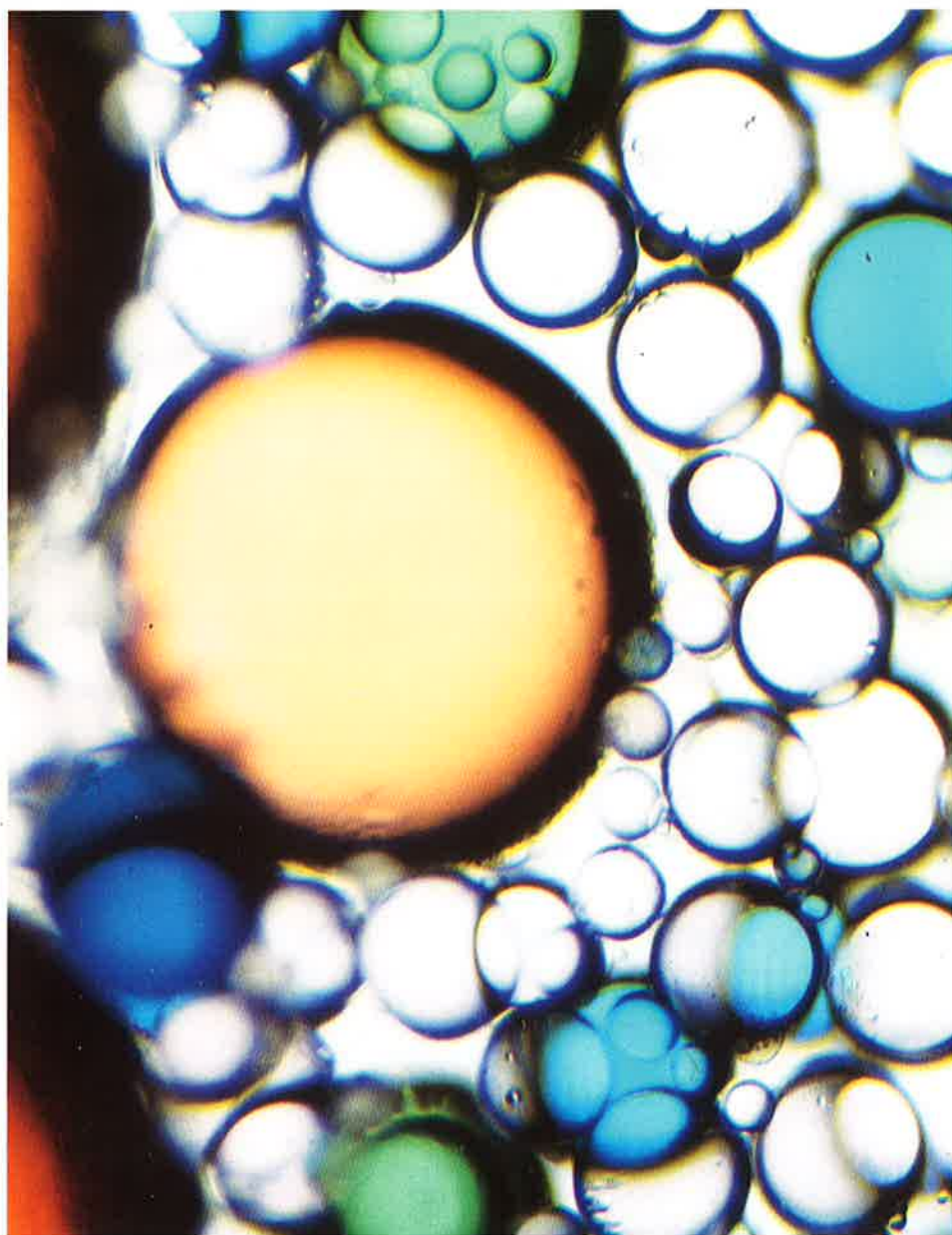


l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

Mensuel Février
1999

n° 2



■ **Encapsulation :**
expérience
de cours,
effleurez
la couverture...

■ **Les membranes
organiques**

■ **CVD**
en conditions
douces :
apport
des composés
métallo-
organiques

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

SFC
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

LE NOUVEAU CATALOGUE ALDRICH 1999-2000 EST ARRIVE

Dans la continuité de la tradition d'Aldrich :
fabrication et commercialisation de produits de qualité
pour la recherche - développement et la production.

Ce nouveau catalogue est le reflet de notre volonté à vous
accompagner dans votre travail.

Environ 5000 nouveaux produits ont été ajoutés depuis notre
dernière version (comme les réactifs HYDRANAL® pour le Karl
Fischer ou les produits pour la Chimie Combinatoire).



12 gammes de produits :

- Arômes et parfums
- Composés chiraux
- Colorants
- Fluorés
- Gaz
- Inorganiques
- Isotopes stables
- Matériel et littérature
- Monomères, polymères et additifs
- Organiques
- Organométalliques
- Produits chimiques de laboratoire

Nous vous offrons :

- Une source unique d'approvisionnement
- Une disponibilité de 90% de nos produits
- Des conditionnements adaptés
- Des prix compétitifs
- Des catalogues spécialisés par thèmes
- L'Aldrichimica Acta
- Plus de 80 000 composés chimiques rares
(gamme SALOR)
- Un support technique à votre écoute
- Notre site Internet



Demandez vite votre catalogue Aldrich

Nom.....prénom.....
Société.....
Service.....
Adresse.....
Code postal..... Ville.....
Téléphone..... Fax.....
Email.....

**Photocopiez et faxez-nous cette page au 0800 03 10 52 pour
recevoir votre catalogue**

Les marques
du groupe
Sigma-Aldrich



SOMMAIRE



L'Actualité Chimique
Revue de la Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01.40.46.71.60 - Fax : 01.40.46.71.61
E.mail : sfc@sfc.fr

Bureau de la Société Française de Chimie

- Président : P. Desmarescaux,
- Vice-présidents : J.-P. Genet, F. Mathey,
- Secrétaire général : J.-C. Brunie,
- Trésorier : B. Pierrelle,
- Délégué du président : I. Tkatchenko.

É D I T O R I A L	
• 1999, l'Année de la chimie, par B. Sillion	2
R E C H E R C H E	
• Les liens entre la science des polymères et les autres domaines de la science. Comment les renforcer ?, par N. M. Bikales	3
• Membranes organiques. Modes de préparation des membranes pour les séparations spécifiques, par Q.T. Nguyen	6
• Précurseurs « métalloorganiques » et dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse, par L. Valade, F. Teyssandier.....	14
• Conclusions de la session plénière du Comité national de la recherche scientifique, par G. Grunberg.....	22
E N S E I G N E M E N T	
• Un exemple de la transposition didactique en chimie organique dans l'enseignement expérimental. Étude critique de la régiosélectivité de l'addition de HBr aux alcènes dissymétriques, par R. Barlet, A. Alagui, O. Bouab, M. Mahrouz	26
• L'insertion professionnelle à l'université de Lille I, par M. Delporte	30
L I B R E P R O P O S	
• Remarques et propositions relatives à la nomenclature des éléments chimiques, par A. Hérol.....	33
I N D U S T R I E	
• Une petite PME qui encapsule le produit des grandes, par J.-C. Gérard.....	35
C H I M I E F R A N C O P H O N E	
• Présence du français dans les sciences. Programmes d'aides aux colloques et revues scientifiques.....	38
• La Société Chimique de Tunisie	40
H I S T O I R E D E L A C H I M I E	
• Des colorants d'aniline à la Biovalley, par J. Streith	42
N O U V E L L E S D E L ' I U P A C	
• L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) et les chimistes.....	46
• Changement à l'IUPAC, par J. Jortner, E. D. Becker.....	48
M A N I F E S T A T I O N S	
• JCO 98, trois journées pour la chimie organique, Palaiseau, 15-17 septembre 1998 ...	51
• Calendrier.....	58
A C T I V I T É S D E L A S F C	61
B O U R S E D E L ' E M P L O I	64

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : E. Bordes (div. Cata.), J. Buendia (SCI), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guelté (CNAM), B. Jacquet (SFC), A. Lubineau (div. Chim. org.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire.) et un représentant des clubs de jeunes.

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

Édition

Société Française de Chimie.
Directeur de la publication : Marc Julia, ancien président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n°0402 G 75884

Publicité : EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.
Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} 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.

Tarifs 1999

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 100 FF
Étranger 1 325 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 660 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

Prix de vente au numéro : 120 FF

© SFC, 1999 - Tous droits réservés - Dépôt légal : février 1999

Index des annonceurs

Cesamo p. 60
CEA Saclay p. 31-32
Fondation de la Maison de la Chimie. IVE de couv.
Essilor p. 21

ETS p. 41
Laboratoire Lafon Ile de couv.
Naphchimie p. 47
Sanofi Chimie p. 13

Sigma Aldrich Ile de couv.
UCBL p. 45
Université de la Réunion p. 5

1999 : L'Année de la chimie

L'année 1999 sera, à l'initiative de l'American Chemical Society, l'Année de la chimie. La SFC s'associe bien entendu à cette célébration et en tiendra compte dans l'organisation des colloques qui se tiendront sous son patronage.

L'Actualité Chimique et la *Lettre du département des Sciences chimiques du CNRS* ont décidé de consacrer un numéro commun sur le thème « Transformations profondes apportées par la chimie dans la société depuis 50 ans ».

Ce numéro doit paraître en octobre ou novembre 1999 et toutes les divisions doivent se sentir mobilisées pour faire apparaître la chimie sous son vrai visage, c'est-à-dire celui d'une science innovante ayant un impact très positif sur la vie quotidienne.

Dans ce numéro, nous ouvrons une rubrique consacrée aux PMI. Il s'agit, ce mois-ci, de présenter une petite société qui aborde avec des moyens modestes des marchés nouveaux et variés en utilisant la technologie de la microencapsulation de substances chimiques par des polymères.

Nous espérons présenter prochainement un article sur la physico-chimie en amont de cette activité industrielle.

La division Chimie organique a fait un remarquable effort de présentation du compte rendu des Journées de chimie organique qui doit servir de modèle pour d'autres congrès mais aussi pour la publication de « brèves scientifiques » provenant de lectures, contacts, etc.

Je terminerai par une demande à tous les responsables des universités qui annoncent par courrier, aux différents laboratoires, les créations de postes dans le domaine de la chimie. Envoyez-nous cette information, et nous la publierons dans la Bourse de l'emploi. Cette demande est évidemment adressée aussi aux responsables de groupes industriels !

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Les liens entre la science des polymères et les autres domaines de la science

Comment les renforcer ?

Norbert M. Bikales* professeur

Summary : *The emerging connections between macromolecular science and other areas of science. How to optimize them*

The workshop on interdisciplinary macromolecular science and engineering (MMSE) was proposed by a polymers working group formed at NSF in 1996 and chaired by Andrew Lovinger. A major objective of the workshop was to examine the emerging connections between macromolecular science and other areas of science and engineering, and identify exciting areas of opportunity in this context for the next decade. A second objective was to consider what approaches NSF could use to optimize, through research and education, the development of interdisciplinary MMSE. In the fall of 1996, Andrew Lovinger approached Prof. S.I. Stupp to chair the workshop and form an organizing committee. The first step was to solicit opinions from the community at large on what directions were perceived to be important and exciting. Based on input from the community, five discussion groups for the workshop covering the following themes : novel macromolecular structures : synthesis and function ; control of properties through innovative processing ; solving environmental problems with macromolecular science and engineering ; macromolecular science connections between the physical and biological sciences ; and translating macromolecular discoveries into technologies. The selection of these particular topics for the workshop was not meant to exclude the vast number of other areas in macromolecular science and engineering that are scientifically and technically important. The topics of the workshop were selected because they were identified as exciting areas of opportunity with a high interdisciplinary content. The content of recommendations made by each discussion group varies ; some emphasized research directions and others educational issues or funding procedures. These differences reflect the nature of each topic and also the specific concerns of individuals in the discussion group.

Mots clés : *Composés macromoléculaires, biomatériaux, biologie, ingénierie macromoléculaire, environnement.*

Key-words : *Macromolecular products, biomaterials, biology, macromolecular engineering, environment.*

Nous savons que la science des polymères est tout, sauf immobile : elle est devenue une des composantes les plus dynamiques de la science des matériaux, qui constitue elle-même une passerelle importante entre la science fondamentale et la technologie avancée. La « National Science Foundation (NSF) » procède à l'examen périodique de l'état de la science et de l'ingénierie des polymères pour s'assurer que cet important domaine continue à se développer d'une manière adéquate. C'est ainsi qu'à deux reprises, en 1981 et en

1994, elle a demandé à la National Academy of Sciences américaine d'évaluer les progrès réalisés dans la science des polymères et de faire des propositions pour l'avenir. Les comptes rendus effectués par cette Académie [1, 2] ont été largement diffusés, y compris dans « *Actualités GFP* » [3]. Ils ont également eu un impact significatif dans la communauté scientifique et les agences gouvernementales de divers pays.

Une autre réunion a été organisée par la NSF en mai 1997, mais cette fois-ci sous forme d'un « workshop » de deux jours. Cet atelier, intitulé « Science et ingénierie macromoléculaires interdisciplinaires » et présidé par le professeur Samuel I. Stupp de l'université de l'Illinois, a été organisé par le directeur

du programme pour les polymères de la NSF, le Dr. Andrew Lovinger, de concert avec l'US Department of Energy. La première partie a été consacrée à une série de conférences portant sur les frontières de la science et de l'ingénierie macromoléculaire ; elles ont été données par des scientifiques à la pointe du progrès venant des universités et de l'industrie américaines, ainsi que par d'éminents scientifiques européens, tels P.-G. de Gennes et G. Wegner. Ces exposés ont été suivis de discussions intenses, à l'intérieur de petits groupes, sur les nouveaux développements potentiels, plus particulièrement dans les domaines qui sont aux frontières de ce qu'on a considéré jusqu'ici comme étant la science des polymères. Il s'agissait de mettre l'accent sur les liens importants,

Traduit de l'anglais par L. Reibel, et publié avec l'autorisation de *Actualités GFP* (bulletin n° 81, octobre 1998, p. 3-5).

* National Science Foundation, Arlington, Virginia, États-Unis.

et qui se développent de plus en plus rapidement, entre la science des polymères et les autres domaines de la science et de l'ingénierie. Ce thème de l'interdisciplinarité est bien mis en évidence par le titre même du « workshop ». Il fut demandé également à des scientifiques qui ne participaient pas à cet atelier de donner leur opinion. La rédaction du compte rendu, intégrant toutes ces données, vient juste d'être achevée et contient un certain nombre de conclusions importantes et de propositions pour une action future, résumées ci-dessous.

Structures macromoléculaires nouvelles

Il existe maintenant des possibilités révolutionnaires de créer de nouveaux polymères à partir de monomères connus grâce à l'utilisation de nouvelles générations de catalyseurs, tels les métallo-cènes. De nouvelles classes de plastiques techniques apparaîtront grâce au contrôle, sans précédent jusqu'ici, de l'architecture macromoléculaire.

La chimie supramoléculaire, qui relie la chimie traditionnelle, la biologie, la science des matériaux et l'ingénierie, laisse entrevoir de nouvelles possibilités, remarquables. Des nanosystèmes biotechnologiques possédant une plus grande variété de fonctions seront développés. Plus spécialement prometteuse est l'étude d'agrégats macromoléculaires formant des nanostructures, qui pourraient être recyclées indéfiniment parce que leur désagrégation ne requiert pas la rupture de liaisons covalentes.

Méthodes de pointe dans la fabrication des composés macromoléculaires

Il existe un besoin critique de nouvelles méthodologies de transformation des polymères, aussi bien dans les domaines émergents des techniques d'auto-assemblage et de la chimie supramoléculaire que pour les nouveaux biomatériaux. Les méthodes de synthèse et de transformation respectueuses de l'environnement prendront une importance de plus en plus grande. La mise au point rationnelle de nou-

velles architectures pour de nouveaux polymères sera nécessaire, de même que la prévision de leur comportement rhéologique afin d'exploiter au mieux leur structure.

Il faudra développer des techniques de transformation originales pour les films minces, les fibres, les mousses et pour l'application de champs électriques et magnétiques. Des produits plus performants seront obtenus grâce au contrôle précis de la réalisation d'objets macromoléculaires à l'échelle micro- et nanoscopique. Enfin, la conception assistée par ordinateur de matériaux macromoléculaires se généralisera.

Biomatériaux et biologie macromoléculaire

Basés sur les enseignements de la biologie, les progrès de la technologie macromoléculaire offrent la perspective de préparer de nouveaux catalyseurs pour la synthèse de matériaux et la restauration de l'environnement, des membranes très sélectives, de nouveaux capteurs et milieux pour la chromatographie. Les macromolécules constituent la clé des interconnexions entre cellules vivantes et « hardware » des ordinateurs : ceci devrait permettre de créer de nouveaux types de capteurs pour l'environnement, de matériels de diagnostic médical et de détecteurs d'objets biologiques, tels que virus et bactéries. Les matériaux de choix capables de réparer les tissus humains auront une structure macromoléculaire ; leur développement demandera une collaboration étroite entre chimistes, biologistes, scientifiques de la matière et ingénieurs. De grandes découvertes pourraient résulter de la recherche sur le contrôle biologique de la distribution des unités monomères dans les macromolécules et de l'auto-assemblage moléculaire. Cette recherche sera amenée à s'étendre au-delà des protéines à d'autres macromolécules biologiques, voire synthétiques.

Science et ingénierie macromoléculaires de l'environnement

La science et l'ingénierie macromoléculaires auront un impact crucial sur

l'environnement terrestre dans des domaines tels que :

- la possibilité de se servir de plantes ou de microbes pour synthétiser des macromolécules utiles d'un point de vue technologique,
- la restauration de l'environnement grâce à l'utilisation de matériaux hautement actifs et sélectifs permettant d'extraire de l'eau les métaux toxiques,
- les polymères biodégradables, basés sur de nouvelles architectures,
- les nouveaux procédés et matériaux rendant possible plusieurs recyclages sans perte des propriétés essentielles.

Il conviendra d'étudier l'interaction des polymères avec les écosystèmes, par exemple, leur toxicité, leur activité hormonale et leurs autres effets potentiels sur la santé.

Recommandations

Le rapport recommande que le financement apporté par les organismes fédéraux soutienne les projets dont il a tracé les grandes lignes, à la fois dans le domaine de la science et dans celui de l'enseignement. Il souligne particulièrement la nécessité pour les organismes fédéraux de travailler de concert et d'établir des programmes communs dans le domaine de la science et de l'ingénierie macromoléculaires. C'est ainsi que la NSF et le National Institute of Health (NIH) pourraient collaborer pour établir des programmes de recherche et de tests pour de nouveaux biomatériaux permettant la réparation des tissus humains. Même à l'intérieur d'un organisme gouvernemental, tel que la NSF, les différentes disciplines devraient travailler de façon plus concertée pour établir leurs programmes, et ce pour le bénéfice de tous.

Les activités d'enseignement devraient être davantage intégrées dans la recherche, notamment pour former une nouvelle génération de scientifiques et d'ingénieurs, qui posséderont des connaissances élargies et seront ainsi plus à l'aise pour travailler dans un environnement interdisciplinaire.

Ce qui précède n'est qu'un aperçu des nombreux exemples, cités dans ce rapport, des progrès potentiels de la

science et de l'ingénierie macromoléculaires et des recommandations faites pour que ceux-ci puissent se réaliser. On peut déjà consulter un premier texte du rapport complet sur la page Web du professeur Stupp (<http://stupp-group.mrl.uiuc.edu/papers.html>). Sa lecture présentera un intérêt certain pour tous, mais plus particulièrement pour les jeunes scientifiques et ingé-

nieurs qui auront la charge du développement futur de notre domaine.

Remerciements

Le professeur N.M. Bikales remercie le Dr L. Reibel pour la traduction de son texte.

Références

[1] *Polymer science and engineering : challenges, needs, and opportunities*, National

Academy Press, Washington, DC, **1981**, 219 p.

[2] *Polymer science and engineering : the shifting research frontiers*, National Academy Press, Washington, DC, **1994**, 180 p.

[3] Science et ingénierie des polymères : les frontières de la recherche se déplacent, traduction du rapport de R. S. Stein, *Actualités GFP*, mars **1996**, n° 73.

UNIVERSITE DE LA REUNION

Faculté des Sciences et Technologies

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Enseignements

- Chimie Physique
- Chimie Quantique
- Chimie Organique
- Chimie Minérale
- Chimie Végétale Appliquée
- Chimie Alimentaire
- Chimie Analytique

(Travaux dirigés et travaux pratiques assistés par ordinateur)

Effectifs : 13 enseignants-chercheurs

Sections

Premier cycle, Deug

- Sciences de la Matière
- Sciences de la Vie
- Sciences et Technologies pour l'Ingénieur
- Sciences de la Terre
- Biotechnologies et Bioindustries

Second cycle, Licence

- Licence de Sciences Physiques
- Licence de Biochimie

Maîtrise de Sciences et Techniques

mention «Valorisation chimique et biologique du végétal»

Troisième cycle

- D.E.A. (partie pratique)
- DOCTORAT EN SCIENCES : *mention «Chimie»*

Adresse : 15, avenue René Cassin - B.P. 7151 - 97715 Saint-Denis Messag. Cedex 9 - La Réunion-DOM-FRANCE
e-mail : smadja@iremia.univ-reunion.fr - Téléphone : 0 (262) 93 81 83 - Télécopie : 0 (262) 93 81 83

Membranes organiques

Modes de préparation des membranes pour les séparations spécifiques

Quang Trong Nguyen* professeur

Summary : *Organic membranes. Membrane preparation techniques for specific separations*

A large number of techniques is available for the preparation of organic membranes with configurations, structures and functions that are suitable for specific applications. The asymmetric membranes are prepared by coagulation of a polymer solution in a non-solvent, and are used for gas permeation, ultrafiltration, reverse osmosis and nanofiltration. For the two latter processes, composite membranes with an ultrathin active layer are obtained by interfacial polycondensation at the skin of an asymmetric membrane. Specific chemical groups are privileged in the structure of pervaporation and ionic membranes, which work by affinity. New techniques for the preparation of complex structures widened the innovation possibility in the design of membranes for industrial and medical applications.

