avec le concours du ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.

- Renseignements : ADBS. Tél. : (1) 43.72.25.25. Fax : (1) 42.72.36.62.

**ESIS 95 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE**

LYON  
13-16 juin 1995

Ce séminaire européen Comett est organisé par le Laboratoire des matériaux plastiques et biomatériaux (Lyon I) ; il est placé sous le patronage du Microspectrometry Applications Group, du Groupe Français des Polymères et de la Société

**Profil d'un poste de professeur à pourvoir en 32e section (Mulhouse)**

**Enseignement**

L'enseignement portera sur la chimie dans les domaines de la chimie minérale, du solide et des matériaux. Une expérience dans l'enseignement de la cristallographie et des méthodes d'étude des structures pourra être utile.

Cet enseignement s'exercera essentiellement en 2e et 3e cycle de l'université de Haute Alsace ainsi qu'à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse.

**Recherche**

Le futur professeur effectuera sa recherche au sein du Laboratoire de Matériaux Minéraux (URA 428) dont le thème de recherche principal est «Élaboration et caractérisation de solides cristallisés à porosité contrôlée en vue de leurs applications en séparation par adsorption, en échange de cations et en catalyse».

Une expérience en synthèse de solides minéraux et, plus particulièrement, en synthèse hydrothermale d'oxydes, de sulfures, phosphates, etc. sera bienvenue.

Les principales techniques de caractérisation et d'étude mises en œuvre au Laboratoire sont : RMN avec rotation à l'angle magique, diffraction des rayons X (poudres et monocristaux), analyses thermiques et chimiques, microscopie optique et électronique.

- Renseignements : Prof. J.-L. Guth, directeur de l'URA 428 ou Prof. J.-P. Fouassier, directeur de l'ENSCMu, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. Tél. : 89.42.70.20. Fax : 89.42.87.30

Française de Chimie.

Deux thèmes ont été retenus : la spectroscopie proche infrarouge et initiation à la chimométrie (13 et 14 juin), et la microscopie FTIR, Raman et FT Raman : instrumentation et application (15-16 juin).

- Renseignements : G. Lachenal, Laboratoire des matériaux plastiques et biomatériaux, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 72.43.12.11. Fax : 72.43.12.49.

**ENVITEC 95**

DÜSSELDORF (Allemagne)  
19-23 juin 1995

Ce salon international est celui des technologies de protection de l'environnement et de l'élimination des déchets.

- Renseignements : Promessa, 3 rue du Pont, 28700 Bleury. Tél. : 37.31.17.66. Fax : 37.31.17.64.

**OPTIMISATION ET PLAN D'EXPÉRIENCES**

PARIS  
27-28 juin 1995

Ce colloque se tiendra au CNAM. Un appel à communications est lancé. Les communications (en français et en anglais) porteront sur les thèmes :

- plans d'expériences et modélisation de procédés de laboratoire ou industriels en vue de leur optimisation,
- optimisation par les méthodes directes type simplex, dans les domaines d'applications de la chimie pharmaceutique, de la chimie fine, des cosmétiques, de la chimie des polymères, des caoutchoucs et plastiques, dans le domaine de l'analyse, en recherche-développement-formulation, en production et en contrôle-qualité.

Les résumés, en français ou en anglais (300 mots au maximum) doivent être envoyés en 2 exemplaires avant le 1er avril 1995.

- Renseignements : Mme C. Iannarelli, Congrès Scientifiques Services, 2, rue des Villarmains, BP 124, 92210 Saint-Cloud. Tél. : (1) 47.71.90.04. Fax : (1) 47.71.90.05.

### GLYCO 13

SEATTLE (WA, États-Unis)  
20-26 août 1995

Ce 13e Symposium sur les glycoconjugés regroupera 32 minisymposiums et des conférences plénières.

- Renseignements : Convention Services Northwest, 1809 7th avenue, suite 1414, Seattle, WA 98101, États-Unis. Tél. : +1 (206) 292.9198. Fax : +1 (206) 292.0559.

### 14e CONGRÈS INTERNATIONAL DE CYBERNÉTIQUE

NAMUR (Belgique)  
21-25 août 1995

Le Congrès est organisé en symposiums ayant chacun un thème particulier. Langues officielles : français et anglais.

- Renseignements : Association Internationale de Cybernétique, Palais des Expositions, avenue Sergent Vriethoff 2 B-5000 Namur, Belgique. Tél. : +32 (81) 73.52.09. Fax : +32 (81) 74.29.45.