Mots clés : *Préparation, membranes organiques, asymétriques, composites, ioniques.*

Key-words : *Preparation, organic, asymmetric, composite, ionic membranes.*

Une membrane est une barrière qui contrôle le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare. Elle oppose une résistance inégale au transport de différentes espèces quand une force motrice (pression, potentiel électrique) est appliquée sur les fluides. La séparation des espèces chimiques est fondée sur leur affinité physico-chimique pour la membrane, sur la taille et/ou la charge électrique des molécules ou des agrégats de molécules. La figure 1 schématise les différentes techniques membranaires sur une échelle de taille des produits à séparer. On peut y constater que le nom des techniques de type « filtration » est en rapport direct avec la taille des espèces retenues par la membrane.

Les membranes organiques étaient connues depuis fort longtemps. On doit la première description d'un phénomène membranaire à l'abbé Nollet, qui a observé « l'endosmose » avec un morceau de vessie de porc en 1748. Les publications suivantes sur les phénomènes de dialyse (Graham en 1854) et de pervaporation (Kober en 1917)

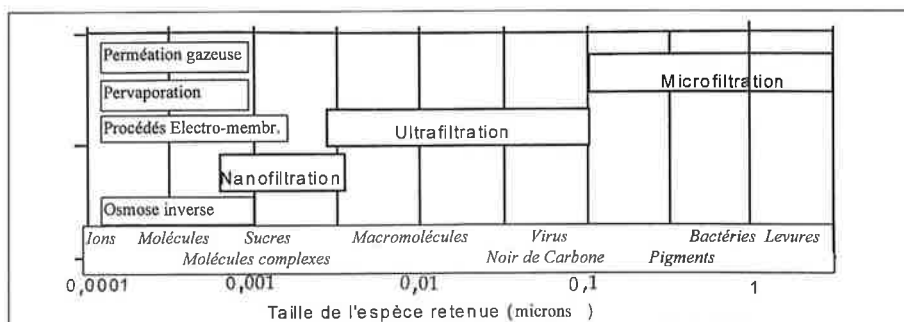


Figure 1 - Les différentes techniques membranaires en fonction de la taille des produits à séparer.

étaient aussi fondées sur des expériences réalisées avec des films en polymères naturels. Mais il a fallu attendre les années 60 pour voir apparaître les premières membranes organiques industrielles. Il s'agissait des membranes hautement perméables dont la structure asymétrique permet d'obtenir à la fois une bonne sélectivité de séparation et une haute perméabilité aux solutés ioniques ou macromoléculaires. Le développement des applications des membranes est principalement dû à cette structure asymétrique, dans laquelle la partie sélective n'occupe qu'une très mince couche de surface, le reste étant un support poreux aux propriétés mécaniques appropriées.

Il existe aujourd'hui une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité

est à l'origine de leurs applications dans des domaines très différents. Les procédés à membranes présentent de nombreux avantages par rapport aux procédés classiques : séparations douces, économiques en énergie et nécessitant très peu de produits chimiques, conception modulaire de l'installation, procédés facilement automatisables...

La mise en œuvre industrielle des membranes est réalisée au moyen de modules dans lesquels les membranes, sous forme de feuille, de tube ou de fibres creuses, sont agencées de manière à obtenir l'écoulement optimal (perte de charge et polarisation de concentration minimales) pour un coût minimal de l'opération de séparation. De par leur facilité de mise en œuvre, les polymères organiques sont particulièrement bien adaptés pour la fabrication des

* « Polymères, biopolymères, membranes », UMR CNRS 6522, Université de Rouen, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex. Tél. : 02.35.14.66.97. Fax : 02.35.14.67. E-mail : trong.nguyen@univ-rouen.fr

membranes sous différentes formes. On peut citer l'exemple des fibres creuses d'une centaine de micromètres de diamètre, avec lesquelles on peut fabriquer des modules développant une surface de membranes de plusieurs milliers de mètres carrés par mètre cube de module. De plus, ces fibres creuses sont autosupportées et peuvent résister à des pressions de travail jusqu'à cent bars.

Les performances des procédés pour une séparation donnée sont d'autant plus élevées que les membranes utilisées ont une sélectivité élevée et une forte perméabilité. En outre, les membranes doivent posséder des résistances mécaniques, thermiques et chimiques adéquates pour que leur utilisation industrielle soit économiquement attractive. Le choix des matériaux de base et des processus de transformation conditionne dans une large mesure toutes ces propriétés.

Quels polymères peut-on utiliser pour élaborer les membranes ?

Étant donné la diversité des procédés à membranes et de leurs applications, la gamme des polymères utilisable pour fabriquer les membranes est très large. Cependant, les contraintes économiques imposent des critères comme la disponibilité du matériau à des prix raisonnables, la facilité d'élaboration en membrane, la résistance à la pression d'utilisation et aux opérations de montage du module, la stabilité de la membrane en fonctionnement... De façon générale, les polymères ayant un squelette rigide (squelette comportant des cycles aromatiques ou alicycliques, ou des groupes imide, amide substitué...) ont une forte résistance à la compaction et à la déformation. Ainsi, les polysulfones, polyéthersulfones, polyamides aromatiques, polyimides, esters cellulose sont utilisés comme matériaux pour la fabrication des structures asymétriques de base pour des membranes devant supporter de fortes pressions (plusieurs dizaines de bars) comme c'est le cas dans les procédés d'osmose inverse, de nanofiltration, et de perméation gazeuse.

Dans un matériau, le caractère rigide d'une chaîne est, dans une certaine mesure, caractérisé par sa température

de transition vitreuse. Les polymères semicristallins ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température d'utilisation (20 °C - 60 °C) sont seulement utilisables dans des procédés n'impliquant qu'une faible différence de pression (moins d'un bar). Ainsi, le polyéthylène, le polypropylène, les nylons, le polyfluorure de vinylidène... sont utilisés pour les membranes de microfiltration. Pour des procédés dans lesquels un caractère hautement hydrophobe est exigé, on doit recourir aux polyoléfinés ou aux polymères fluorés. C'est le cas des procédés de transfert de gaz vers un milieu aqueux (cas des oxygénateurs du sang) ou des procédés d'extraction de solutés des milieux aqueux par un liquide supporté par une membrane microporeuse, procédés dans lesquels l'envahissement des pores de la membrane par le milieu aqueux est à éviter. Par contre, dans les procédés où l'on doit faire passer un milieu aqueux à travers une membrane microporeuse, la perméabilité est faible si le matériau est hydrophobe. Une certaine mouillabilité de la surface des pores est donc nécessaire ; ceci est d'autant plus important que les pores des membranes sont fins. Les ultrafiltres, dont les pores sont plus fins que les microfiltres et qui travaillent à des pressions plus élevées, sont élaborés à partir de dérivés de polyacrylonitrile, de polysulfones ou de polyimides..., polymères vitreux comportant dans leur structure des groupes polaires propices à une bonne mouillabilité des pores. Les matériaux hydrophiles ne conviennent généralement pas aux membranes destinées au traitement des milieux aqueux à cause de leur gonflement.

La durée de vie d'un matériau membranaire est un paramètre très important. Elle dépend principalement de la capacité des membranes à résister aux modifications de structure dues à l'action des substances chimiques présentes dans les milieux traités. En fonctionnement dans un module, une membrane peut être colmatée, dégradée ou « empoisonnée » par des substances chimiques qui sont soumises aux divers champs de force (pression, gradient de potentiel chimique ou électrique...). Pour retrouver les performances des membranes, on est alors amené à les régénérer. En « régénération », ce sont

les facteurs physiques (fort écoulement dans le sens inverse, raclage par boules souples...) ou les produits chimiques utilisés pour détacher ou détruire les substances colmatant la membrane, qui risquent d'altérer celle-ci. En ultra- ou microfiltration par exemple, à cause du colmatage par des colloïdes ou des macromolécules, les utilisateurs doivent régénérer les membranes avec des produits agressifs comme des acides, des bases ou des produits oxydants. Plus une membrane est résistante à ces produits, plus il est facile à la régénérer. L'aptitude d'une membrane à être régénérée et à résister au colmatage et à la modification dépend de ses propriétés de surface. Pour des membranes destinées à travailler en milieu aqueux, le rapport entre l'hydrophilie et l'hydrophobie des chaînes polymères se trouvant à la surface de la membrane et des pores est un paramètre majeur qui contrôle la stabilité des propriétés des membranes.

Modes de préparation des membranes pour les séparations spécifiques

Les membranes asymétriques pour l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la perméation gazeuse

La technique de fabrication des membranes asymétriques a été découverte par hasard vers la fin des années 60. En cherchant des membranes pour le dessalement industriel de l'eau de mer, deux scientifiques de l'université de Los Angeles ont trouvé que des membranes en acétate de cellulose, obtenues par coagulation dans l'eau d'un film de solution concentrée de ce polymère, possèdent toutes une forte perméabilité. Les études ultérieures ont révélé la structure particulière de ces membranes : une fine peau dense recouvrant une couche poreuse dont la taille des pores augmente progressivement avec la distance de la peau dense. La faible épaisseur de la couche dense sélective (de 0,1 à 1,5 µm) confère aux membranes une grande perméabilité ; la sous-couche poreuse épaisse (de 100 à 200 µm) ne

sert qu'à donner une résistance mécanique satisfaisante à l'ensemble. La découverte de la structure asymétrique a rendu possible l'exploitation industrielle des techniques séparatives à membranes jusqu'alors connues uniquement en laboratoire : ultrafiltration, osmose inverse, microfiltration, nanofiltration.

Cette technique fait partie de la famille des techniques « d'inversion de phases » qui sont à la base de la fabrication des membranes organiques industrielles [1]. De façon schématisée, les membranes asymétriques résultent de la précipitation d'une solution concentrée de polymère, lors de son immersion dans un solvant, en un système hétérogène contenant une phase continue riche en polymère et une phase dispersée constituée principalement du liquide coagulant. Cette séparation de phase est gouvernée par des paramètres thermodynamiques et cinétiques dont l'optimisation conduit à des morphologies différentes dans l'épaisseur et à la surface des membranes (figure 2). On peut ainsi obtenir, avec le même polymère, des membranes allant de celles pour la perméation gazeuse (couche sélective non poreuse), jusqu'à celle pour la microfiltration [2, 3].

La simplicité de la mise en œuvre de ces techniques de fabrication a fait leur succès industriel. On fabrique en continu des membranes planes sur une chaîne dont le principe est schématisé sur la figure 3. Le remplacement du dispositif de coulée de film par une filière à double ouverture concentrique permet d'obtenir des membranes capillaires ou des fibres creuses. Ces dernières sont particulièrement intéressantes car elles peuvent être assemblées en modules très compacts et bon marché.

Comme ces techniques emploient des solutions de polymères relativement concentrées, le choix du système polymère-milieu solvant est d'une grande importance. Les contraintes imposées par la protection de l'environnement limitent le choix du milieu coagulant à l'eau principalement. Les polymères utilisables sont donc ceux qui sont solubles dans des solvants miscibles à l'eau : diméthylformamide, diméthylacétamide, *N*-méthylpyrrolidone, acétone... Les polysulfones (figure 4) sont fréquemment choisies comme maté-

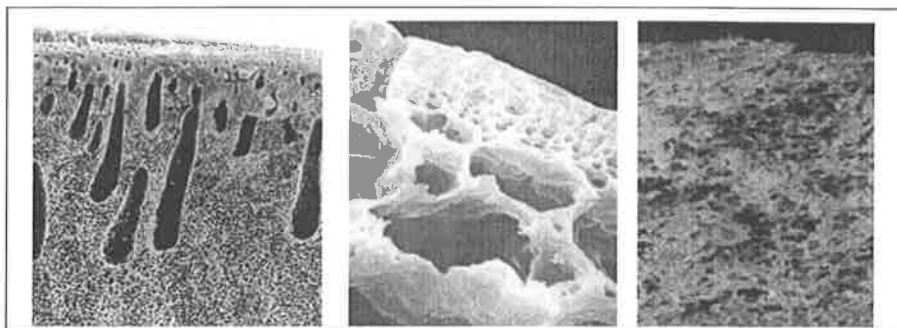


Figure 2 - Quelques exemples de structure morphologique des membranes asymétriques.

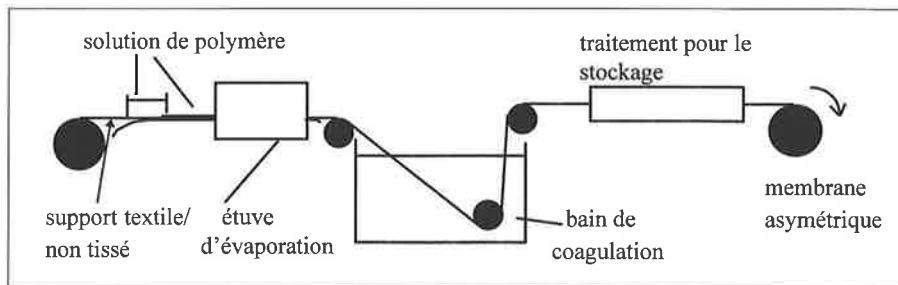


Figure 3 - Schéma d'un banc de fabrication en continu de membrane (support) asymétrique.

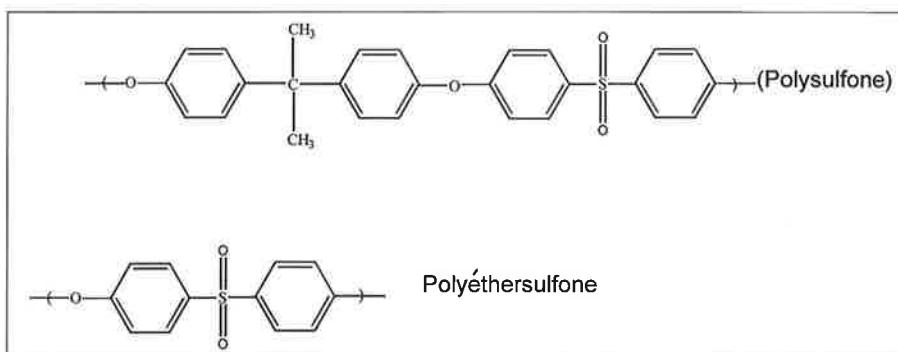


Figure 4 - Formules des deux polysulfones commercialement disponibles les plus utilisés.

riaux pour la fabrication des membranes d'ultrafiltration et des supports asymétriques pour membranes composites. Elles présentent l'avantage d'être facilement mises sous forme de membranes asymétriques par la technique d'inversion de phases, et d'être très résistantes mécaniquement, thermiquement, et chimiquement.

Des membranes pour la séparation des gaz sont également fabriquées en polysulfone. Cependant, les membranes asymétriques préparées selon la technique d'inversion de phase comportent, dans la peau dense, un certain nombre de trous microscopiques qui font fortement baisser la sélectivité aux gaz par convection dans les trous. Pour pouvoir les utiliser en perméation gazeuse, on recouvre leur peau dense d'une fine couche de silicone élastomère très perméable aux gaz ; le silicone obstrue les

micro-trous tout en laissant diffuser sélectivement les gaz à travers la peau dense en polysulfone [2].

Les membranes de microfiltration

Les membranes de microfiltration sont généralement réalisées en polymères hydrophobes. En effet, compte tenu de la porosité et de la taille des pores, une membrane hydrophile n'aurait pas assez de tenue mécanique à l'état mince à cause de son gonflement par les milieux aqueux. Comme les polymères hydrophobes ne sont pas solubles dans des solvants miscibles à l'eau, ils sont mis en œuvre, soit selon la technique d'inversion thermique de phases, soit selon la technique d'étirage des films (ou des fibres creuses) en polymères semi-cristallins.

Dans la technique d'inversion thermique de phases, on refroidit un mélange homogène de polymère et d'un composé qui est solvant à chaud mais non-solvant à froid [4]. Par refroidissement, on provoque une séparation de phases dans le milieu ; après évaporation ou extraction du solvant, la phase riche en polymère devient les parois de pores, et la phase dispersée, donne naissance aux pores.

La technique d'étirage des films ou des fibres en polymères semi-cristallins repose sur un principe tout à fait différent : la microfissuration d'une paroi semi-cristalline sous contrainte de traction. Pour cela, on fabrique d'abord un film plus épais ou une fibre plus grosse par extrusion d'une formulation de polymère fondu (qui contient un anti-oxydant et éventuellement des tensio-actifs, de fines particules...). L'étirage de la préforme conduit à des microfissures entre zones cristallines. Les parties entre les fissures constituent donc les pores : on obtient une structure avec des lamelles dans un sens et des filaments fins dans le sens perpendiculaire. Les pores n'ont plus une forme circulaire, mais une forme allongée. Dans le cas d'une fibre, l'étirage est axial et les pores sont orientés selon l'axe ; pour les films bi-étirés, les pores sont orientés selon les deux axes d'étirage. Des membranes de microfiltration non-asymétriques sont ainsi obtenues à partir du polyéthylène haute densité, et surtout du polypropylène et du polytétrafluoroéthylène, polymères très cristallins [3].

Les techniques décrites ci-dessus ne génèrent pas de pores de taille uniforme. Il existe une technique qui permet de réaliser des membranes à pores cylindriques ayant tous la même taille. Dans cette technique, un film dense est soumis à l'irradiation par des gaz d'ions lourds (par exemple ions d'argon) dans un accélérateur de particules. Ces particules traversent le film et génèrent des traces de polymères endommagés sur leur chemin. On procède, dans une deuxième étape, à une attaque chimique qui élargit les traces de polymère endommagé en pores ; le diamètre de pores est donc déterminé par les conditions de l'attaque chimique [3]. Les films en polycarbonate conviennent à la fabrication de membranes microporeuses

par cette technique à cause de leur résistance mécanique et de la possibilité de réaliser des attaques contrôlées par des solutions aqueuses de base. Bien que les membranes obtenues soient de faible porosité, elles présentent l'avantage de posséder une surface lisse avec des pores droits et uniformes et d'être transparentes.

Membranes composites avec couche active ultra-mince pour l'osmose inverse et la nanofiltration

Les membranes d'osmose inverse de première génération étaient des membranes asymétriques faites en acétate de cellulose ou en polyamides aromatiques selon la technique d'inversion de phases. Elles sont maintenant concurrencées par des membranes composites qui sont bien plus perméables, à cause de la plus grande finesse de leur couche active. Elles sont obtenues par formation, sur un support asymétrique de type membrane d'ultrafiltration, d'une couche séparative très mince (quelques dizaines de nanomètres) par réaction interfaciale entre deux solutions non miscibles [5]. Contrairement aux membranes asymétriques, le support poreux et la peau active de ces membranes sont constitués de deux polymères différents. Leur fabrication consiste à imprégner le support microporeux asymétrique avec une solution aqueuse contenant l'un des réactifs, puis à le mettre au contact avec une phase organique non miscible à l'eau contenant le deuxième réactif (figure 5). La réaction de polycondensation a lieu principalement à l'interface, ce qui explique l'extrême minceur de la couche active.

On introduit souvent dans l'une des phases un réactif plurifonctionnel afin d'obtenir une couche de polymère réticulé (plus résistante). Le réactif soluble dans l'eau est souvent de type polyamine, et celui qui est soluble dans le solvant organique est de type chlorure de di- ou tri-acide organique. Le polyamide obtenu convient au dessalement par le procédé d'osmose inverse. Un nombre croissant de membranes d'osmose inverse et de nanofiltration est fabriqué selon cette technique.

Membranes composites à couche dense pour la pervaporation et la perméation de vapeurs

Les propriétés thermodynamiques et cinétiques des systèmes polymère-solvant ne permettent pas toujours d'obtenir une structure asymétrique avec une couche de surface qui convient à la séparation envisagée avec le polymère choisi. C'est notamment le cas des membranes de pervaporation. En effet, la couche séparative de ce type de membrane doit être dense et douée d'affinité pour le constituant qu'on extrait du mélange de liquides par vaporisation à travers la membrane. On est alors amené à développer un polymère à affinité optimisée selon l'application, puis à déposer ce polymère, sous forme de film dense, sur un support asymétrique en matériau approprié. Ceci peut être réalisé par simple enduction de la peau dense du support avec une solution du polymère actif à l'aide d'un dispositif approprié (couteau, rideau...). Les membranes de pervaporation sont généralement fabriquées selon cette technique [6]. La couche dense de la membrane est en alcool polyvinylique

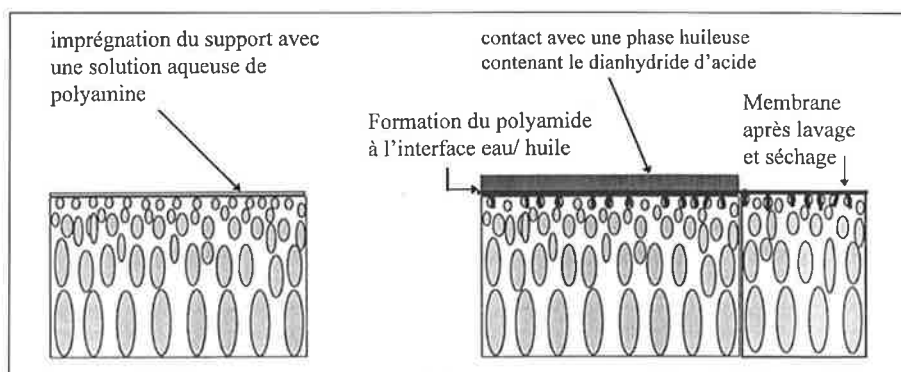


Figure 5 - Principe de fabrication d'une membrane composite à couche active polyamide obtenue par polycondensation à l'interface du support imprégné d'une phase aqueuse de polyamine et d'une couche organique non miscible (phase huileuse).

ou en polyacrylates dans le cas de la déshydratation de solvants, en polydiméthylsiloxane dans le cas de l'extraction de certains composés organiques volatils de l'eau ou des gaz...

Membranes ioniques pour procédés électro-membranaires

La technique la plus économique consiste à enduire un tissu de renforcement avec une pâte constituée d'un mélange de monomère(s) (styrène, vinylpyridine...) et d'un réticulant, d'un initiateur de polymérisation et d'une suspension de poudre de polymère (PVC par exemple) ; le tissu enduit est ensuite soumis à un traitement thermique pour copolymériser les monomères avec le réticulant, dont le plus courant est le divinylbenzène. Le film dense obtenu est ensuite fonctionnalisé en membranes échangeuses d'anions (porteuses de sites amine quaternisé) ou en membranes échangeuses de cations (porteuses de groupes sulfoniques) [3]. Les réactions de fonctionnalisation du film de base sont analogues à celles des résines échangeuses d'ions, c'est-à-dire par réaction avec de l'acide sulfurique concentré pour une membrane échangeuse de cations ou une solution d'iodure de méthyle pour une membrane échangeuse d'anions. Ces deux types de membranes sont utilisées dans des modules d'électrodialyse pour la concentration des solutions salines ou le dessalement de produits agro-alimentaires [3, 7].

On peut également fabriquer des membranes ioniques par greffage radiochimique de chaînes de polymères qui portent des groupes ioniques (ou des groupes facilement transformables en groupes chargés) sur un film prétraité [7]. Ce dernier est choisi parmi les films hydrophobes, semi-cristallins, inertes chimiquement et capables de générer des radicaux piégés sous irradiation électronique. Les films les plus couramment utilisés sont le polyéthylène et le Teflon FEP (un copolymère tétrafluoroéthylène-hexafluoropropylène). Le film à greffer est passé sous le faisceau d'électrons d'un générateur (figure 6). Selon la nature du film et la densité en sites de greffage, la dose d'irradiation est ajustée en jouant à la fois sur l'énergie du générateur et la vitesse de passage. Les radi-

caux libres formés sur le squelette du polymère dans l'étape d'irradiation peuvent initier directement une réaction de polymérisation de monomères appropriés. Le greffage peut être réalisé simplement par chauffage du film qui vient d'être irradié dans un bain de monomère en absence d'oxygène (figure 6). Si les greffons sont de type neutre, les films greffés seront fonctionnalisés en membranes échangeuses d'anions (ou de cations).

Les membranes perfluorées constituent une classe particulière de membranes ioniques. Ces membranes, à la résistance chimique exceptionnelle, sont principalement utilisées dans des cellules d'électrolyseurs chlore-soude. Elles sont fabriquées à partir d'un copolymère de tétrafluoroéthylène avec un dérivé éther fluoré du propylène comportant un groupe fluoro-sulfonyle terminal. Ce polymère est extrudé à l'état fondu en film (ou fibres creuses) qui est ensuite traité par une solution alcaline pour convertir les groupes fluorosulfonyles en sulfonates [3] (figure 7). La difficulté de synthèse du monomère rend la membrane peu attractive pour les applications courantes, à cause de son prix élevé.

Membranes pour organes artificiels

Toutes membranes pour les reins artificiels ou les poumons artificiels (oxygénateurs du sang) sont réalisées en polymères. Si une bonne partie des reins artificiels utilise encore la cellulose régénérée comme matériau membranaire, de plus en plus de membranes d'hémofiltration ou de dialyse rénale sont fabriquées en polymères synthétiques (polymères acryliques, polysulfone, polyéthersulfone) sous forme de fibres creuses [8]. Les membranes pour poumons artificiels sont des fibres creuses microporeuses hydrophobes en polyoléfine, préparées selon la technique de filage-étirage d'un polymère semi-cristallin.

Recherche sur les nouvelles membranes

Dans le but d'améliorer les procédés membranaires ou d'en inventer de nouveaux, les laboratoires de recherche travaillent activement sur la mise au point de nouvelles membranes. Dans le domaine des membranes microporeuses, la recherche vise à augmenter la

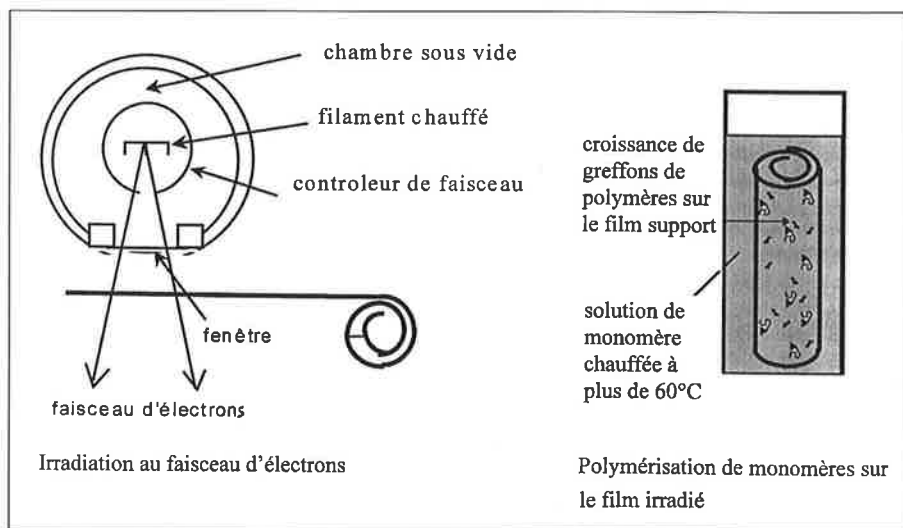


Figure 6 - Principe de préparation d'une membrane dense par greffage de polymère sur film inerte traité au faisceau d'électrons.

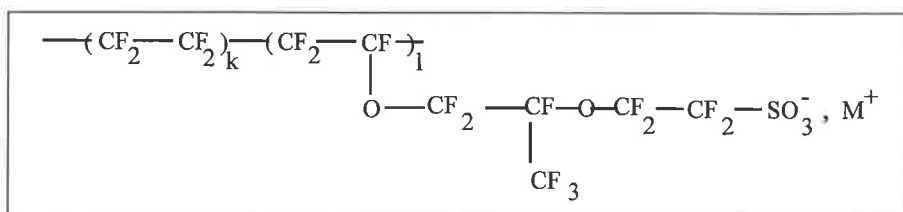


Figure 7 - Formule du polymère constituant la membrane perfluorée Nafion®.

durée de vie des membranes, et à augmenter la perméabilité des membranes en fonctionnement. En osmose inverse et en nanofiltration, des membranes composites à haute perméabilité ont été obtenues selon la technique de polycondensation interfaciale en utilisant comme polyamine des molécules à squelettes aromatiques (comme le 1,3-diaminobenzène) ou alicycliques [5]. Cette haute perméabilité semble être due à une structure non plane mais « vallonnée » en surface à l'échelle nanométrique. On peut ainsi augmenter la surface réelle au contact du fluide filtré à surface apparente égale [5].

L'intervention à l'échelle moléculaire sur l'architecture de la chaîne polymère permet d'obtenir des membranes à haute sélectivité pour la séparation des gaz. C'est notamment le cas de la séparation de l'oxygène de l'air avec des polyimides dans lequel un motif de 6FDA (dianhydride hexafluoropropylidène bisphthalique) est introduit dans l'unité monomère. L'oxygène a un diamètre de tamis de 0,018 nm inférieur à celui de l'azote [9]. L'espace intersegmental (volume libre diffusionnel) dans de tels matériaux à squelette rigide est juste suffisant pour laisser passer plus facilement l'oxygène par saut moléculaire, mais pas l'azote [3, 9]. Ainsi, par des manipulations qu'on peut qualifier d'ingénierie moléculaire, on se rapproche de plus en plus d'une structure de type tamis moléculaire minéral. Dans cette optique, la sélectivité du polyaniline à certaines paires de gaz a pu être doublée lorsque sa structure à l'état solide est modifiée de façon fine par dopage et dé-dopage successifs aux acides [10]. De réels progrès ont été réalisés avec des membranes en tamis moléculaire de carbone obtenues par la pyrolyse contrôlée de membranes (qui peuvent être asymétriques) en polymères à squelette rigide et à volume libre contrôlé, comme les polyimides ou les polypyrazolones. Le mécanisme de diffusion sélective de gaz dans ces deux types de structure est schématisé sur la *figure 8*. Les chercheurs ont récemment réalisé un bond en sélectivité pour la séparation oxygène/azote, ce sans perte notable de perméabilité grâce à ces tamis moléculaires de carbone [11].

L'objectif en recherche est également de mettre au point des membranes

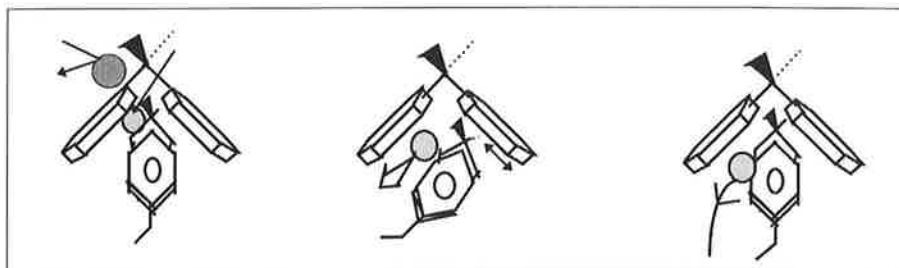


Figure 8a : Diffusion sélective de gaz dans un polymère rigide ayant des cavités à taille contrôlée par un mouvement relatif restreint de motifs aromatiques.

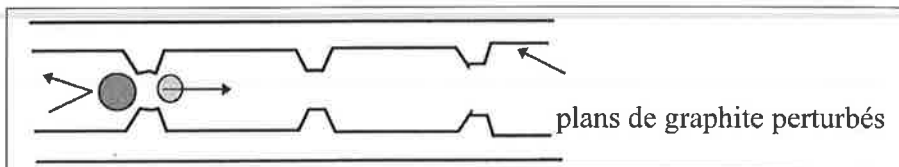


Figure 8b - Diffusion sélective de gaz dans un tamis moléculaire de carbone obtenu par pyrolyse d'un polymère rigide ayant des cavités à taille contrôlée.

pour de nouvelles séparations. En perméation gazeuse, la séparation oléfines-alcanes gazeux peut être réalisée grâce à des membranes ionomères contenant un ion qui donne avec les oléfines un complexe de transfert de charges [12], comme l'ion Ag^+ . Le cation introduit comme contre-ion dans un polymère anionique possède la capacité d'absorber spécifiquement les hydrocarbures riches en électrons π , améliorant ainsi nettement le transfert de ces hydrocarbures par rapport aux alcanes.

En pervaporation, comme la sélectivité de transfert est principalement due à la sorption sélective d'un constituant du mélange par la membrane, la recherche vise principalement à incorporer, dans la membrane, des groupes chimiques possédant une forte affinité au constituant à extraire à travers la membrane. Il semblerait que des structures de type alliages de polymères ou de type copolymères-blocs sont susceptibles de donner naissance à des membranes alliant de bonnes propriétés mécaniques à de bonnes propriétés pervaporatives pour les mélanges entièrement organiques [13]. Des membranes à forte perméabilité qui sont sélectives aux alcools dans un mélange avec des éthers ou des hydrocarbures ont été récemment synthétisées avec des méthacrylates photopolymérisés dans les pores de la couche de surface d'une membrane asymétrique en polyacrylonitrile [14].

Il y a eu également des tentatives de synthèse de la couche mince de surface

des membranes par dépôt de polymères à partir de produits gazeux d'un plasma froid. Un premier succès a été obtenu avec une membrane de pervaporation pour l'extraction du méthanol des milieux organiques [13].

Les membranes liquides supportées pour le transport facilité possèdent l'avantage de ne laisser diffuser que l'espèce qui est extraite sélectivement par le transporteur. Ces membranes très performantes sont peu stables à cause de la perte du transporteur liquide qui est simplement retenu par capillarité dans les pores d'une membrane microporeuse hydrophobe. Pour ramener la perte du transporteur à un niveau acceptable, les recherches s'orientent vers un greffage covalent du transporteur sur le polymère [15], d'une part, et vers la formation d'une couche de polymère aux entrées des pores dans lesquels le transporteur liquide est retenu, d'autre part (*figure 9*). La première voie conduit à un produit stable, mais onéreux : la fixation de complexes porphyrines-cobalt sur des polymères a ainsi donné naissance à des membranes très sélectives à l'oxygène dans l'air. Des résultats encourageants ont été obtenus avec la deuxième voie en formant aux entrées des pores une fine couche de polymère par polycondensation interfaciale, comme dans le cas des membranes composites d'osmose inverse [16].

Dans le domaine des procédés électromembranaires, on cherche à mettre au point des membranes bipolaires per-

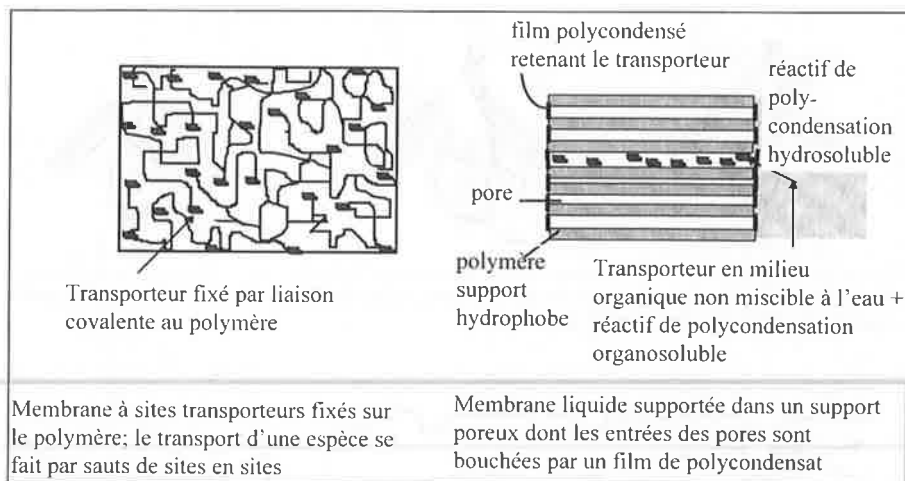


Figure 9 - Schémas de deux nouveaux types de membranes à transport facilité plus stables.

d'affinité spécifique aux biomolécules est très active. Dans ce cas, les membranes jouent le rôle d'un support offrant une grande surface d'échange et facile à mettre en œuvre. Ce principe peut également être appliqué aux dispositifs de traitements extra-corporels des maladies dues à la présence dans le plasma sanguin de molécules indésirables de type anticorps, antigène, ou complexe immun circulant. L'épuration biospécifique consisterait alors à fixer sur la membrane d'un module d'hémodialyse un ligand spécifique aux molécules à éliminer, et de faire circuler le sang dans ce module [8].

formantes et stables chimiquement et mécaniquement. Ces membranes peuvent permettre la dissociation de l'eau en ions H^+ et OH^- au niveau de l'interface entre leur partie anionique et leur partie cationique, et sont susceptibles d'être utilisées dans la production d'acides et de bases concentrées à partir de solutions salines (figure 10). De telles applications nécessiteront des membranes possédant une bonne résistance aux milieux acides et basiques concentrés et une bonne vitesse de dissociation de l'eau, tout en ayant une grande sélectivité ionique et une faible résistance électrique [17].

Dans le domaine biomédical, les chercheurs travaillent sur des membranes pour pancréas artificiels ; il s'agit des membranes qui permettent

l'échange de molécules (oxygène, substances nutritives...) entre le sang et des cellules vivantes capables de produire de l'insuline, tout en évitant leur contact direct (risques immunologiques minimisés). Un paramètre important dans ce cas est l'hémo-compatibilité du polymère utilisé. Dans ce but, des fonctions favorisant la biocompatibilité des membranes peuvent être greffées sur la surface des membranes.

On peut séparer d'un milieu complexe de biomolécules difficiles à synthétiser en les complexant spécifiquement à une entité chimique (inhibiteur, substrat...) ou biochimique (fragments de protéines, d'ADN...) fixée sur un support solide. C'est pourquoi, la recherche sur l'immobilisation, à la surface des membranes, des entités douées

Conclusion

Le large éventail des techniques disponibles pour mettre des matériaux organiques sous forme de membranes possédant des structures morphologiques et des configurations différentes permet de fabriquer des membranes adaptées à chaque problème de séparation, depuis la séparation à l'échelle moléculaire (gaz, solvants), jusqu'à la séparation des particules microniques et des micro-organismes, en passant par la séparation des ions et la dissociation de l'eau. Les techniques de formation *in situ* de structures organiques complexes (copolymères, réseau réticulé, greffons de polymères fonctionnels) sur un support dense ou asymétrique constituent des moyens élégants et peu coûteux pour fabriquer de nouvelles membranes sans avoir à passer par la mise au point fastidieuse des méthodes de synthèse industrielle pour ces nouveaux matériaux.

Si les membranes inorganiques possèdent un avantage indéniable en ce qui concerne la stabilité thermique, les membranes organiques, par leur faible coût et leur large éventail de structure chimique, sont plus à même d'apporter une réponse satisfaisante aux séparations exigeant des interactions avec des fonctions spécifiques fixées dans la matrice. Les deux types de membranes sont donc plus complémentaires que concurrents. En fait, les nouvelles applications des membranes, et par conséquent l'expansion du marché des membranes, dépendent de la capacité des chercheurs à mettre au point des membranes de plus en plus perméables,

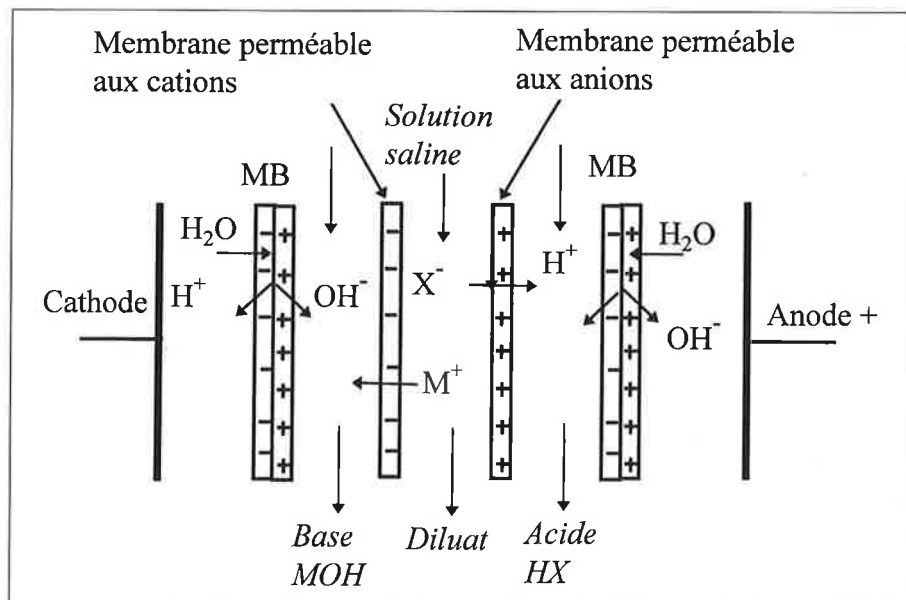


Figure 10 - Schéma du procédé de production d'acide et de base, à partir d'une solution de sel correspondant, par dissociation de l'eau avec des membranes bipolaires.

de plus en plus stables, et dont la sélectivité permet des séparations de plus en plus délicates. Ces applications vont certainement se multiplier dans le contexte d'une politique de la recherche de voies de croissance soutenable pour l'économie, ce qui est déjà en cours d'application dans l'Union européenne. Les problèmes les plus importants concernent la préservation de la qualité de l'air et de l'eau, et le recyclage des déchets qui y sont actuellement rejetés. Les voies explorées sont la récupération des solvants organiques dans les procédés les utilisant, l'élimination des gaz polluants des fumées industrielles, et la séparation des composés organiques et des ions métalliques dans les effluents aqueux... Les membranes contribuent également à la diminution de la consommation d'énergie, car les procédés mettant en œuvre les membranes sont généralement plus économiques en énergie que les procédés classiques. On envisage de plus en plus, pour réduire davantage les rejets nocifs, des systèmes dans lesquels les membranes font partie intégrante du procédé. On peut citer l'exemple de certains réacteurs dans lesquels les membranes jouent à la

fois le rôle de catalyseur et de séparateur pour contrôler le flux et la pureté des produits, ou de procédés de synthèse dans lesquels des modules à membrane sont intégrés pour amener les compositions à un niveau optimal pour chaque étape du procédé.

Le secteur biomédical constitue déjà un marché très important des membranes organiques (membranes pour les reins et les poumons artificiels), et on attend une forte expansion de ce débouché dans le futur. Dans ce domaine, les techniques d'affinité vont probablement avoir des perspectives nouvelles qui ne sont pas encore entièrement imaginables à l'heure actuelle.

Références

- [1] Kesting R. E., *Synthetic Polymer Membranes : a structural perspective*, Wiley, New York, 1985.
- [2] Koros W. J., Fleming G. K., *J. Membrane Sci.*, 1993, 83, p. 1.
- [3] Strathmann H., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A16, VCH, Weinheim (FA), 1990.
- [4] Lloyd D., Kinzer K. E., Tseng H. S., *J. Membrane Sci.*, 1990, 52, p. 239.
- [5] Peterson R. J., *J. Membrane Sci.*, 1993, 83, p. 81.
- [6] Néel J., *Pervaporation*, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 1997.
- [7] Bonnin A., *Génie des procédés*, vol. J2 II, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1996, p. J 2840.
- [8] Göhl H., Storr M., *Preprints of International Conference on Membrane Science and Technology*, Beijing, Juin 1998, p. 166.
- [9] Stern S. A., *J. Membrane Sci.*, 1994, 94, p. 1.
- [10] Rebattet L., Escoubes M., Genies E., Pineri M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 57, p. 1595.
- [11] Koros W. J., conférence plénière à *International Conference on membrane science and technology*, Beijing, Juin 1998.
- [12] Bai S., Hsue G., *J. Membrane Sci.*, 1998, 147, p. 117.
- [13] Voir Rapport de contrat BRITE de l'Union européenne BREU-CT-91-0408 : *Development of new Pervaporation Membranes and Processes to Separate alcohols-ethers-hydrocarbons mixtures*, édité par GERTH (IFP), Rueil Malmaison, 1995.
- [14] Ulbricht M., Schwarz H. H., *J. Membrane Sci.*, 1997, 136, p. 25.
- [15] Tsuchida E., Nishide H., Ohyanagi H., Kawakami H., *Macromol.*, 1987, 20, p. 1907.
- [16] Wang Y., Thio Y. S., Doyle F. M., *J. Membrane Sci.*, 1998, 147, p. 109.
- [17] Strathmann H., *Membrane Processes in Water and Waste Water Treatments*, édité par European Membrane Society, Université de Toulouse, 1998.