### 3e SYMPOSIUM INTERNATIONAL DE CHIMIE BIOORGANIQUE

DAGOMYS (Russie)  
17-23 septembre 1995

Ce 3e symposium IUPAC couvrira les thèmes suivants : conception chimique de molécules bioactives, structure en tant que clé du mécanisme d'action, chimie bioorganique de la catalyse enzymatique : nouveaux aspects, mécanismes de reconnaissance biomoléculaire,

aspects chimiques de l'expression génétique...

- Renseignements : Victor V. Demin, Shemyakin, Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ul. Miklukho-Maklaya, 16/10, 117871 Moscow V-437, Russie. Tél. : +71 (95) 335-1511. Fax : +71 (95) 310-7007.

### INSATECHNOLOGIES

VILLEURBANNE  
19-21 septembre 1995

Le Salon des techniques appliquées à l'industrie se tiendra au Double Mixte à la Doua.

- Renseignements : SepelCom-Insa Technologies, BP 87, 69683 Chassieu Cedex. Tél. : 72.22.32.49. Fax : 72.22.32.18.

### 3e ECRICE

LUBLIN (Pologne)  
25-29 septembre 1995

Suite aux deux premières réunions de Montpellier (1992) et de Pise (1993), la 3e Conférence européenne sur la recherche pour l'enseignement de la chimie est organisée sous l'auspice de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS).

Principaux thèmes retenus :

- Étude des procédures d'apprentissage de la chimie, méthodologie de recherche en éducation chimique,
  - recherche en éducation chimique et innovation dans l'enseignement et les techniques d'apprentissage,
  - recherche dans l'utilisation des diverses technologies (vidéo, informatique...),
  - critères de définition de l'éducation chimique comme discipline scientifique.
- Renseignements : Roland Lissillour, CSIM-URA 1495, Université de Rennes I, campus de Rennes-Beaulieu, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 99.28.62.69. Fax : 99.63.57.04.

## UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN

Le Recteur annonce, pour l'année académique 1995-1996, la vacance de :

### Un poste académique à temps plein au département des sciences des matériaux et des procédés (Référence : 95/48)

Le titulaire sera appelé à développer des activités de recherches dans le domaine de la physique des matériaux polymères. Il étudiera les relations entre structure moléculaire, la microstructure et les propriétés massiques et de surface. Il développera et utilisera des techniques fines d'analyse, par exemple celles basées sur la diffusion des rayons X. Il participera à l'enseignement en sciences des matériaux. Les candidats seront porteurs d'un titre de docteur en sciences ou en sciences appliquées.

Les personnes désireuses de faire acte de candidature sont invitées à adresser leur dossier au Recteur de l'Université (place de l'Université, 1, 1348 Louvain-la-Neuve) **avant le 15 avril 1995**. Elles veilleront à y joindre une copie certifiée conforme de leur diplôme final, un curriculum vitae complet, un projet de recherche, un état bibliographique et un exemplaire de leurs 5 publications les plus marquantes. Elles mentionneront le nom et l'adresse de deux personnalités scientifiques belges non-membres de l'UCL et de deux personnalités scientifiques étrangères auxquelles des références peuvent être demandées.

Afin de pouvoir assumer efficacement les charges d'enseignement qui leur seront confiées, les candidats devront posséder la maîtrise de la langue française parlée et écrite. Les candidats auront, par ailleurs, les qualifications requises pour mener des recherches scientifiques de haut niveau et pour animer, voire diriger, une équipe de chercheurs. Un séjour d'étude prolongé ou une expérience significative acquise hors de l'UCL est exigée.

- Renseignements : Professeur Jean-Paul Issi, Département des Sciences des Matériaux et des Procédés, Université Catholique de Louvain, place Croix du Sud, 1, B-1348 Louvain-la-Neuve. Tél. : +32 (10) 47.35.64. Fax : +32 (10) 47.34.52.



**CFC AND HALON ALTERNATIVES**

WASHINGTON (DC, États-Unis)  
23-25 octobre 1995

Cette Conférence internationale couvrira la technologie alternative dans l'industrie, des discussions sur le réchauffement global, les produits de remplacement, les spécifications et normes...

- Renseignements : PO box 236, Frederick MD, 21701.  
Tél. : +1 (301) 695.3762.  
Fax : +1 (301) 695.0175.

**PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY**

NICE  
23-27 octobre 1995

Cette 13e manifestation comprend une conférence et une exposition.

- Renseignements : Mme R. Roux, Ademe, Valbonne.  
Tél. : 93.95.79.10.