SANOFI CHIMIE

78-84, avenue Raspail - 94255 GENTILLY Cédex
Tél. : 01 41 24 70 00 - Fax : 01 41 24 76 06

Précurseurs « métalloorganiques » et dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse

Lydie Valade* directeur de recherche, **Francis Teyssandier**** directeur de recherche

Summary : *Metal-organic precursors and chemical vapor deposition*

Chemical vapor deposited thin films can be prepared by using metal-organic precursors, specifically designed to undergo decomposition at lower temperatures than conventional precursors. The chemical and process related concepts used for the design of the molecules, and the behavior of these molecules in terms of reactivity both in the gas phase and at the surface of the parts to be coated are illustrated by means of various examples.

Mots clés : *Chimie de coordination, précurseurs métalloorganiques, MOCVD, dépôt chimique en phase vapeur, films minces.*

Key-words : *Coordination chemistry, metal-organic precursors, MOCVD, chemical vapor deposition, thin films.*

La nécessité de réunir dans un même matériau des propriétés souvent antinomiques a conduit à la création de matériaux composites dont les différents constituants assurent des fonctions spécifiques. La réalisation de couches minces sur des pièces massives engendre ainsi une forme de matériau composite constitué d'une partie volumique assurant généralement les propriétés de structure et d'une partie superficielle destinée à conférer des propriétés de surface particulières, optimiser les interactions avec l'environnement ou établir les résistances convenables aux sollicitations de pièces mécaniques en cours d'utilisation.

Différentes techniques d'élaboration de revêtements sous forme de couches minces sont disponibles. On distingue traditionnellement entre les procédés de dépôt physique à partir d'une phase gazeuse (PVD, pour physical vapor deposition [1]), qui sont en fait des processus d'évaporation-condensation, et les procédés de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (CVD, pour chemical vapor deposition, est le sigle proposé par J. Blocher [2] et adopté de manière internationale) dans lesquels des réactions chimiques interviennent. D'une manière générale, la mise en œuvre d'un processus d'activation physique [3-6] a pour but de rendre les espèces plus réactives et d'obtenir ainsi des vitesses de dépôt plus élevées à des températures plus faibles. La conséquence est dans la majorité des cas la formation de matériaux hors équilibre thermodynamique et fortement désorganisés. Actuellement, de nombreux procédés tels que la CVD assistée plasma [3] ou la pulvérisation réactive [4] ne ressortissent plus à cette classification, en rai-

son de la mixité des processus physico-chimiques qui y sont impliqués.

Le procédé CVD purement thermiquement activé, traité dans cet article, est un procédé plus souple, de mise en œuvre relativement aisée et qui permet de revêtir des surfaces concaves ou l'intérieur de cavités. Il consiste à chauffer suffisamment la pièce à revêtir pour que des réactions chimiques engendrent à partir de réactifs gazeux les films solides souhaités en tous points de la pièce. Selon les domaines d'application concernés (électronique, mécanique, optique, corrosion...), les films sont constitués de métaux ou de céramiques (carbures, nitrures, borures, siliciures...) déposés sur des substrats divers (silicium, quartz, verre, aciers...). Le procédé CVD a déjà été décrit par le passé dans *L'Actualité Chimique* [7, 8] et nous invitons le lecteur à se reporter à ces articles ainsi qu'aux références suivantes [9, 10] pour plus de détails sur le procédé.

La voie métalloorganique

L'une des limitations pour la mise en œuvre de la CVD thermiquement activée est le niveau de température élevé nécessaire pour que les cinétiques réactionnelles soient compatibles avec une application industrielle. Ainsi, les températures supérieures à 800 °C qui sont requises par l'usage de précurseurs gazeux classiques (halogénures de métaux de transition, méthane, diazote...) ne permettent pas de traiter les matériaux thermiquement sensibles (aciers, verres, polymères...). Cette contrainte est en partie levée par l'utilisation de molécules précurseurs dont la plus grande labilité des liaisons (concept de chimie douce) [11] permet d'abaisser de manière très significative la température de réaction (gamme typique de température de dépôt : 150 à 600 °C). On parle de procédé OMCVD (pour organometallic chemical vapor deposition) lorsque les composés précurseurs sont essentiellement organométalliques (composés à liaisons

* Laboratoire de chimie de coordination (CNRS - UPR 8241), 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4.
Tél : 05.61.33.31.38. Fax : 05.61.55.30.03.
E-mail : valade@lcc-toulouse.fr

** Institut de Science et du Génie des Matériaux et des Procédés (CNRS - UPR 8521), Université de Perpignan, avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan Cedex. Tél : 04.68.66.21.01. Fax : 04.68.66.17.26.
E-mail : fteyssa@univ-perp.fr

métal-carbone) et de manière plus générale de MOCVD (pour metal-organic chemical vapor deposition) pour tout type de composé comprenant une liaison métal-non métal (par exemple les composés à liaisons métal-azote ou métal-oxygène). C'est de cette forme particulière du procédé CVD utilisant des précurseurs métalloorganiques et de la chimie qui lui est associée que nous traiterons dans cet article.

Dans le domaine de la CVD, les composés métalloorganiques offrent les avantages suivants par rapport aux précurseurs classiques :

- i) la plupart d'entre eux se décomposent à des températures relativement basses (150-600 °C),
- ii) ils permettent d'apporter l'ensemble des atomes nécessaires à la formation du film dans une seule molécule,
- iii) ils peuvent être purifiés aisément selon leur nature par sublimation, recristallisation ou distillation.

La connaissance des différentes voies de synthèse et des mécanismes associés est précieuse pour prévoir les modes de décomposition probables des molécules. Ce point est particulièrement important en MOCVD où les molécules précurseurs sont constituées des atomes nécessaires à la formation du revêtement, éventuellement déjà liés entre eux (cette condition n'est cependant pas nécessaire) de manière similaire à celle du matériau final et de ligands qui doivent être labiles afin d'éviter les problèmes de contamination. La conception des molécules, par le choix des liaisons et des ligands, correspond à une approche d'ingénierie moléculaire qui permet de satisfaire, en plus des critères généraux, des critères spécifiques imposés par les contraintes du procédé tels qu'ajuster la volatilité et/ou le point de fusion d'un précurseur.

L'étude de précurseurs métalloorganiques de dépôts CVD céramiques ou métalliques fait appel à une méthodologie spécifique dont les phases schématisées sur la *figure 1* relèvent de disciplines variées et complémentaires : chimie de coordination, chimie du solide, génie des procédés... La conception et le choix des molécules précurseurs seront illustrés dans cet article en relation avec leur utilisation en MOCVD.

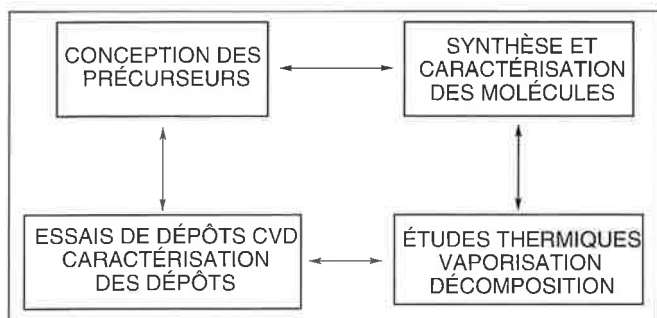


Figure 1 - Méthodologie d'étude de précurseurs moléculaires pour la MOCVD.

Le dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse

Dans le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse, les différents éléments nécessaires à la constitution du revêtement sont apportés sous la forme de molécules gazeuses sur la surface à revêtir. Cette surface doit être por-

tée à température suffisamment élevée pour que les réactions chimiques nécessaires à la formation du revêtement se développent avec des cinétiques satisfaisantes. On distingue deux familles de réacteurs : i) les réacteurs à parois chaudes, qui sont en fait constitués d'un four dans lequel les parois du réacteur et les pièces à revêtir sont toutes à la température de dépôt, et ii) les réacteurs à parois froides dans lesquels seules les pièces à revêtir sont chauffées par induction ou par effet Joule. Tous les paramètres d'élaboration importants dans le procédé CVD, le sont également dans le procédé MOCVD : température de substrat, pression totale, composition de la phase gazeuse initiale, débit des gaz. Les principaux processus physico-chimiques qui interviennent dans le procédé peuvent être identifiés à partir du schéma représenté dans la *figure 2*.

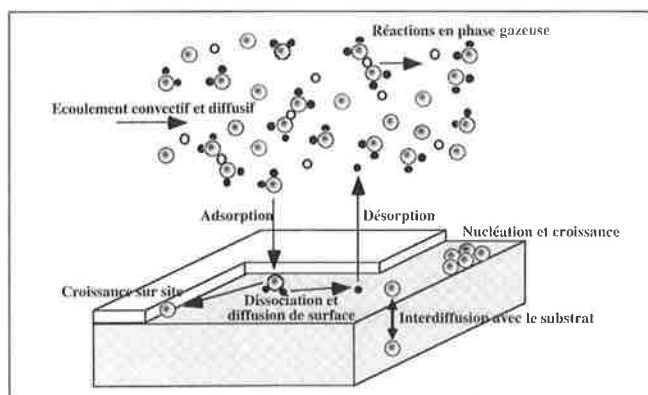


Figure 2 - Schéma des principaux phénomènes intervenant en CVD.

Le transport des molécules depuis l'entrée du réacteur jusqu'à la surface s'effectue par convection et diffusion couplées avec les transferts thermiques s'il existe des gradients de température (réacteurs à parois froides). Les écoulements sont laminaires, et du fait des vitesses modérées des gaz, les fluides sont considérés comme incompressibles. Selon la nature du réacteur utilisé (parois froides ou parois chaudes), le mélange gazeux réactif peut avoir un temps de séjour et une température suffisants pour que des réactions en phase homogène se développent, engendrant ainsi des espèces gazeuses différentes de celles introduites à l'entrée du réacteur. Sur la surface, les molécules gazeuses s'adsorbent et se dissocient en libérant les ligands qui se désorbent. Les atomes ou groupes d'atomes qui y demeurent peuvent diffuser pour engendrer de nouveaux germes de croissance, ou atteindre des sites de moindre potentiel et contribuer à la croissance d'un cristal. Enfin, pendant les premiers instants du dépôt lorsque les molécules arrivent sur la surface du matériau support, il peut y avoir interdiffusion entre ces nouveaux atomes et les atomes du substrat.

Bien que les phénomènes physico-chimiques rencontrés dans le procédé MOCVD soient identiques à ceux du procédé CVD, la démarche de l'expérimentaliste est sensiblement différente. En effet, dans le procédé à haute température, chaque espèce moléculaire introduite dans le réacteur n'apporte qu'un des éléments nécessaires au dépôt, toutes les molécules étant supposées se dissocier totalement après adsorption. En revanche, aux plus faibles températures mises en œuvre en MOCVD, les liaisons les plus fortes entre

atomes de la molécule de départ pourront subsister dans le matériau adsorbé. Il convient donc de bien concevoir la structure de ces molécules pour favoriser les liaisons désirées et éviter l'incorporation d'éléments non souhaités.

Relations entre la structure des molécules et le procédé MOCVD

La décomposition de la molécule est une étape requise pour réaliser le revêtement dans le procédé CVD. Idéalement, cette décomposition ne doit se produire que sur la surface en croissance. Dans la pratique, la phase gazeuse est chauffée soit par le réacteur (procédé à parois chaudes), soit par la pièce à revêtir (procédé à parois froides) et peut donc être l'objet de réactions en phase homogène. Dans le procédé MOCVD, du fait de la faible stabilité thermique des précurseurs, cette décomposition peut même intervenir dès l'étape de vaporisation du précurseur. Le processus de décomposition doit donc être dirigé par le chimiste qui construit le précurseur MOCVD en fonction de la stabilité des ligands de telle sorte que certaines liaisons soient brisées de manière privilégiée et d'autres soient conservées. Le choix de l'architecture des molécules et son influence sur les différentes étapes du procédé MOCVD sont détaillés et illustrés dans les paragraphes qui suivent.

Critères de conception des molécules

Critères moléculaires

L'utilisation de la voie métalloorganique encourage la conception de précurseurs unimoléculaires qui contiennent déjà le type de liaison attendu dans le dépôt (*prevenient precursors*). De tels précurseurs dans le cas de dépôts de phases céramiques binaires de type MX se présentent souvent sous la forme schématisée dans la figure 3. Bien que la liaison M-X ne soit pas requise pour la formation du dépôt, elle est énergétiquement favorable et contribue donc à l'abaissement de la température d'élaboration.



M = métal ou élément de groupe principal
X = hétéroatome C, N, Si ...
L = ligands et R = substituants

Figure 3 - Formule générale de précurseur unimoléculaire de phases binaires de type MX.

Des ligands et des substituants très variés σ ou π liés sont rencontrés dans les précurseurs unimoléculaires de dépôts céramiques (figure 4). Leur choix résulte le plus souvent d'hypothèses de mécanismes de décomposition intramoléculaire conduisant à la formation de sous-produits réputés stables. Les énergies de liaison des différents éléments et groupements qui constituent les molécules sont des indications précieuses pour prévoir les mécanismes de décomposition. En effet, les molécules sont construites de telle sorte

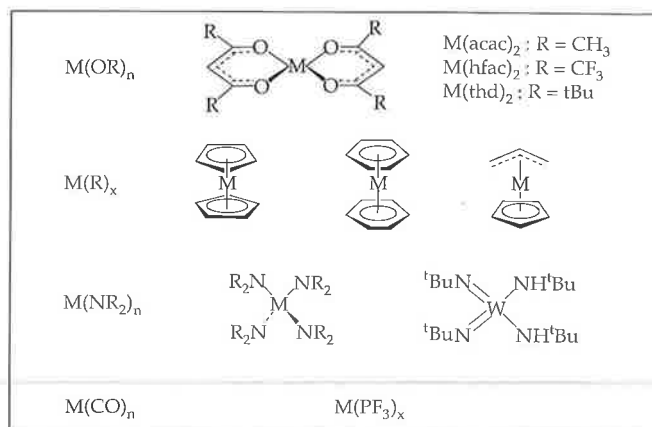


Figure 4 - Quelques exemples de précurseurs pour le procédé MOCVD.

que l'énergie de liaison métal-hétéroatome M-X soit plus grande que les énergies de liaison métal-ligand M-L et hétéroatome-substituant X-R (voir figure 3). Par exemple, le composé $CpTiCl_2N(SiMe_3)_2$ a été conçu pour que la liaison Ti-N soit conservée après élimination des ligands et substituants par combinaison du chlore et des groupements triméthylsilyles selon le schéma 1. La présence de chlorure de triméthylsilyle et de cyclopentadiène a effectivement été confirmée expérimentalement, soit dans les effluents gazeux lors de l'analyse thermique du composé, soit dans les condensats de sortie de réacteur lors des expériences de CVD [12].

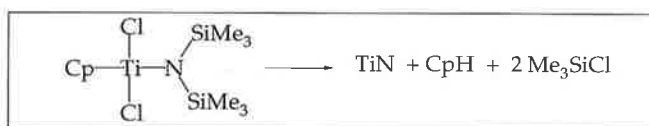


Schéma 1.

Comme pour les éléments non métalliques, l'énergie de liaison métal-hétéroatome décroît avec la multiplicité de la liaison selon la séquence $M \equiv X > M = X > M - X$. Ainsi, le complexe organoimido de tungstène $(tBuN)_2W(NHtBu)_2$ (figure 4) contenant deux doubles liaisons $W=N$ a été utilisé avec succès pour réaliser des dépôts de nitrure de tungstène alors qu'avec des dérivés alkylamido, l'azote est entraîné hors du réacteur sous forme d'ammine (*vide infra*) [13].

La formation de certaines phases peut être favorisée par la conception de précurseurs unimoléculaires. Ainsi, la préexistence de certaines liaisons dans la molécule de départ peut orienter l'accès à des phases de stoechiométrie prédéfinie. Par exemple, Aylett et Tannahill [14] déposent selon le schéma 2 une phase basse température $\beta\text{-FeSi}_2$ difficile à obtenir par une autre voie.

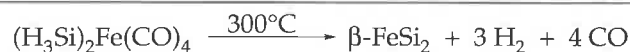


Schéma 2.

Critères liés au procédé

Les critères permettant de sélectionner les précurseurs potentiels de céramiques dépendent en premier lieu du procédé auquel ils sont appliqués (CVD, sol-gel, pyrolyse) [15]. Pour être susceptibles d'être utilisés comme précur-

seurs CVD, les composés métalloorganiques doivent posséder un certain nombre de propriétés qui sont réunies dans le *tableau I*.

Tableau I - Critères généraux utilisés pour la conception et la sélection de précurseurs moléculaires en MOCVD.

Propriétés physico-chimiques	bonne volatilité haute pureté liquide plutôt que solide bonne stabilité durant le stockage stable chimiquement vis-à-vis de l'oxydation et de l'hydrolyse à température ambiante
Propriétés thermiques	bonne stabilité thermique durant la vaporisation et le transport en phase gazeuse décomposition conduisant au matériau désiré sans contamination
Sécurité et industrialisation	non toxique non pyrophorique non corrosif disponible en grande quantité à faible coût

Lors de la construction atomique menant à la conception d'un précurseur, le choix des substituants des éléments à déposer doit prendre en compte ces propriétés. Ce choix peut, à titre d'exemple, être motivé par l'utilisation d'un précurseur liquide plutôt que solide pour que sa vaporisation soit plus facile à mettre en œuvre. Il est donc intéressant pour une même famille de précurseurs d'abaisser la température de fusion sans trop modifier les autres propriétés par le choix de substituants appropriés. Les exemples rassemblés dans le *tableau II* montrent que la substitution d'un hydrogène du groupe cyclopentadiényle par un groupement méthyle induit un abaissement très significatif de la température de fusion du composé. Ce phénomène, attribuable à une diminution des forces d'interactions intermoléculaires en phase condensée, peut s'expliquer par l'augmentation de l'encombrement stérique et l'abaissement de la symétrie de la molécule [16].

Tableau II - Comparaison entre les températures de fusion de quelques métallocènes d'après réf. [17].

Composé	Température de fusion (°C) : R=H	R=CH ₃ (°C)
(η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ V	168	27
(η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ Cr	172	35
(η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ Fe	173	38
(η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ Co	174	35
(η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ Ni	171	37

Vaporisation de la molécule

Volatilité

Les molécules précurseur du dépôt étant apportées sur la surface à revêtir sous forme gazeuse, la vaporisation de ces précurseurs, qui sont liquides ou solides à la température ambiante, est une étape nécessaire qui requiert une volatilité suffisante. En effet, pour que la molécule soit utilisable en

CVD, il faut qu'elle présente une tension de vapeur d'au moins 10 Pa à la température de vaporisation. La température de vaporisation ne pouvant être trop grande pour des problèmes de stabilité thermique, comme nous le verrons ci-dessous, il convient d'empêcher le plus possible les associations fortes en phase condensée entre les ligands et les substituants des éléments. Ainsi, les interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène, celles favorisant la formation de liaisons covalentes (oligomérisation, polymérisation), les associations de type ionique (sels) ont une influence sur les températures de fusion (*vide supra*) et abaissent considérablement la volatilité. Les molécules seront donc de préférence des monomères indépendants en phase condensée pour être mobiles et volatiles.

Les complexes de métaux de transition les plus volatils sont typiquement monomères et contiennent souvent des ligands fluorés [10]. Par exemple, parmi les complexes β -dicétonates utilisés comme précurseurs de films minces d'oxydes supraconducteurs de type YBaCuO, les complexes de métaux de basse coordinence comme l'acétylacétonate de cuivre Cu(acac)₂ (*figure 4*) sont monomères et volatils et le remplacement des substituants méthyles par des trifluorométhyles, Cu(hfac)₂, diminue les interactions de type liaison hydrogène et accroît la volatilité. Les éléments de coordinence plus élevée que le cuivre s'associent, le plus souvent, en oligomères pour compléter leur sphère de coordination : le complexe du baryum à ligand thd (*figure 4*) est tétramère et s'écrit [Ba(thd)₂]₄ [18]. Pour empêcher l'oligomérisation qui diminue la volatilité, des ligands présentant un encombrement stérique plus important ou multidentés ont été utilisés [10].

Compétition vaporisation - décomposition

La faible stabilité thermique des précurseurs métalloorganiques, qui est la propriété recherchée pour élaborer des revêtements à température modérée, peut être un handicap pour la reproductibilité des expériences de dépôt et donc la maîtrise du procédé. En effet, pour atteindre une tension de vapeur suffisamment élevée, il faut chauffer le précurseur dans sa forme condensée, et sans un contrôle précis de ce processus, la décomposition thermique de la molécule peut être en compétition avec sa vaporisation. Ce n'est plus alors l'intégralité de la molécule qui est vaporisée, mais les seuls produits de décomposition vaporisables à la température considérée. Les produits de décomposition non vaporisables demeurent alors dans le creuset d'évaporation, se polymérisent et modifient la nature et la vitesse de vaporisation des espèces résiduelles. On conçoit que, dans ces conditions, la composition de la phase gazeuse soit mal contrôlée et puisse évoluer en fonction des processus de décomposition en phase condensée. A titre d'illustration, les conditions de vaporisation de Cp₂V, molécule précurseur solide du carbure de vanadium, sont présentées dans la *figure 5*. Au-dessous de 123 °C, le processus de vaporisation est une sublimation pure et la vitesse de dépôt est linéaire avec le temps jusqu'à épuisement du précurseur. Au-dessus de 123 °C, la molécule se décompose dans le creuset de vaporisation et ce sont des molécules produites de décomposition, telles que CpH, CpV, qui sont entraînées dans la phase gazeuse. Dans ce cas, les

proportions des espèces vaporisées peuvent évoluer au cours du temps, et le processus de dépôt est interrompu prématurément lorsque tout le précurseur est décomposé.

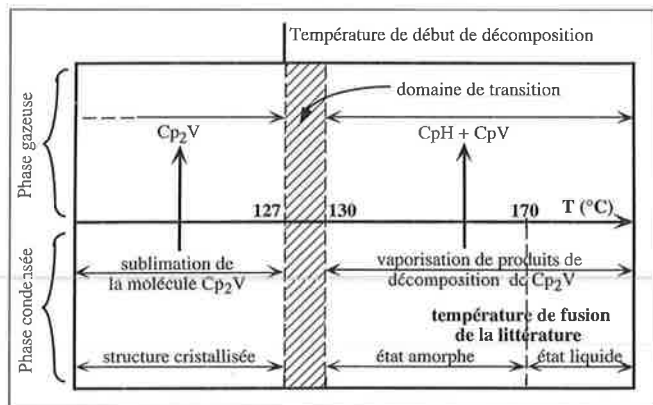


Figure 5 - Schéma résumant le comportement thermique de Cp_2V d'après [19].

Transport en phase gazeuse et réactivité de la molécule

La molécule précurseur étant vaporisée, elle est alors transportée en phase gazeuse jusqu'à la surface à revêtir. Durant son transport, elle peut également se décomposer ou réagir avec d'autres molécules gazeuses. Les réactions en phase homogène sont favorisées par des températures, des temps de séjour, et des pressions élevés. Leurs influences seront donc sensibles surtout dans les réacteurs à parois chaudes (ces phénomènes peuvent cependant être également significatifs dans des réacteurs à parois froides) où elles vont engendrer une variété de nouvelles molécules aux structures et réactivités très diverses qui seront en compétition sur la surface. Les mécanismes réactionnels qui sont rencontrés avec les petites molécules inorganiques sont essentiellement des dissociations unimoléculaires et des réactions bimoléculaires de déplacement, d'association ou de métathèse. Les précurseurs organométalliques sont constitués d'un plus grand nombre d'atomes ce qui entraîne en particulier une plus grande variété de mécanismes de décomposition intramoléculaire : bêta-élimination, états de transition à 3, 4, 5 ou 6 centres. Plusieurs mécanismes sont généralement en compétition, la nature de la réaction favorisée dépendant des paramètres expérimentaux (pression, température). Il est donc important de bien connaître ces mécanismes.

Des mécanismes de décomposition de complexes à ligands alkyles ont pu être expliqués. En particulier, Linney et Russell [20] ont pu montrer grâce à l'utilisation de la technique de pyrolyse en phase gazeuse sous laser IR que le mécanisme de décomposition du diéthylzinc utilisé comme source de zinc ne se produit pas par rupture homolytique de la liaison Zn-C, mais suivant un mécanisme de double bêta-activation de l'hydrogène des méthyles représenté sur le schéma 3.

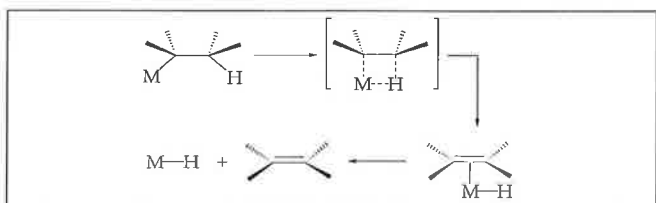


Schéma 3.

Des activations d'atomes d'hydrogène à plus longue distance et des activations de groupements méthyles ont aussi été évoquées pour expliquer la décomposition de composés organoimido de métaux de transition. La nature des sous-produits de décomposition accompagnant la formation de nitrure de tungstène à partir de $(tBuN)_2W(NHtBu)_2$ permet en effet de proposer ces types d'activation pour des mécanismes réactionnels en phase homogène ou sur la surface (schéma 4). Ces réactions produisent de l'isobutène et de l'acétonitrile dont l'évacuation sans réaction hors du réacteur explique la faible contamination des films par du carbone non lié [13].

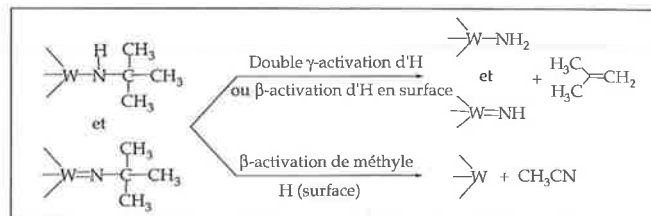


Schéma 4.

Dans les ligands cyclopentadiényles, souvent présents dans les précurseurs de MOCVD, la déshydrogénation résultant de l'activation des atomes d'hydrogène, ne se produit que dans certaines conditions de température de dépôt. Lors des dépôts de cuivre à 330 °C suivant le schéma 5, le ligand cyclopentadiényle est retrouvé dans la phase gazeuse sous la forme de cyclopentadiène et de dihydrofulvalène (DHF) et les dépôts sont faiblement pollués par le carbone [21].

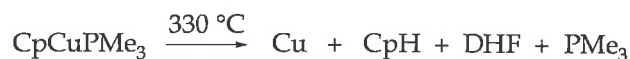


Schéma 5.

En revanche, à plus haute température ($\approx 500\text{ }^\circ\text{C}$), il a été montré dans des composés du vanadium, [22, 23], que le cyclopentadiényle subit une déshydrogénation produisant des espèces $(C_5H_{5-n})VH_n$. Le cycle déstabilisé se rompt et les fragments réactifs CH_x produits se décomposent et introduisent dans le dépôt du carbone en excès par rapport à la quantité nécessaire pour former le carbure de vanadium V_4C_3 (schéma 6). Il est à noter que le mélange $V_4C_3 + C$ ainsi obtenu est hors équilibre.



Schéma 6.

Le problème du carbone en excès dans les dépôts obtenus par MOCVD est un problème constant qui résulte de la décomposition des groupements hydrocarbonés présents dans les molécules utilisées comme précurseurs. L'ajout d'hydrogène à la phase gazeuse est souvent le moyen utilisé pour saturer les fragments de décomposition et les stabiliser en phase gazeuse. Dans le cas de l'utilisation de composés cyclopentadiényles, il est également possible de stabiliser le ligand en phase gazeuse par substitution d'un atome

d'hydrogène par des groupements alkyles ou silyles. Nous avons déjà vu dans le paragraphe « Critères liés au procédé » que ce type de substitution engendre l'abaissement de la température de fusion du composé. La présence de substituants à fort encombrement stérique sur le cycle est, de plus, connue pour son effet protecteur vis-à-vis des attaques chimiques de l'atome métallique, spécialement pour les métaux de transition des premières colonnes. De fait, lors des expériences de dépôt utilisant le bis(tertiobutylcyclopentadiényle)vanadium, $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{V}$, l'obtention de carbure de vanadium exempt de carbone excédentaire peut s'expliquer par le mécanisme proposé dans le schéma 7 qui suppose que l'espèce réactive résultant de la décomposition du précurseur est $\text{V} = \text{CH}_2$ [24].

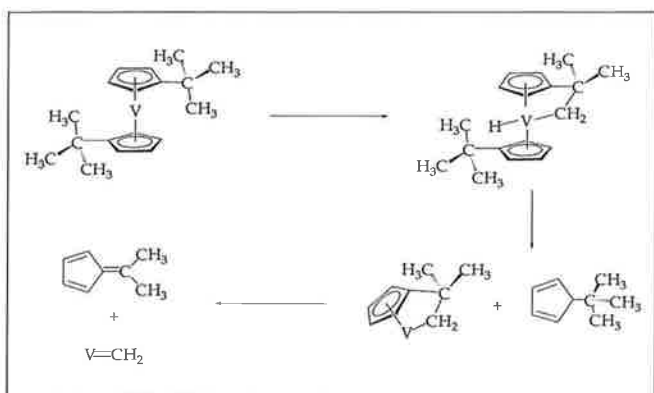


Schéma 7.

Les hypothèses sur les mécanismes de décomposition des molécules sont difficiles à vérifier sur le plan expérimental et l'on se contente, le plus souvent, de vérifier les mécanismes probables par l'analyse des fragments présents dans la phase gazeuse. Bien que les mécanismes de décomposition par ionisation électronique soient différents des mécanismes de pyrolyse, l'ionisation électronique sous tensions variables et l'analyse des ions formés par spectrométrie de masse peuvent fournir des renseignements sur les différents fragments susceptibles de se former en phase gazeuse. Un

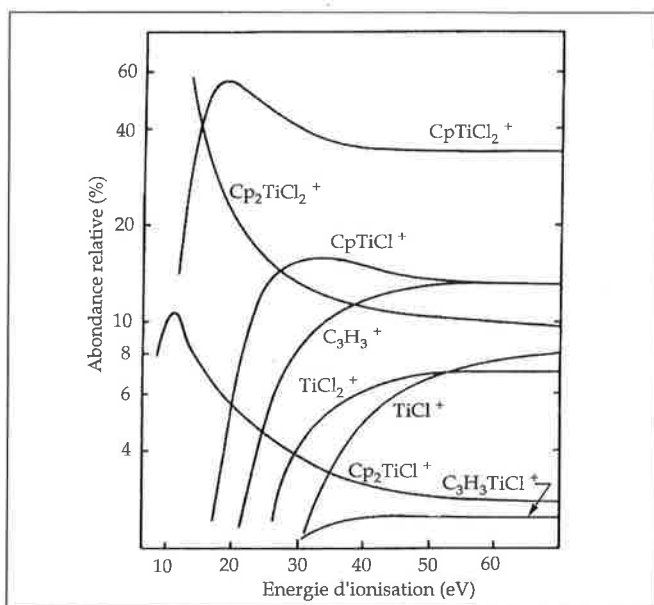


Figure 6 - Clastogramme logarithmique pour les ions positifs issus de la décomposition par ionisation de Cp_2TiCl_2 d'après [25].

schéma de fragmentation détaillé est proposé dans la bibliographie pour le dichlorotitanocène à partir de l'observation des transitions métastables et d'un clastogramme (figure 6).

Les réactions unimoléculaires initiales révélées par les transitions métastables indiquent la compétition entre la perte d'un groupement Cp et la perte de Cl bien que l'abondance de $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2^+$ suggère l'élimination préférentielle du groupement cyclopentadiényle. Les ions les plus abondants sont formés suivant le schéma 8 [25].

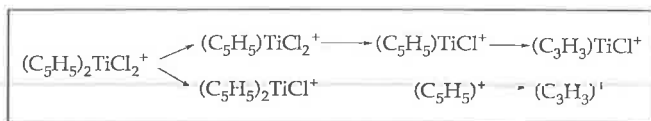


Schéma 8.

Enfin, mentionnons que la réactivité élevée de certaines molécules en phase gazeuse peut conduire à des phénomènes de germination en phase homogène. Ils résultent le plus souvent de recombinaison de radicaux issus de prédécomposition ou de formation d'adduits produits par des réactions de type acide-base de Lewis [26]. Dans le cas de la formation de films de $[\text{ZnSe}]_n$ à partir de diméthylzinc et d'hydrogène sélénié, des phénomènes de germination ont été observés et l'ajout de triazine ou de triéthylamine permet de bloquer les préreactions en phase homogène (schéma 9 a) par la formation préférentielle d'un adduit plus stable, $\text{Me}_2\text{Zn.L}$ (schéma 9 b) [27].

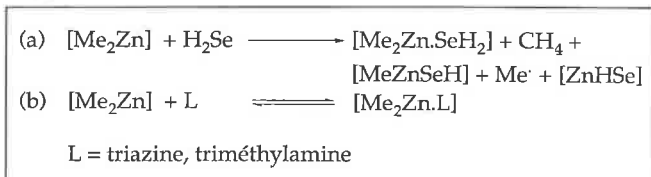


Schéma 9.

Réaction de la molécule en surface et influence de coprécurseurs

Les différentes molécules formées au cours de la vaporisation et du transport arrivent sur la surface où elles vont s'adsorber. Dans les réacteurs à parois froides, elles doivent dans un premier temps s'accommoder thermiquement. L'accroissement d'énergie interne qui en résulte peut être transformé, soit en énergie cinétique favorisant la désorption, soit converti en énergie de rotation et de vibration qui induisent la décomposition de la molécule.

L'étape d'adsorption et d'adaptation à la surface peut être rapprochée de celle observée pour les complexes de métaux de transition précurseurs de catalyseurs supportés. Les mécanismes de chimie de surface, observés dans ce cas, montrent des dissociations de ligands et la formation de liaisons métal-métal ou métal-oxygène quand il s'agit d'un support de type silice. L'utilisation de diverses techniques et en particulier de l'EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) a permis par exemple d'expliquer le mécanisme de formation de l'hydrure de zirconium supporté sur silice à partir du tétranéopentylzirconium [28]. Les divers modes d'association de l'étain sur une surface métallique supportée (figure 7) sont un autre exemple de modèles d'adsorption très comparables à ceux de la CVD.

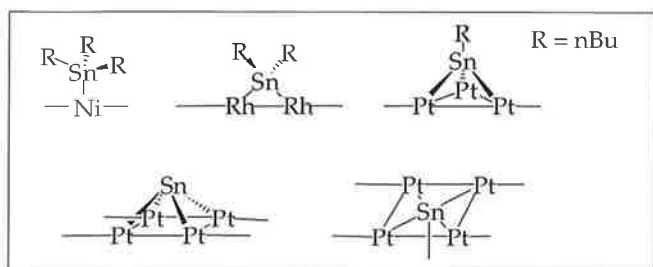


Figure 7 - Structures observées pour des complexes organométalliques de l'étain supportés sur métaux [28].

En MOCVD, l'adsorption et la décomposition de la molécule à la surface du substrat doivent se produire avec élimination des substituants et si possible, dans le cas de précurseurs unimoléculaires, conservation de la liaison M-X de départ. Cette liaison privilégiée dans la molécule est toutefois souvent détruite, ce qui oblige l'introduction de précurseurs additionnels ou coprécurseurs pour obtenir le revêtement souhaité. Ainsi, bien que la liaison Ti-N soit courte et donc relativement forte dans le composé $CpTiCl_2N(SiMe_3)_2$ (1,883(6) Å, proche d'une liaison multiple), ce précurseur conduit à des dépôts de carbonitride de titane pauvres en azote du fait de la rupture de cette liaison [12]. Un autre exemple de rupture de la liaison Ti-N est fourni par les complexes homoleptiques à ligand amido utilisés comme précurseurs de nitrures [29] (schéma 10). Comme dans le cas précédent, c'est le carbonitride qui est formé, et il est nécessaire d'ajouter de l'ammoniac pour obtenir majoritairement le nitrure.

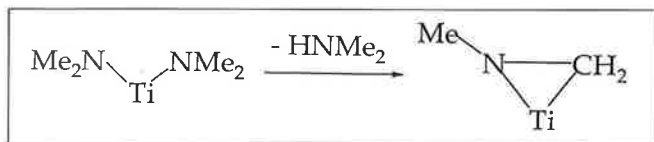


Schéma 10.

En présence d'ammoniac, le composé subit une réaction de transamination qui inhibe la formation de la liaison métal-carbone et favorise la formation de nitrure de titane comme le montre le schéma 11 établi par Rhul *et al.* [30].

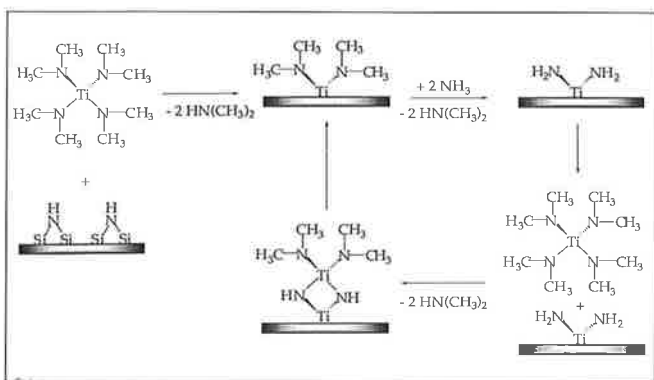


Schéma 11.

Une autre voie intéressante pour le contrôle des matériaux déposés est l'introduction de molécules additionnelles pour influencer les mécanismes de surface. Nous avons mentionné plus haut que l'ajout d'hydrogène était utilisé pour éviter la réaction à la surface des substrats de fragments

de décomposition de ligands carbonés et en particulier du cyclopentadiényle. Un autre exemple est celui du blocage de l'adsorption de ligands susceptibles, comme le cyclopentadiényle, d'introduire du carbone en excès. Gueroudji *et al.* ont montré que la décomposition du bis-(benzène) chrome conduit à des dépôts de carbure de chrome. Dans des conditions de dépôt similaires, l'ajout d'hexachlorobenzène à la phase gazeuse permet de bloquer l'adsorption dissociative du benzène sur la surface et d'orienter le dépôt vers la formation de chrome pur [31].

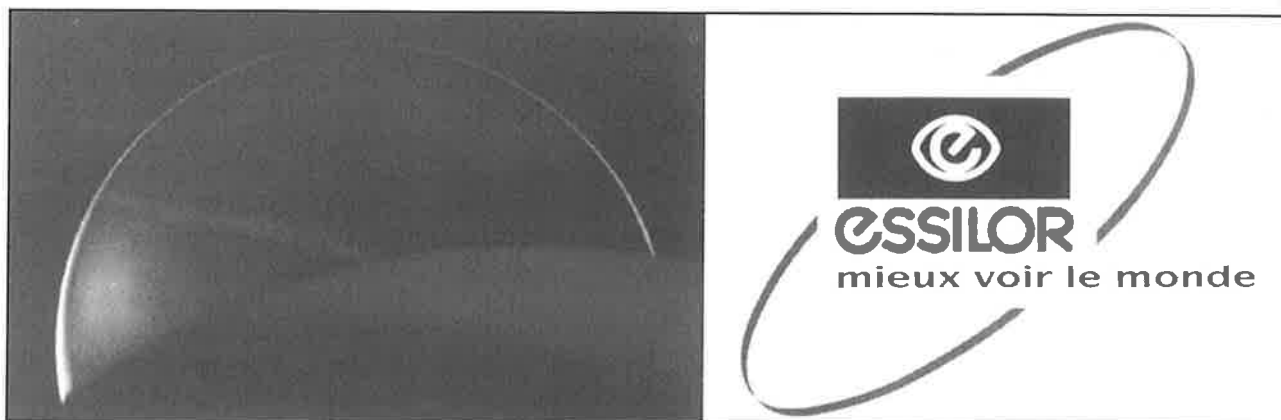
Conclusion

Le procédé CVD est connu de longue date et largement utilisé dans l'industrie. Le traitement de pièces thermiquement sensibles requiert l'usage de précurseurs moins stables thermiquement que les molécules inorganiques traditionnelles : les composés métalloorganiques. La structure moléculaire de ces composés (nature des ligands, des substituants, énergie de liaisons) est conçue suivant plusieurs critères et de manière à orienter ou favoriser la rupture sélective de certaines liaisons ainsi que l'élimination des ligands indésirables. C'est cette démarche d'ingénierie moléculaire que nous avons tenté d'illustrer dans cet article, au moyen de plusieurs exemples. Cette démarche demeure cependant, pour une grande part, fondée sur la culture des spécialistes de la synthèse. Les mécanismes réactionnels, surtout en surface, sont pour la plupart encore méconnus ou trop souvent hypothétiques et seulement vérifiés *a posteriori* (*i.e.* par l'analyse des sous-produits). Des progrès essentiels pour la maîtrise de la composition et de la microstructure des revêtements déposés sont donc attendus de la connaissance des mécanismes réactionnels, grâce à une démarche conjointe théorique et expérimentale.

Références

- [1] Reichelt K., Jiang X., The preparation of thin films by physical vapour deposition methods, *Thin Solid Films*, **1990**, 191, p. 91-126.
- [2] Blocher J.M., Integrating factors in chemical vapor deposition, dans : *Vapor Deposition*, Powell C.F., Oxley J.H., Blocher J.M. Eds.; John Wiley & Sons, New-York, London, Sydney, **1967**, p. 3-17.
- [3] Randhawa H., Review of plasma-assisted deposition processes, *Thin Solid Films*, **1991**, 196, p. 329-349.
- [4] Schiller S., Heisig V., Beister G., Steinfeld K., Strumpf I., Korndorfer C.H.R., Sieber W., Deposition of hard wear-resistant coatings by reactive D.C. plasmatron sputtering, *Thin Solid Films*, **1984**, 118, p. 255-270.
- [5] Mattox D.M., Fundamentals of ion plating, *J. Vac. Sci., Technol.*, **1973**, 10 (1), p. 47-52.
- [6] Pivin J.C., An overview of ion sputtering physics and practical implications, *J. Mater. Sci.*, **1983**, 18, p. 1267-1290.
- [7] Vandenbulcke L., Vuillard G., Derniers développements en CVD : dépôts chimiques à partir de la phase vapeur, *L'Act. Chim.*, **1978**, 8, p. 19-29.
- [8] Audisio S., Les dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse, *L'Act. Chim.*, **1978**, 9, p. 25-33.
- [9] Jensen K.F., Chemical vapor deposition, *Adv. Chem. Ser.*, **1989**, 221, p. 199-263.
- [10] Hampden-Smith M.J., Kodas T.T., Ludviksson A., Chemical vapor deposition, *Chem. Adv. Mater.*, **1998**, Chap. 5, p. 143-206.