**EUROPACK/EUROMANUT 95**

LYON  
24-28 octobre 1995

Cette exposition européenne est consacrée à l'emballage et à la manutention.

- Renseignements : CEP Exposium, 1, rue du parc, 92593 Levallois-Perret Cedex.  
Tél. : (1) 49.68.51.00.

**INTELEC 95**

LA HAYE (Pays-Bas)  
29 octobre-1er novembre 1995

- Renseignements : Holland Organizing Centre, Parkstraat 29, 2514 JD La Haye, Pays-Bas.  
Tél. : +31 (70) 3657850.  
Fax : +31 (70) 3614846.

**TAIPEI CHEM 96**

TAIPEI (Taïwan)  
5-6 mars 1996

L'exposition se tiendra conjointement avec APCChe 1996, le congrès de la Confédération du génie chimie Asie-Pacifique.

- Renseignements : Overseas Exhibition Services Ltd., 11 Manchester Square, London W1M 5AB, Grande-Bretagne.  
Tél. : +44 (171) 486.1951.  
Fax : +44 (171) 413. 8230.

**ISCRE 14**

BRUGES (Belgique)  
5-8 mai 1996

Le 14e Symposium international du génie de la réaction chimique est patronné par la Fédération Européenne du Génie Chimique. Il couvrira les thèmes fondamentaux jusqu'aux unités commerciales et aux produits.

- Renseignements : ISCRE 14, c/o TI-K VIV, attn. Mrs Rita Peys, Desguinlei 214, B-2018 Antwerpen, Belgique.  
Tél. : +32 (3) 216 09 96.  
Fax : +32 (3) 216 06 89.

**7th WORLD FILTRATION CONGRESS**

BUDAPEST (Hongrie)  
20-23 mai 1996

**EUROPEAN RESEARCH CONFERENCE**

**Chimie**

- 30 mars - 4 avril 1995  
Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics : Relativistic Quantum Theory Of Many-Electron Systems : J.P. Gran (Oxford), Castelvechio Pascoli, Italie
- 19-23 avril 1995  
Electrochemistry : Organic Electrochemistry, Interdisciplinary Approaches to Contemporary Problems in the Environment F. Barba (Madrid), San Feliu de Guixols (Espagne)
- 22-28 avril 1995  
Chemistry of Metals in Biological Systems I. Bertini (Florence), San Miniato (Italie)
- 30 avril - 6 mai 1995  
• Stereochemistry  
H. Schwarz (Berlin), Bürgenstock (Suisse)
- 9 - 14 juin 1995  
Interfaces and Colloidal Systems  
M. Cohen-Stuart (Wageningen), Giens (France)
- 6 - 11 octobre 1995  
Metal Clusters in Chemistry  
A. Simon (Stuttgart), Mont - Sainte Odile (France)

**Matériaux**

- 24 - 28 mars 1995  
Kinetic Processes in Minerals and Ceramics : Deformation Processes in Minerals, Ceramics and Ionic Crystals  
J.C. Doukhan (Villeneuve d'Ascq), Blankenberge (Belgique)
- 6 - 11 septembre 1995  
Plasticity of Materials : Key Issues in Materials Plasticity  
G. Saada (Châtillon), Aghia Pelaghia, Crète, Grèce  
Renseignements : Dr Josip Hendekovic, European Science Foundation, 1, quai Lezay-Marnésia, 67080 Strasbourg Cedex.  
Tél. : 88.76.71.35. Fax : 88.36.69.87.

Cette manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique est organisée par la Société Chimique Hongroise en coopération avec l'université

technique de Budapest.  
• Renseignements : Magyar Kémikusok Egyesülete, 1027 Budapest, Fo u.68, Hongrie.  
Tél. : +36 (1) 201. 6883.  
Fax : +36 (1) 201. 8056.

**Tarif préférentiel d'abonnement à L'Actualité Chimique pour les membres de la SFC**

Formulaire à renvoyer à la Société Française de Chimie  
250, rue St Jacques, 75005 Paris,  
Tél. : (33-1) 43 25 20 78,  
Fax. : (1) 43 25 87 63.

Nom \_\_\_\_\_ Prénom \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

Code postal \_\_\_\_\_ Ville \_\_\_\_\_

Je souhaite m'abonner à *L'Actualité Chimique* (n° de sociétaire SFC .....).  
Sociétaires en activité : 500 F. Autres catégories (jeunes, retraités...) : 250 F.

Je souhaite recevoir une facture.

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_

Signature