- [11] Livage J., Brec R., Catherine Y., Cot L., Figlarz M., Portier J., Rouxel J., Tournoux M., The renewal of inorganic synthesis in solid-state chemistry, *Ann. Chim. (Paris)*, **1989**, *14* (5), p. 353-360.
- [12] Valade L., Danjoy C., Chansou B., Rivière E., Pellegatta J.L., Choukroun R., Cassoux P., Evaluation of the simultaneous use of Cp_2VMe_2 and $CpTiCl_2N(SiMe_3)_2$ as precursors to ceramic thin films containing titanium and vanadium. Towards titanium and vanadium carbonitride, *Appl. Organomet. Chem.*, **1998**, *12*, p. 173-187.
- [13] Chiu H.T., Chuang S.H., Tungsten nitride thin films prepared by MOCVD, *J. Mater. Res.*, **1993**, *8* (6), p. 1353-1360.
- [14] Aylett B.J., Tannahill A.A., Chemical vapor deposition of metal silicides from organometallic compounds with silicon-metal bonds, *Vacuum*, **1985**, *35* (10), p. 435-439.
- [15] *Transformation of Organometallic Compounds into Common and Exotic Materials : Design and Activation*, R.M.Laine Ed., The design activation and transformation of organometallics into common and exotic materials, NATO ASI Series E, Martinus Nihoff Publishers, **1988**, 141.
- [16] Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., *Chimie inorganique*, De Boeck Université, **1996**.
- [17] Maury F., Proc. of the X Euro. Conf. on CVD, Venice, Italy, Battiston G. Ed, Colloque C5, *Journal de Physique Supplément n° 5*, Recent trends in the selection of metal-organic precursors for MOCVD process, **1995**, p. 449-463.
- [18] Gleizes A., Sans-Lenain S., Medus D., Structure cristalline du bis(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato)baryum, *C. R. Séances Acad. Sci.*, **1991**, *313*, p. 761-766.
- [19] Poirier L., Teyssandier F., Danjoy C., Valade L., Sibicude F., Reynes A., Jauberteau J.L., Thermal behavior of vanadocene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1996**, *36*, p. 121-136.
- [20] Linney R.E., Russel D.K., Infrared laser pyrolysis of diethylzinc : first evidence for beta-hydride elimination, *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3* (6), p. 587-590.
- [21] Hampden-Smith M.J., Kodas T.T., Paffett M., Farr J.D., Shin H.K., Chemical vapor deposition of copper (I) trimethylphosphine compounds, *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, p. 636-639.
- [22] Brown G.M., Maya L., Cyclopentadienylvanadium carbonyl derivatives as precursors to vanadium carbide, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 2007-2010.
- [23] Rasuvaev G.A., Mar'in V.P., Korneva S.P., Vyshinskaya L.I., Cherkasov V.K., Druzhkov O.N., Thermal decomposition reactions of bis(cyclopentadienyl) derivatives of vanadium, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1976**, *231* (3), p. 626-629.
- [24] Derraz Y., Cyr-athis O., Choukroun R., Valade L., Cassoux P., Dahan F., Teyssandier F., Tertibutyl-substituted vanadocene, $(C_5H_4CMe_3)V$: a precursor for MOCVD of pure vanadium carbide, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5* (11), p. 1775-1778.
- [25] Dillard J.G., Kiser R.W., The formation of gaseous ions from dicyclopentadienyl-titanium dichloride and dicyclopentadienylzirconium dichloride upon electron impact, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *16*, p. 265-273.
- [26] O'Brien P., Precursors for inorganic materials, dans : *Inorganic Materials*, Bruce D.W., O'Hare D. Eds., John Wiley & Sons, **1996**, p. 523-572.
- [27] Wright P.J., Cockayne B., Parbrook P.J., Jones A.C., O'Brien P., MOCVD layer growth of zinc selenide and zinc sulfide/zinc selenide multiple layers using nitrogen containing adducts of dimethylzinc, *J. Cryst. Growth*, **1990**, *104* (3), p. 601-609.
- [28] Lefebvre F., Candy J.-P., De Malmann A., Dufaud V., Niccolai G., Santini C., Thivolle-Cazat J., Basset J.-M., La chimie organométallique de surface : aspects fondamentaux et applications en catalyse, *L'Act. Chim.*, **1996**, *7*, p. 47-54.
- [29] Hoffman D.M., Chemical vapour deposition of nitride thin films, *Polyhedron*, **1994**, *13* (8), p. 1169-1179.
- [30] Rhul G., Rehmet R., Knizova M., Merica R., Veprek S., In situ XPS studies of the deposition of TiN_xC_y films from tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) and bis[N,N'-bis(terbutyl)ethylenediamido]titanium(IV), *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, p. 2712-2720.
- [31] Maury F., Gueroudji L., Vahlas C., Abisset S., Pelletier L., Proc. of the XIV Intern. Conf. on CVD and EURO CVD XI, Paris, France, Allendorf M.D., Bernard C. Eds, Carbon free Cr metal thin films deposition at low temperature by MOCVD, **1997**, p. 944-951.



Conclusions de la session plénière du Comité national de la recherche scientifique

Gérard Grunberg* *président de section*

Mes chers collègues,

En demandant à notre directeur général, Madame Bréchnignac, de convoquer une session plénière du Comité national de la recherche scientifique, la conférence des présidents de sections se donnait trois objectifs. Le premier était de rappeler à notre ministre l'existence de la principale instance d'évaluation scientifique française et de s'étonner, pour employer un euphémisme, que cette instance nationale, composée de 900 chercheurs, d'enseignants chercheurs, d'ingénieurs, de techniciens et d'administratifs de la recherche, ne lui paraisse pas devoir d'être consultée sur une éventuelle réforme du CNRS. Le second objectif était de lancer, par la convocation de cette réunion plénière, un débat national sur l'état et l'avenir de la recherche en France, car il est clair à nos yeux qu'une réforme du CNRS n'aurait de sens que dans le cadre d'une réflexion d'ensemble sur la recherche française qui devrait inclure les différents acteurs de la recherche scientifique. Le dernier objectif était de montrer que les membres de notre communauté scientifique ne sont pas des « révolutionnaires du statu quo » contrairement à la caricature complaisamment véhiculée, qu'ils ont quelque chose à dire sur un métier qu'ils ont choisi et qu'ils sont ouverts à l'esprit de réforme.

Madame Bréchnignac a accepté, dans un esprit très positif, de convoquer cette réunion et nous l'en remercions vivement. Cette journée, par votre présence massive, par le nombre et l'importance

des contributions qui l'ont précédée, par la qualité des débats et l'intérêt des propositions faites a répondu à nos attentes et a montré que notre communauté scientifique était mobilisée et prête à prendre ses responsabilités. Qu'elle se rendait compte que dans la conjoncture présente, une absence de concertation et des décisions hâtives risqueraient de mettre en péril non pas seulement le CNRS, qui n'est qu'un outil, mais la recherche française elle-même qui est ici notre préoccupation commune.

La discussion menée au sein de notre communauté scientifique a d'abord fait ressortir nos désaccords avec la méthode adoptée pour conduire la réforme et avec les présupposés qui en ont guidé l'adoption. L'exposé fait ce matin par Vincent Courtillot, directeur de la recherche, illustre cette situation :

- présenter comme un constat ce qui n'est qu'une série d'énoncés partiels et discutables,

- réaffirmer des orientations en demandant de s'y rallier à l'intérieur d'un calendrier préétabli,

- célébrer sa propre action en se montrant sourd aux demandes de débat et de concertation.

Autant d'éléments d'une démarche qui ne se caractérise ni par l'ouverture, ni par l'esprit de dialogue, ni même par la considération pour le métier de chercheur.

Permettez-moi à présent de revenir à ce qu'a été la démarche de la Conférence des présidents de section depuis que le ministre a annoncé ses projets.

Notre désaccord, disais-je, est d'abord un désaccord de méthode. Ce désaccord porte d'abord sur l'absence de concertation. Je n'y reviens pas. Le

second désaccord concerne la question centrale des rapports entre le CNRS et l'Université. L'accord est général entre nous sur la nécessité absolue de créer les conditions de la plus grande proximité et complémentarité possibles entre eux. Beaucoup a déjà été fait dans ce domaine. L'image d'un CNRS figé et trop peu impliqué dans les structures et les activités universitaires ne correspond pas à la réalité et ignore de surcroît la dynamique à l'œuvre au cours des années récentes qui est une dynamique de rapprochement, institutionnalisée par la politique de contractualisation. Faut-il une fois encore rappeler que plus de 80 % des unités du CNRS sont associées à l'Université, que les unités propres sont presque toutes liées par des conventions à l'Université et participent, pour la plupart, aux écoles doctorales, que les trois quarts des chercheurs travaillent sur des sites universitaires, que la majorité enseigne dans les établissements d'enseignement supérieur et que les écoles doctorales s'appuient largement sur les unités mixtes et associées, et en particulier sur les chercheurs du CNRS ? Faut-il rappeler enfin que les enseignants chercheurs sont plus nombreux dans ces unités que les chercheurs du CNRS et qu'ils sont présents et actifs à tous les niveaux de responsabilité du CNRS et du Comité national de la recherche scientifique, qu'ils sont presque aussi nombreux que les chercheurs dans les sections du Comité national et aux postes de présidents de ces sections ?

Cette complémentarité croissante entre l'Université et le CNRS doit-elle laisser la place à une disparition du CNRS sous sa forme actuelle et à sa transformation en une structure périuniversitaire ? Nous estimons qu'il s'agirait là d'une erreur fondamentale qui ferait courir un risque majeur au dispo-

Conclusions présentées le 14 décembre 1998, Paris.

* Unité ESA 7048, Centre d'Étude de la Vie Politique Française, Fondation nationale des Sciences Politiques, 27, rue Saint Guillaume, 75007 Paris. Tél. : 01.45.48.68.18. Fax : 01.42.22.31.26.

sitif général de la recherche française. Les raisons historiques qui ont conduit les pouvoirs publics à créer le CNRS pour faire redémarrer et assurer la pérennité d'une recherche fondamentale de qualité en France n'ont pas disparu. Bien au contraire, même si une part importante de la recherche publique s'effectue en dehors du CNRS. Il ressort des contributions à notre débat que la situation de la recherche dans l'Université est très difficile. La massification de l'Université, la diversité et la lourdeur des tâches que les enseignants chercheurs ont à accomplir sans être toujours secondés réduisent fortement le temps qu'ils peuvent consacrer à leurs activités de recherche. Les laboratoires du CNRS sont donc pour eux des points d'appui, des lieux d'échange et d'émulation réciproques, par leur pérennité, l'expérience et les méthodes accumulées, et l'existence de chercheurs permanents. Le modèle des universités américaines a d'indéniables qualités. Mais, dans la situation française, il est tout simplement inapplicable. Nos universités, pour la grande majorité d'entre elles, n'ont ni l'indépendance, ni les traditions, ni les ressources financières, ni les structures leur permettant de mener à elles seules une véritable politique de développement scientifique et cette situation ne serait améliorée en rien par le simple transfert de la substance du CNRS vers l'Université. Pour nous, la solution réside dans une complémentarité et une collaboration toujours plus étroites entre les EPST (établissements publics à caractère scientifique et technologique) et les universités.

La troisième erreur de méthode est liée à une manière de concevoir l'action réformatrice qui traduit les mauvais côtés de l'exception française : chambouler, uniformiser et réglementer.

Nous ne partons pas de rien au CNRS. Nous avons depuis une quinzaine d'années de nouveaux statuts qui donnent de grandes possibilités qui ne sont pas encore toutes exploitées. Le processus de contractualisation avec l'Université est largement avancé. Les concours de recrutement fournissent à la recherche des personnels de grande qualité. Il s'agit d'améliorer, d'adapter, de perfectionner. Plutôt que de changer les statuts, faisons ensemble un bilan

détaillé des acquis et des insuffisances et voyons comment infléchir les comportements et les pratiques dans le cadre des statuts actuels.

Il convient également d'éviter l'uniformisation. Et d'abord de véhiculer une image fautive d'un chercheur unidimensionnel. Le métier de chercheur a beaucoup évolué au cours des dernières années. Il comprend de multiples facettes : recherche fondamentale, recherche appliquée, enseignement, valorisation, gestion et administration, recherche de financements supplémentaires. Les différences de tempérament, de goûts, de disciplines, de vitesse de maturation personnelle tracent des parcours individuels différents qu'il faut bien se garder de vouloir uniformiser par des règles générales. La mobilité est bonne à tout âge, l'enseignement et la recherche aussi. C'est cette diversité qui fait la richesse de notre recherche et qu'il faut encourager par la souplesse, non par l'uniformité. Beaucoup d'entre nous considèrent que notre statut est déjà trop rigide. N'aggravons pas encore cette rigidité.

Enfin, une dernière erreur de méthode consisterait à exporter un problème difficile à résoudre en en créant un nouveau sans pour autant régler le premier. Il n'est pas juste de penser pouvoir contourner la question difficile de la recherche à l'Université en se focalisant sur le CNRS et en pensant que sa suppression, dans sa forme actuelle, résoudrait à elle seule cette question. Qui peut penser sérieusement qu'une remise en cause du statut des chercheurs améliorerait réellement la situation de la recherche à l'Université ? Cette exportation du problème vers le CNRS, en se focalisant notamment sur la question des statuts des personnels, ne servirait qu'à transformer le mécontentement des enseignants chercheurs en un ressentiment à l'égard des chercheurs du CNRS. Le Comité national est bien décidé à refuser toute approche de la réforme de la recherche qui aurait pour conséquence de créer des divisions dommageables à l'intérieur de notre communauté scientifique entre enseignants chercheurs et chercheurs.

Je voudrais maintenant, sans revenir en détail sur les propositions faites par les rapporteurs des groupes de travail,

aborder deux grands thèmes qui sont au cœur des préoccupations des membres du Comité national de la recherche scientifique, et qui parcourent nombre des contributions et interventions qui ont été faites à l'occasion de cette journée, celui de l'évaluation et de la prospective scientifiques d'une part et celui du métier de chercheur d'autre part.

Il n'est pas nécessaire d'insister sur l'importance des missions d'évaluation et de prospective scientifiques. On sait que le Comité national de la recherche scientifique joue dans ce domaine un rôle central. Notre communauté scientifique se montre très attachée à l'existence et aux missions actuelles du Comité national. D'abord, parce qu'il présente les trois caractéristiques indispensables d'une véritable instance d'évaluation : permanence, indépendance et transparence. Ensuite, parce qu'il est la seule instance de cette importance qui fonctionne au niveau national et qui rassemble chercheurs et enseignants chercheurs. Enfin, parce qu'il assure la médiation entre la direction du CNRS et les chercheurs. Il est l'émanation de la communauté scientifique et, à ce titre, il est représentatif de cette communauté. Certes, la pluralité des instances d'évaluation est souhaitable mais la place du Comité national, pour l'ensemble de ces raisons, doit demeurer centrale dans le dispositif français d'évaluation de la recherche scientifique. On sait qu'il n'existe pas d'instance comparable pour l'évaluation du travail de recherche à l'Université. La question est posée de savoir si il faudra en créer une ou si le Comité national devra étendre sa mission d'évaluation à la recherche universitaire, notamment dans les unités mixtes. Mais ce n'est pas à notre instance de faire seule des propositions dans ce domaine.

Le fait que les sections soient à la fois les instances d'évaluation et les jurys d'admissibilité est également considéré comme très utile, permettant d'avoir une vue globale de la situation. De ce point de vue, toutes les contributions ont insisté sur la qualité des recrutements de chercheurs. En l'absence d'un véritable marché des universités comme il en existe aux États-Unis, une instance nationale

pour le recrutement des chercheurs qui opère non seulement sur un marché national mais international (recrutement de chercheurs de nationalité étrangère, compétition de plus en plus courante avec de grandes universités américaines et européennes pour recruter les jeunes docteurs) a eu pour résultat d'assurer la bonne qualité des entrants. En l'absence de procédures comparables à l'Université, ce système ne saurait être supprimé ou même affaibli sans causer un grave dommage à la recherche française.

Pour autant, les débats ont fait ressortir que de nombreuses et réelles améliorations devraient et pourraient être apportées.

L'articulation des différents niveaux d'évaluation n'est pas excellente à l'intérieur même du Comité national : les missions des conseils de département et du conseil scientifique devraient être redéfinies et recentrées sur les tâches de prospective et de politique scientifique.

Si les évaluations par disciplines sont indispensables, l'interdisciplinarité pourrait être mieux assurée par la création de sections transversales ou par jumelage de certaines sections comme nous l'avons déjà proposé.

L'apport d'experts internationaux devrait être développé comme aide au Comité national.

Enfin, la place et le rôle des représentants des ITA (ingénieurs, techniciens, administratifs) au sein du Comité national devrait être repensés. Des instances d'évaluation particulières pour les ingénieurs du CNRS pourraient être envisagées et la composition et le fonctionnement des jurys pour le recrutement et les promotions des ITA devraient être redéfinis.

L'évaluation des chercheurs a été considérée comme satisfaisante, mais plusieurs contributions expriment le souhait que les chercheurs dont l'activité est insuffisante soient plus fortement pénalisés. Une meilleure gestion des ressources humaines devrait permettre aux chercheurs en difficulté d'être remis sur les rails ou encouragés à une réorientation au lieu de les laisser s'enfoncer sans qu'il soit possible de redresser la barre par la suite.

Enfin, beaucoup réclament une évaluation plus transparente et des contacts plus directs et plus nombreux entre les sections du Comité national et les chercheurs et les directeurs d'unité. L'information n'est pas toujours suffisante et, de manière plus générale, il apparaît que les liens ne sont pas assez forts entre les équipes et les instances d'évaluation et que les responsables d'unités ne sont pas assez perçus et traités comme des acteurs essentiels de la politique de recherche.

J'ajouterai pour terminer sur ce point que beaucoup, dans le bon fonctionnement du CNRS, dépend de la qualité des relations entre le Comité national et la direction générale et les directions scientifiques du CNRS. Sur ce point, les progrès réalisés dans la période récente nous paraissent significatifs et susceptibles de permettre des améliorations sensibles dans l'évaluation et la prospective, et plus généralement dans le fonctionnement du CNRS.

Le métier de chercheur

L'activité de recherche possède une forte spécificité. Dans tous les grands pays, les pouvoirs publics, quelle que soit la diversité des systèmes, sont confrontés à la nécessité de créer les conditions nécessaires pour que les membres du monde académique qui ont le plus de goût et de talent pour la recherche fondamentale, puissent exercer leur activité de recherche dans la continuité. Chaque système a ses avantages et ses inconvénients. En France, cette nécessité a conduit à la création des EPST et à la reconnaissance du métier de chercheur et donc d'une carrière de chercheur. L'avantage est que la France, qui est un pays de taille moyenne, a pu contribuer fortement à un développement somme toute satisfaisant de la recherche fondamentale française. Mais il faut veiller à deux choses : d'une part à ce que le potentiel des chercheurs permanents soit utilisé au mieux, soit dans le cadre de la recherche menée au CNRS, soit dans des activités de recherche hors CNRS, soit, hors du CNRS dans d'autres activités, notamment l'enseignement. En même temps, il faut veiller à ce que d'autres personnels, notamment les enseignants chercheurs, aient véritablement les moyens et les possibilités de

faire de la recherche. La question de la mobilité doit donc être abordée.

Cette question de la mobilité est évidemment essentielle dans la carrière de chercheur comme dans toute carrière et les différentes contributions au débat montrent que notre communauté scientifique est consciente à la fois de la nécessité de cette mobilité et des obstacles rencontrés pour la mettre en œuvre. Il convient d'abord de s'entendre sur la signification de ce terme. La mobilité pour la mobilité n'a aucun sens et la mobilité géographique n'en est pas la seule modalité possible.

Il existe plusieurs formes de mobilité, thématique, géographique, professionnelle. Je n'entends pas ici les détailler, mais plutôt insister, après les différents intervenants, sur quelques points centraux de la discussion.

D'abord sur la mobilité des chercheurs vers l'enseignement par l'intégration temporaire ou définitive dans les cadres de l'Université.

Nous pensons que les chercheurs doivent être encouragés, s'ils le désirent, à passer pour une durée temporaire ou définitive dans l'Université. Mais il ne suffit pas de constater qu'aujourd'hui ce passage se fait peu et mal pour en déduire que les chercheurs ne sont pas prêts à ce type de mobilité. Pour améliorer la situation actuelle, il faut se livrer à une véritable remise à plat des aspects liés à cette question, de pointer et identifier les blocages et de tenter de les réduire. Notamment en rendant plus attractive, pour les chercheurs, la mobilité vers l'enseignement supérieur du point de vue des carrières, de l'environnement scientifique et des moyens disponibles. Rien n'est pire que la situation actuelle qui consiste à laisser sciemment se dégrader la carrière de chercheur, et notamment les possibilités de promotion, en espérant que les chercheurs découragés finiront par s'en aller vers l'Université : miser sur la démoralisation n'est pas la meilleure manière d'assurer à l'enseignement supérieur l'apport temporaire ou définitif de bons chercheurs. Il faut donc avoir le courage de traiter ce problème au fond. Sinon, les bons doctorants et post-doc finiront par aller faire carrière ailleurs, dans d'autres pays ou dans d'autres métiers plutôt que de s'engager, en France, dans le métier de cher-

cheur. Seule la mise en place de véritables passerelles avec l'Université peut permettre de favoriser la mobilité des chercheurs vers celle-ci.

Quant à la mobilité des enseignants chercheurs vers le CNRS, elle a été accrue au cours de ces dernières années par l'augmentation de l'offre faite par le CNRS de postes en accueil et en détachement. Les chercheurs ne s'en sont jamais plaint même si cela a entraîné la diminution des postes de chercheurs CNRS. Il faudrait sans doute aller plus loin et prévoir notamment un passage réservé aux enseignants dans les corps de chercheurs comme, symétriquement une voie pourrait être réservée aux chercheurs du CNRS pour rentrer dans les corps universitaires. Le CNRS ne réglera pas à lui seul, c'est évident, la question de l'exercice de la recherche par les enseignants. Il faudra que les carrières des universitaires soient préalablement redéfinies pour qu'une politique efficace de mobilité entre l'enseignement et la recherche puisse être menée. Raison de plus pour que le débat sur la recherche soit ouvert largement aux universitaires.

La mobilité des chercheurs doit également être encouragée vers les universités et centres de recherche étrangers, notamment européens et américains. On sait que l'insertion de notre communauté dans la communauté scientifique internationale a beaucoup progressé dans la période récente. Le CNRS devra s'attacher, plus encore, à renforcer ses liens avec les centres étrangers afin de mener une politique d'échanges de chercheurs. Enfin, les chercheurs français doivent être mieux en mesure de disposer, comme dans les autres grands pays développés, outre l'argent qu'ils tirent des contrats avec les entreprises, d'argent public

pour participer aux grands programmes de recherche internationaux.

Le dernier problème que j'aborderai est celui de la relation entre le CNRS et l'entreprise, relation qui varie beaucoup d'une discipline à l'autre. La mobilité des chercheurs CNRS vers l'industrie est peu importante, c'est vrai. Mais il est vrai aussi que traditionnellement les entreprises françaises, contrairement à d'autres pays développés, recrutent peu de docteurs ou de chercheurs. Les entreprises préfèrent passer des contrats avec les laboratoires du CNRS (il en existe 3 000 actuellement). Il serait faux de croire que les relations entre le CNRS et les entreprises, surtout les plus grandes, sont peu développées. Il conviendrait cependant de réexaminer l'ensemble de ces relations et donc d'associer les entreprises, comme partenaires du CNRS, au débat sur la recherche que nous voulons poursuivre. Peut-être faudrait-il aussi que les chercheurs soient moins contraints par les règlements en vigueur qui régissent leurs relations avec ces secteurs. Nous espérons que la loi sur l'innovation nous aidera à améliorer ces relations.

Mes chers collègues, ce rapport ne se veut évidemment pas conclusif. Il n'aborde que quelques uns des sujets abordés aujourd'hui et lance quelques pistes. Nous avons pu mesurer la richesse de cette première phase de discussion. Nous établirons des actes de cette réunion qui n'aurait pas pu se dérouler de façon satisfaisante sans le travail très efficace de notre secrétaire générale, Madame Schweighofer et de toute son équipe et sans l'hospitalité chaleureuse de Pierre Potier. Cette réunion a montré que la communauté scientifique n'était ni frileuse, ni repliée sur elle-même, ni empêtrée par des

réflexes corporatistes, mais au contraire ouverte au dialogue et prête à prendre ses responsabilités dans un processus de réflexion et de réforme de la recherche.

Nous demandons aux pouvoirs publics d'organiser un débat national sur l'avenir de la recherche française qui inclura l'ensemble des acteurs de la recherche, publique et privée. Nous pensons en particulier que rien de décisif ne sera fait sans une concertation véritable entre l'Université et le CNRS. Pour ce qui nous concerne, la conférence des présidents de section du Comité national de la recherche scientifique est décidée à poursuivre le débat et à prendre rapidement les initiatives nécessaires.

Les chercheurs sont prêts à bouger et à s'ouvrir. Ils le font déjà. Mais il faut se souvenir que le métier qu'ils ont choisi est un métier fort particulier et que son exercice nécessite un certain type de vocation, mot que l'on hésite de nos jours à utiliser mais qui correspond néanmoins à une certaine réalité. C'est pourquoi je terminerai par ces mots du grand sociologue allemand, Max Weber, qui écrivait en 1919 dans *Wissenschaft als Beruf* : « tout être qui est incapable de se mettre pour ainsi dire des œillères et de se borner à l'idée que le destin de son âme dépend de la nécessité de faire telle conjecture, et précisément celle-là, à tel endroit dans tel manuscrit, ferait mieux tout bonnement de s'abstenir du travail scientifique. Jamais il ne ressentira en lui-même, ce que l'on peut appeler l'expérience vécue de la science. Sans cette singulière ivresse tu ne posséderas jamais la vocation du savant et tu ferais mieux de t'engager dans une autre voie. Car rien n'a de valeur, pour l'homme en tant qu'homme, qu'il ne peut faire avec passion ».

Un exemple de la transposition didactique en chimie organique dans l'enseignement expérimental

Étude critique de la régiosélectivité de l'addition de HBr aux alcènes dissymétriques

Roger Barlet*, Abdelhakim Alagui**, Otmane Bouab**, Mostafa Mahrouz**, professeurs

Summary : *An example of didactics transposition in organic chemistry at the laboratory. Critical study of regioselectivity in addition of HBr to dissymmetric alkenes*

Experimentation in organic chemistry is very various and not easy to rapport with predictable modeling. Therefore, in teaching, it is difficult to thoroughly avoid rigid models. In this study, dealing with HBr addition to dissymmetrical alkenes, we show increasing distance between experimental results and carbocation model founded on famous Markownikov rule.

An example of these electrophilic additions, in order to teach transferable and significant knowledge in laboratory, is presented. Addition of HBr to various alkenes leads to experimental results very dependent on operating conditions. These results are more easily explained by ionic-molecular dual mechanism than by the classical Markownikov-Kharasch alternative.

Mots clés : *Additions électrophiles, enseignement expérimental, transposition didactique, règle de Markownikov, mécanisme moléculaire.*

Key-words : *Electrophilic addition, experimental teaching, didactics transposition, Markownikov rule, molecular mechanism.*

La chimie organique, marquée par la création exponentielle de nouvelles espèces et la grande diversité des situations expérimentales observées, est perçue comme difficile à enseigner par beaucoup d'enseignants : comment choisir des exemples significatifs et représentatifs mais en même temps suffisamment simples pour être enseignables ? Comment retenir un modèle explicatif à champ de validité suffisant ?

Les étudiants qui se trouvent confrontés aux nécessités d'une approche globale et systémique des mécanismes réactionnels à partir d'un apprentissage souvent très cloisonné, se « perdent » dans les différents paramètres directeurs. Ils sont ainsi souvent convaincus que l'enseignant donne une réponse de circonstance et que les mécanismes n'ont que l'apparence de la rigueur. Ils sont alors enclins à privilégier la mémoire au détriment de la réflexion et de l'analyse critique.

Nous avons choisi, dans ce contexte, de nous intéresser aux possibilités fournies par l'enseignement expérimental et nous rapportons ici quelques résultats, dans un secteur très circonscrit, celui de l'addition de HBr sur les alcènes dissymétriques, susceptibles de donner aux apprenants la maîtrise conceptuelle minimale et le recul nécessaire.

Cadre d'étude

La transposition didactique, qui étudie comment s'opère le passage du savoir de référence dit « savant » au savoir enseigné, mesure la distance entre la science qui se construit et la science qui s'enseigne. Une étude récente a largement évoqué, dans cette perspective, les statuts du savoir et les

* Laboratoire interdisciplinaire de didactique des sciences expérimentales, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04.76.51.48.35. Fax : 04.76.51.42.51.

** Groupe de didactique des sciences de Marrakech, Faculté des sciences Semlalia, BP S15, Marrakech, Maroc. Tél. : +212 4 43.46.49. Fax : +212 4.43.67.69.

difficultés de la transposition didactique [1]. L'étude présente fait écho à ce travail et situe une telle transposition dans l'enseignement de travaux pratiques.

Les difficultés de la modélisation

En se limitant aux additions électrophiles de HX sur les alcènes dissymétriques, on observe que l'interprétation de la régiosélectivité, s'appuyant soit sur le modèle à intermédiaire ionique de Markownikov, soit sur le modèle à intermédiaire radicalaire de Kharasch, est souvent démentie par la réalité expérimentale. Pourtant, le « savoir enseigné » tel que nous avons pu l'examiner dans un certain nombre d'ouvrages de base récents [2], prend largement appui sur ce modèle unique du carbocation et/ou du radical. Ce duo Markownikov-Kharasch fonde, de fait, l'enseignement des additions électrophiles aux alcènes dissymétriques et on constate une grande fixité du savoir enseigné qui augmente ainsi progressivement sa distance avec le savoir de référence.

Du savoir savant au savoir enseigné

Les travaux de recherche effectués dans le domaine des additions électrophiles ont commencé, il y a plus d'un siècle, avec Markownikov, et se poursuivent toujours aujourd'hui. L'ensemble des quelques 500 publications sur le sujet constitue le corpus « savant », produit dans les laboratoires et communiqué au sein de la communauté scientifique. Ce savoir savant a été présenté par de R. Le Goaller et A. Loumouamou dans la même revue [1] et nous nous contenterons d'évoquer la « relance » du savoir de référence constituée par le travail de Sergeev et coll. [3]. Ce travail apporte, dans une étude d'ensemble de la réaction en milieu apolaire, des éléments nouveaux en faveur d'un *mécanisme moléculaire* : dans un milieu apolaire, la régiosélectivité dépend des concentrations relatives des réactifs et également de la température ; un excès de HX favorise l'addition « normale », dite « Markownikov », tandis qu'un défaut de HX aboutit à la formation du produit « anti-Markownikov », même en présence d'agents antiradicalaires. La cinétique de la réaction globale est variable mais peut incorporer divers équilibres et conduit alors à des énergies d'activation apparemment négatives.

Au total, aujourd'hui, l'analyse du savoir savant pourrait nous conduire à retenir les observables suivants :

- réactions d'ordre partiel variable par rapport à HX ;
- énergies d'activation élevées en milieu polaire et en phase gazeuse à haute température, faibles ou « négatives » en milieu apolaire ou en phase gazeuse à faible température ;
- régiosélectivité selon Markownikov dans les solvants polaires, dépendant du rapport HX/alcène dans les solvants non polaires ;
- stéréosélectivité variable.

Ces observables doivent constituer la base d'un savoir enseignable et ne peuvent pas s'expliquer par la seule intervention d'un intermédiaire carbocationique isolé qui devrait donner, en toute circonstance, une réaction fortement régiosélective et non stéréospécifique. Il convient de considérer, soit un *carbocation plus ou moins solvaté, en milieu polaire,*

soit un *mécanisme moléculaire* mettant en œuvre un état de transition à quatre ou six centres, *en milieu apolaire.*

Résultats expérimentaux

Le savoir enseignable en travaux pratiques

Nous avons choisi des conditions de manipulations transposables au laboratoire d'enseignement : facilité de mise en œuvre, utilisation de produits peu coûteux, inscription de la manipulation dans des temps de réaction suffisamment courts pour entrer dans des séances de TP n'excédant pas 4 heures au total.

Nous avons exploré s'il était possible, malgré les contraintes d'enseignement, d'étudier un certain nombre d'additions de HBr susceptibles de donner aux étudiants une vision de ce type de réaction, suffisamment proche du savoir de référence. En effet, pour un enseignement universitaire, par essence lié à la recherche même en premier cycle, il ne doit pas exister un décalage trop important entre savoir savant et savoir enseigné, et le contexte expérimental doit être confronté de façon pertinente avec le modèle explicatif.

Afin d'utiliser des substrats diversifiés pouvant donner des résultats significatifs, nous avons fait choix de trois types de substrats :

- un substrat éthylénique aliphatique monoalkylé (1-hex-1-ène) ne donnant pas prise à l'effet stérique ;
- deux substrats éthyléniques aliphatiques ramifiés (2,4,4-triméthylpent-1-ène et 2,4,4-triméthylpent-2-ène) pouvant conduire à des effets stériques ;
- un substrat aromatique tel que le styrène, en mesure de conduire à des intermédiaires benzyliques (carbocations ou radicaux) fortement stabilisés par résonance.

Choix des paramètres directeurs

Nous avons recherché des conditions d'addition permettant de mettre en évidence les paramètres directeurs dans la réaction d'addition de HBr aux alcènes dissymétriques : nature du solvant, effet de la température, durée de manipulation, rapport HX/alcène.

Mode opératoire type

Dans un ballon de 25 mL, muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 40 mmol de HBr à 30 % dans l'acide éthanoïque (avec ou sans hexane) ou 40 mmol de HBr à 48 % dans l'eau (avec ou sans acide éthanoïque). On additionne ensuite de 15 à 17 mmol d'alcène. Après 20 minutes de réaction, sous agitation à température ambiante, la solution est transvasée dans une ampoule à décanter, lavée avec 10 mL d'une solution de NaHCO₃ puis extraite 2 fois par 10 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Résultats

Nos résultats de réactions d'addition figurent dans les tableaux I, II et III et la caractérisation RMN est rassemblée

Tableau I - Adduits de l'hex-1-ène.

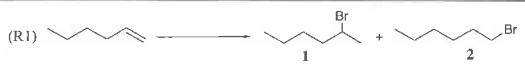
				
Conditions opératoires		Rendement (%)	Markovnikov 1 (%)	Anti-Markovnikov 2 (%)
HBr à 30 % dans l'acide éthanóique		20	15	85
HBr à 30 % dans l'acide éthanóique avec hexane	20 °C reflux	50 65	5 15	95 85
HBr à 48 % dans l'eau	20 °C reflux	5 70	100 100	0 0

Tableau II - Adduits du styrène.

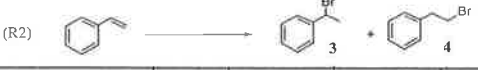
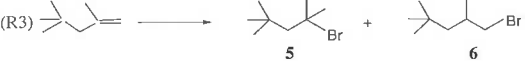
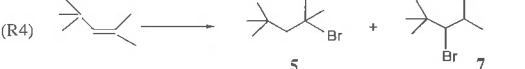
				
Conditions opératoires		Rendement (%)	Markovnikov 3 (%)	Anti-Markovnikov 4 (%)
HBr à 30 % dans l'acide éthanóique		77	94	6
HBr à 30 % dans l'acide éthanóique avec hexane		85	40	60
HBr à 48 % dans l'eau		65	100	0

Tableau III - Adduits des alcènes ramifiés.

				
				
Conditions opératoires		Rendement (%)	Markovnikov 5 (%)	Anti-Markovnikov 6 ou 7 (%)
HBr à 30 % dans l'acide éthanóique avec hexane	(R3) 80 (R4) 85		0 0	100 100

dans le *tableau IV*. Les proportions relatives de chaque produit ont été évaluées conjointement par RMN et par chromatographie en phase gazeuse.

La réaction d'addition de HBr dans l'acide éthanóique sur l'**hex-1-ène** (*tableau I*) conduit de façon prépondérante au produit anti-Markovnikov. L'addition d'hexane et l'augmentation de température améliorent le rendement. Ce résultat n'est pas conforme à ce qui est habituellement enseigné. En revanche, la formation du produit Markovnikov est normalement favorisée par un solvant polaire tel que l'eau et par l'augmentation de la température.

Dans le cas du **styrène** (*tableau II*), le rendement de la réaction est bon, même sans hexane, mais l'addition d'hexane renverse la régiosélectivité et conduit majoritairement au produit anti-Markovnikov. Il faut noter que l'addition de HBr, en milieu aqueux à froid, est particulièrement lente malgré le passage attendu par le carbocation benzylique traduit par la régiospécificité en faveur du produit Markovnikov. L'inversion de régiosélectivité, par addition du solvant apolaire, met clairement en cause l'intervention exclusive du carbocation benzylique.

Tableau IV - Résultats RMN 1H.

Adduits bromés	Déplacements chimiques (δ) en ppm des protons (multiplicité : d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, qi = quintuplet, sx = sextuplet, sp = septuplet, m = multiplet, dq = doublet de quadruplets)
1	$\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$: 0,85 (t) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CHBr}}$: 1,67 (d) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}}$: 1,78 (m) ; δ_{CHBr} : 4,10 (sx)
2	$\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$: 0,87 (t) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$: 1,32 (sx) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}}$: 1,80 (qi) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{Br}}$: 3,38 (t)
3	δ_{CH_3} : 2,1 (d) ; δ_{CHBr} : 5,2 (qi) ; δ_{HAr} : 7,3 (m)
4	$\delta_{\text{CH}_2\text{Ar}}$: 3,15 (t) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{Br}}$: 3,35 (t) ; δ_{HAr} : 7,3 (m)
6	$\delta(\text{CH}_3)_3$: 0,89 (s) ; $\delta_{\text{CH}_3\text{CH}}$: 1,03 (d) ; $\delta_{\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2}$: 1,39 (q) ; δ_{CHCH_3} : 1,90 (m) ; CH_2Br : 3,28 (dq)
7	$\delta(\text{CH}_3)_2\text{CH}$: 0,98 (t) ; $\delta(\text{CH}_3)_3$: 1,05 (s) ; $\delta_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$: 2,01 (sp) ; CHBr : 3,95 (d)

L'addition de HBr dans le mélange acide éthanóique-hexane aux **alcènes ramifiés** est régiospécifique (*tableau III*). On observe, dans ce cas, la formation exclusive du produit anti-Markovnikov. Ce résultat est à nouveau surprenant car il semble exclure un mécanisme ionique. Ce n'est qu'en milieu aqueux qu'est obtenu un produit Markovnikov, avec un rendement très faible (10 %) et sans réarrangement observable malgré la ramification des structures.

Discussion

Le schéma traditionnel de l'addition électrophile de HBr aux alcènes en deux étapes avec passage par un intermédiaire cationique (*figure 1*) ne peut rendre compte, à lui seul, de l'ensemble des résultats observés.

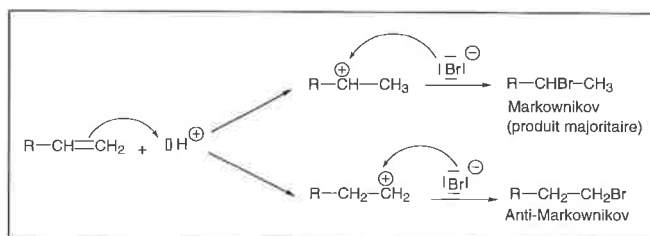


Figure 1 - Schéma classique de l'addition électrophile de HBr sur un alcène dissymétrique.

En milieu ionique aqueux, le produit Markovnikov est obtenu mais sa formation est très lente dans le cas de l'hex-1-ène et des alcènes ramifiés. Ce n'est qu'avec le styrène que cette formation est favorisée car le cation benzylique intermédiaire est stabilisé par résonance.

Par contre, en milieu hexane-acide éthanóique, la formation du produit anti-Markovnikov est prépondérante dans les cas de l'hex-1-ène et du styrène et exclusive dans le cas des alcènes ramifiés. Dans ce mélange hexane-acide éthanóique, on peut penser que le bromure d'hydrogène s'ionise beaucoup moins, et que, par voie de conséquence, la formation du carbocation n'est pas prépondérante. Il nous paraît donc plausible d'envisager la contribution d'un autre mécanisme, probablement moléculaire, suggéré par Sergeev *et al* (*figure 2*) [3].

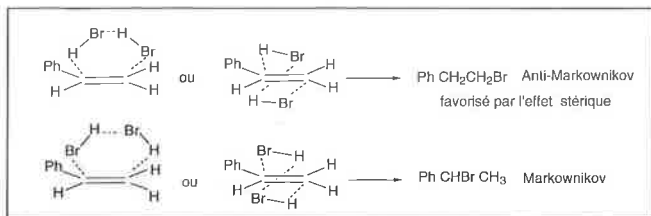


Figure 2 - Complexe moléculaire alcène- $(\text{HBr})_2$ dans le cas du styrène.

Nos résultats, inchangés en présence d'inhibiteurs de radicaux, indiquent clairement que la contribution d'un mécanisme radicalaire n'est pas à retenir dans nos conditions opératoires.

Conclusion

Ces observations montrent que la dualité classique mécanisme ionique-mécanisme radicalaire, sollicitée souvent de façon exclusive dans l'enseignement, ne rend pas compte de toutes les situations expérimentales. Il convient d'y ajouter, même sur des cas fondamentaux, une dualité mécanisme ionique-mécanisme moléculaire, associée respectivement à un solvant polaire ionisant et à un solvant non polaire, telle qu'on l'a observée sur l'hex-1-ène et le styrène.

Dans le cas des alcènes ramifiés, le produit Markovnikov, obtenu très difficilement en milieu aqueux, ne s'accompagne pas de réactions de réarrangement, en particulier dans la réaction (R4), ce qui semble exclure un carbocation intermédiaire. Cependant, la réaction, favorisée par

addition croissante d'hexane, est compatible avec un mécanisme moléculaire sensible au facteur stérique. Ce facteur stérique, très important dans le cas des alcènes ramifiés étudiés, permet d'expliquer la formation exclusive du produit anti-Markovnikov.

Ces résultats peuvent être facilement transposables en salle de travaux pratiques :

- rendement élevé avec un temps de manipulation court ;
- conditions opératoires comparatives favorisant une inversion de la régiosélectivité ;
- faible coût du substrat éthylénique et du réactif (intérêt de l'utilisation de HBr aqueux à 48 % bien meilleur marché que HBr à 30 % dans CH_3COOH).

Une telle transposition simple et significative est en mesure de conduire à une diversité expérimentale évitant tout dogmatisme et donnant une image à la fois riche et cohérente de la chimie organique.

Références

- [1] Le Goaller R., Loumouamou A., *L'Act.Chim.*, **1997**, 3, p. 12 et 4, p. 18.
- [2] Roberts J.D., Caserio M.C., *Chimie organique moderne*, **1968**, p. 150 ; Hart J., Conia J.M., *Introduction à la chimie organique*, **1987**, p. 91 ; Peter K., Vollhardt C., Schore N., *Traité de chimie organique*, **1995**, p. 419 ; Mercier J.P., Godard P., *Chimie organique, une initiation*, **1995**, p. 150 ; Arnaud P., *Cours de chimie organique*, **1996**, p. 189.
- [3] Sergeev G.B., Stepanov N.F., Leenson I.A., Smirnov V.V., Tyurina L.A., Mashianov M.N., *Tetrahedron*, **1982**, 38, n° 16, p. 2585.

L'insertion professionnelle à l'université de Lille I

Michelle Delporte* secrétaire de la section Nord du GFP, correspondante SUAIO pour la chimie

Ce n'est pas par hasard que la table ronde « **L'avenir des doctorants** » a été intégrée cette année au programme du colloque National du GFP dans la région Nord. L'aide à l'insertion professionnelle représente en effet depuis de nombreuses années une action, importante et développée, fortement soutenue par la direction de l'université et conduite par le SUAIO (Service Universitaire Accueil, Information et Orientation). L'équipe, constituée de 5 permanents et de 25 enseignants-chercheurs de toutes disciplines (les correspondants SUAIO), travaille en partenariat avec l'ANPE-cadres et avec l'APEC (Association pour l'Emploi des Cadres, ingénieurs et techniciens) pour la mise au point des « produits », spécifiques à chaque cycle, proposés aux étudiants.

Premier Cycle : Sensibilisation au projet professionnel

Il s'agit d'un module optionnel comportant des conférences et des ateliers de travail de groupe sur les métiers, sous la responsabilité d'un enseignant (correspondant SUAIO). Le but proposé aux étudiants est la réalisation d'un mini-mémoire ou d'une courte soutenance orale. Ce module fonctionne en première année de DEUG-SM depuis deux ans ; l'objectif

de l'université est de le proposer rapidement dans tous les DEUG.

Deuxième Cycle : Connaissance de l'entreprise

Ce module optionnel est proposé depuis 1991 en licence et en maîtrise. Les conférences communes à toutes les disciplines scientifiques sont axées sur l'entreprise : son activité commerciale, productive, les stratégies d'innovation, les processus de recrutement. Ensuite, des ateliers sont organisés par composantes, aboutissant à une soutenance orale et écrite sur un thème choisi par l'étudiant et validé par l'enseignant : le travail à l'étranger, les salaires, la fonction publique, les tests de recrutement, etc.

Troisième Cycle : Session recherche d'emploi

L'objectif est ici, d'argumenter un projet professionnel, de travailler les techniques de recherche d'emploi, de rencontrer des recruteurs industriels ou cabinets de recrutement. Ces sessions proposent également un travail sur le bilan personnel : savoir, savoir-faire, savoir être, et une visite du centre de ressources documentaires de l'université, extrêmement complet : annuaires d'entreprises, rapports d'activité, fiches métiers, fiches fonction, ouvrages, articles de presse, etc.

Ces sessions se déroulent sur 5 demi-journées groupées. Pour l'année 1997-98, 35 sessions, suivies par 700 étudiants, ont été organisées. Elles existent depuis 1978 et sont intégrées

dans l'emploi du temps de certaines formations : DESS, ingénieurs IAAL et EUDIL, ou non intégrées pour les sessions toutes disciplines : DEA, thèses. Nous assistons en ce moment à une montée en puissance de la demande du public « doctorants ». Il est nécessaire, dès lors, de réfléchir à l'augmentation des moyens en termes de personnes pour l'encadrement de ces activités.

En ce qui concerne l'insertion professionnelle, il faut également signaler que 2 séminaires « Doctoriales » ont été organisés à Lille en avril et septembre 1998 à la MACC (Maison d'activités culturelles et des colloques). Il s'agit de séminaires résidentiels de 5 jours proposés pendant la formation doctorale. Nous citerons en conclusion Marc Joucla, président de l'Association Bernard Grégory : « *L'accroissement important du nombre de thèses soutenues en France pose le problème des débouchés, non pas en termes de concurrence sur le marché existant, mais plutôt en termes de nouveaux secteurs d'activité où les compétences des doctorants sont à valoriser plus particulièrement par l'aspect méthodologique plutôt que celui de spécialiste. Les nouveaux emplois sont à définir pour de nouveaux secteurs ; ils mettent à contribution l'ensemble des compétences qu'une bonne formation par la recherche est capable de donner en plus de la spécialité scientifique et technologique qui restera toujours la caractéristique de la formation doctorale* ».

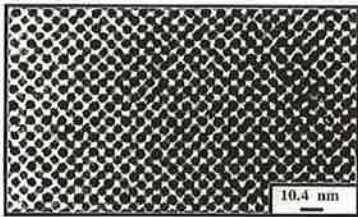
* Laboratoire de chimie macromoléculaire, USTL, bât. C6, URA 351 CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.
Tél. : 03.20.43.47.51. Fax : 03.20.43.43.45.

La Physico-Chimie au DRECAM* (CEA - Direction des Sciences de la Matière)

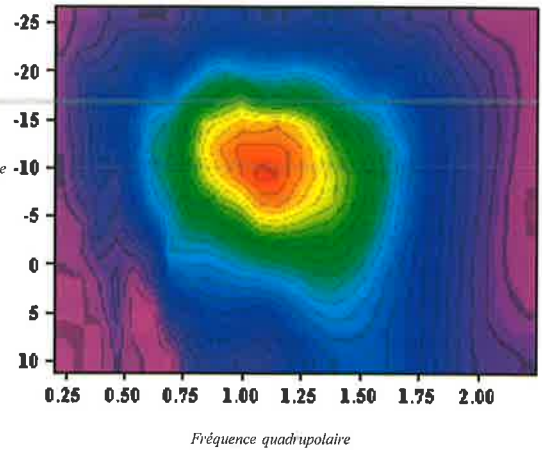
SERVICE DE CHIMIE MOLECULAIRE

Le Service de Chimie Moléculaire est articulé autour de quatre groupes dont les domaines de recherche sont à la fois fondamentaux, producteurs de connaissances nouvelles, publiées dans des revues scientifiques internationales, et liés aux programmes finalisés du Commissariat à l'Énergie Atomique.

Le Groupe « Chimie des Matériaux » étudie les propriétés opto-magnétiques des nano-matériaux synthétisés en micelles inverses, et les relations structure moléculaire-réactivité de macro-matériaux intéressants pour le CEA. Diverses techniques sont mises en oeuvre, allant de la résonance magnétique nucléaire du solide, qui fait l'objet de développements méthodologiques avancés, à la diffusion des rayons X aux petits angles. La connaissance de l'évolution à très long terme des matériaux, aux moyens d'analogues naturels, contribue à préparer le choix d'une politique nationale de gestion des déchets nucléaires.



Surface d'un microcristal constitué de nanoparticules de sulfure d'argent dans un empilement de type CFC



Fréquence quadrupolaire de Na en fonction du déplacement chimique isotrope dans un verre basaltique. Ces résultats sont obtenus à partir des spectres de RMN 3Q MAS du ^{23}Na . Ces distributions permettent de caractériser l'ordre local autour du sodium dans des verres complexes (contenant plus de cinq oxydes) et en particulier d'appréhender leur désordre topologique.

Le Groupe « Chimie Supramoléculaire et Colloïdale » explore les propriétés d'assemblages de molécules, et les forces physico-chimiques impliquées, tant par des études expérimentales que par des travaux de nature théorique. Les expériences vont de la diffusion de la lumière ou des rayons X aux petits angles à la microscopie en champ proche. Les systèmes moléculaires organisés jouent un rôle essentiel dans de nombreuses applications intéressant le CEA : tensioactifs complexants d'ions, capteurs à base de couches monomoléculaires mais aussi agents de « vectorisation » de médicaments, etc.

Image obtenue par cryofracture de nanodisques rigides d'un mélange de tensioactifs catanioniques (barre = 0.5mm) (cliché CGM-SCM)

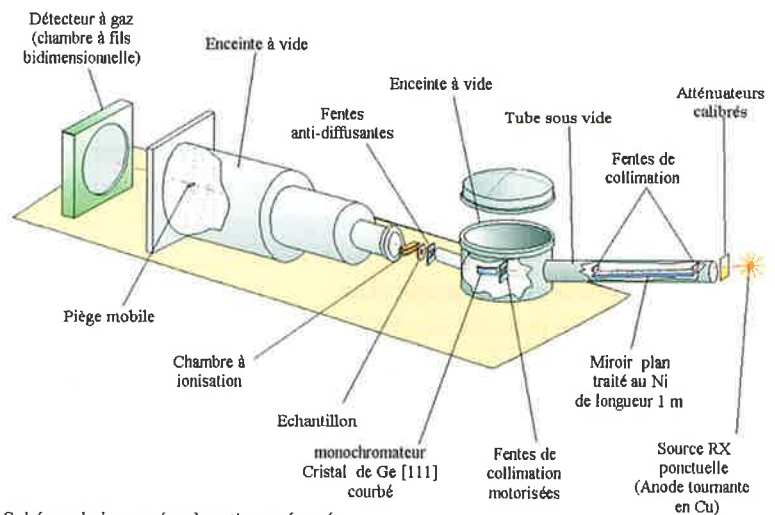
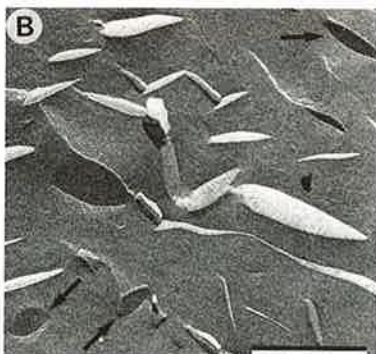
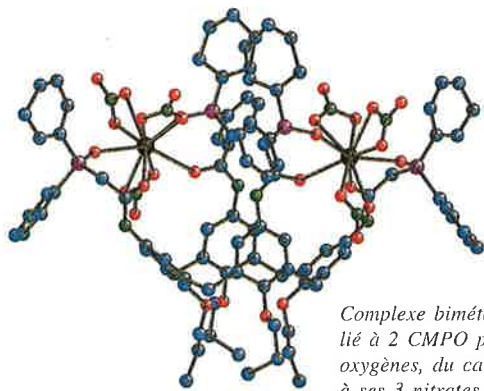


Schéma de la caméra à optique séparée

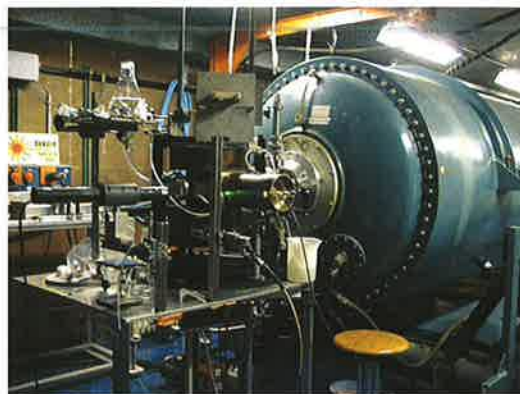
* DRECAM - Département de Recherche sur l'État Condensé, les Atomes et les Molécules



Complexe bimétallique formé par le calix[4]arène-CMPO et le nitrate de lanthane. Le métal est lié à 2 CMPO portés par 2 unités phénoliques adjacentes. Chacun des 2 CMPO engage ses 2 oxygènes, du carbonyle et de la phosphine, dans des liaisons avec le métal, qui est lui-même lié à ses 3 nitrates. L'environnement du métal est donc un environnement classique à 10.

Le Groupe de « Chimie Moléculaire » comprend l'une des rares équipes françaises menant des recherches fondamentales sur la chimie de l'uranium, élément capable de se lier à de nombreux coordinats et d'entrer dans des complexes polymétalliques, utilisables en synthèse organique et en catalyse. L'étude des complexes d'inclusion de cations dans des éthers-couronnes ou des calixarènes contribue à la mise au point de procédés de séparation des ions pour le retraitement des combustibles irradiés afin d'optimiser la gestion des déchets nucléaires.

Dans le Groupe de « Chimie sous Rayonnement », le Laboratoire CEA de Radiolyse étudie les mécanismes chimiques en solution dans lesquels interviennent des espèces instables telles que des radicaux libres ou des états de valence instables, en liaison avec la plupart des missions nucléaires finalisées du CEA. Par ailleurs, on étudie les changements de structure électronique subis par des composés chimiques en solution, notamment ceux utilisés dans les lasers accordables, et les mécanismes fondamentaux de réarrangement moléculaire, sous l'effet d'impulsions lumineuses très brèves.



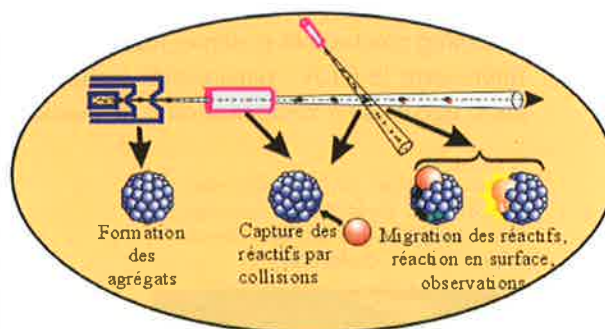
Accélérateur d'électrons de 2 MeV servant aux études de radiolyse pulsée
Durée d'impulsion des électrons : $2 \cdot 10^{-8}$ s. Courant crête : 300 A.

SERVICE DES PHOTONS, ATOMES ET MOLECULES

Le Service des Photons, Atomes et Molécules est un laboratoire de recherche fondamentale spécialisé dans l'étude des interactions rayonnement-matière (atomes, molécules, agrégats, grains) au travers d'activités de physique et de physico-chimie. Le développement de sources laser et du rayonnement synchrotron permet, entre autres, d'utiliser la lumière aussi bien pour caractériser les produits d'une réaction chimique que pour synthétiser des matériaux nouveaux.

Les agrégats moléculaires

Les agrégats moléculaires sont étudiés en tant que systèmes modèles pour la connaissance des interactions intermoléculaires ou encore des réactions chimiques en phase gazeuse. Cette dernière approche est tout particulièrement développée en liaison avec l'avènement d'impulsions lasers ultra-courtes, qui permettent d'observer la rupture et la formation des liaisons chimiques en temps réel à l'échelle femtoseconde. Enfin, utilisés en tant que microréacteurs pour confiner les réactifs, les agrégats permettent une approche moléculaire de la chimie hétérogène.



Principe de l'expérience utilisant des agrégats comme microréacteurs

Les systèmes nanophases

Grâce à un procédé de synthèse par pyrolyse laser infrarouge de gaz ou d'aérosols, on produit et caractérise des grains de taille nanométrique, soit à base de silicium pour fabriquer des matériaux céramiques superplastiques, soit à base de carbone afin de produire et étudier en laboratoire des modèles de grains interstellaires.

Remarques et propositions relatives à la nomenclature des éléments chimiques

Albert Hérold* professeur émérite à l'université Henri Poincaré Nancy I

Summary : *Some remarks and propositions concerning the chemical elements nomenclature*

The chemical elements which have not the properties of the metallic state are usually called « no-metals », a quite negative term. We propose to name these « amphiéléments » taking into account their essential role in both organic and inorganic chemistry. Moreover, we propose to arrange the amphiéléments in two families, the « antimétaux » and the « métalloïdes » for situating these with respect to the metals, a majority in the periodic table.

Mots clés : *Non-métaux, amphiéléments, antimétaux, métalloïdes.*

Key-words : *No-metals, amphiéléments, antimetals, metalloids.*

Parmi les éléments chimiques, les métaux sont largement majoritaires ; ils ont en commun un ensemble de caractères bien définis : aptitude à céder des électrons pour former des cations, liaison intermétallique non dirigée conduisant à des réseaux compacts à symétrie élevée et permettant la déformation plastique, conductivité électrique.

Les autres éléments, aux propriétés plus diversifiées, donc plus difficiles à classer, sont généralement regroupés dans la catégorie fourre-tout des « non-métaux ». Mais, si peu nombreux qu'ils soient, ces éléments n'en jouent pas moins un rôle fondamental dans tous les domaines de la chimie. Dans ces conditions est-il de bon sens et est-il scientifique de les désigner par un nom composé qui exprime uniquement ce qu'ils ne sont pas ?

Certes, le terme de *métalloïde*, autrefois utilisé pour les désigner, convient mal, car les plus électronégatifs d'entre eux n'ont pas avec les métaux les analogies suggérées par ce vocable. Faut-il pour autant se résigner au statu quo ? Nous ne le pensons pas.

I. Nous proposons de remplacer le

* Laboratoire de chimie du solide minéral, UMR 7555 du CNRS, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex. Tél. : 03.83.91.21.68. E-mail : herold@icsm.u-nancy.fr

terme de non-métal par le vocable « amphiélément ». En effet, les éléments non métalliques ont en commun l'aptitude à former entre eux des liaisons covalentes dirigées qui leur permettent de s'associer en édifices moléculaires variés et complexes. Le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote sont ainsi les constituants de base des *composés organiques* et de ceux des *organismes vivants*. D'autres, comme le phosphore, le soufre, les halogènes jouent également un rôle important en chimie organique et en chimie biologique.

Par ailleurs, les éléments non métalliques sont présents dans les roches (la croûte terrestre est constituée majoritairement d'oxygène et de silicium) et dans tous les minéraux à l'exception des rares métaux existant à l'état natif. Ils entrent - souvent de façon majoritaire - dans tous les composés inorganiques sauf les alliages métalliques. Le terme « amphiélément » rend compte du rôle essentiel qu'ils jouent à la fois en chimie organique et en chimie inorganique.

II. Malgré leur nombre réduit et leur grande diversité de propriétés, il nous paraît souhaitable et possible de regrouper les amphiéléments en familles, de façon à bien les situer dans l'ensemble des éléments chi-

miques. L'hydrogène, premier des « corps simples » et pratiquement inclassable, et les gaz nobles peu réactifs étant mis à part, nous proposons une classification des amphiéléments en deux familles :

1. Les éléments très électronégatifs ($X \geq 2,5$ dans l'échelle de Pauling) seront appelés **antimétaux** : par leur forte tendance à capter des électrons, ils s'opposent en effet aux éléments métalliques qui fonctionnent comme des donneurs d'électrons.

2. Pour les éléments d'électronégativité moyenne ($2 \leq X < 2,5$), on conservera le terme **métalloïde** qui les situe entre les antimétaux et les métaux et qui est justifié par l'existence de certaines analogies avec les seconds.

Les deux groupes ne se distinguent pas seulement par l'électronégativité des éléments qui les composent et qui entraîne des différences très marquées dans leurs propriétés chimiques. Les antimétaux ont des structures moléculaires, les métalloïdes des structures macromoléculaires au moins sous leur forme stable. Il s'ensuit des différences importantes de propriétés physiques.

Le *tableau I* permet une comparaison entre antimétaux et métalloïdes. Ce tableau montre, nous semble-t-il, que la classification des amphiélé-

ments en antimétaux et métalloïdes est raisonnable même si certains d'entre

eux ne possèdent pas toutes les propriétés caractéristiques de leur groupe.

Tableau I - Comparaison entre antimétaux et métalloïdes.

Antimétaux	Métalloïdes
N O F S Cl Br Électronégativité $X \geq 2,5$ I	B C Si P As Se Électronégativité Sb Te $2 \leq X < 2,5$
<i>Structures et propriétés physiques</i> Réseaux cristallins moléculaires à faible énergie réticulaire ↓ P.F. et P.E. très bas ou peu élevés réseaux à faible dureté réseaux isolants électriques	<i>Structures et propriétés physiques</i> Allotropies fréquentes - Variétés stables à réseaux covalents souvent anisotropes ↓ P.F. et P.E. (ou P.S.) élevés à très élevés réseaux durs et cassants réseaux semi-conducteurs ou conducteurs du courant électrique
<i>Propriétés chimiques</i> - Grande activité : réactions exothermiques souvent très vives avec les métaux conduisant à de nombreux composés ioniques - Oxydes supérieurs donnant naissance à des acides de Brønsted forts - Réactions exothermiques avec l'hydrogène conduisant à des composés gazeux ou facilement volatils	<i>Propriétés chimiques</i> - Activité chimique modérée : réactions souvent lentes avec les métaux conduisant à des composés homopolaires ou interstitiels - Oxydes supérieurs donnant naissance à des acides de Brønsted faibles à assez forts - Réactions difficiles avec l'hydrogène : composés gazeux obtenus par voie indirecte

Ainsi : - L'azote est bien un antimétal, même s'il se montre assez peu réactif et forme peu de composés ioniques.

- L'oxygène et le fluor sont bien des antimétaux, même s'ils ne peuvent évidemment posséder des oxydes supérieurs.

De même : - Le carbone est un métalloïde, bien que son électronégativité de 2,5 lui permette de former des acétylures ioniques (CaC_2 , Li_2C_2).

- Le sélénium est bien un métalloïde, même si l'acide sélénique H_2SeO_4 est un acide fort.

En conclusion : le remplacement de l'expression négative « non-métal » par le terme « amphiélément », et la division de ceux-ci en « antimétaux » et « métalloïdes » nous paraît présenter une valeur sémantique et un intérêt pédagogique suffisant pour justifier leur introduction dans la nomenclature chimique. Ces termes sont d'ailleurs facilement transposables dans des langues autres que le français.

Une petite PME qui encapsule le produit des grandes

Jean-Charles Gérard* *journaliste*

Pour Noël 1998, le premier collant hydratant a été lancé sur le marché français. Ce collant réduit le dessèchement de la peau en libérant progressivement un principe actif hydratant : la DIMaline (nom inventé par DIM). Progressivement, car le produit actif a été emprisonné dans des microcapsules étanches greffées sur le collant. Et les capsules de quelques microns de diamètre ne se brisent que sous l'effet d'un frottement (caresses, mouvements, lavage...). Ainsi, le collant agit seulement lorsque les femmes le portent. La Dimaline est également protégée contre les agents extérieurs (rayons ultraviolet, oxydation et micro-organismes...) qui affectent l'activité du principe actif.

Euracli travaille avec de nombreuses entreprises prestigieuses

Ce collant innovant a été étudié en partenariat avec EURACLI (EURopéenne d'Application de Cristaux LIquides), une petite PME de cinq personnes de la région lyonnaise qui a fabriqué les microcapsules hydratantes.

Depuis une quinzaine d'années, cette société encapsule un grand nombre de produits (principes actifs, parfums, cristaux liquides...) dans des microsphères étanches. Euracli livre ensuite les microcapsules qui sont implantées sur différents supports (papier, tissus, plastique...) pour répondre aux applications les plus variées. Euracli a ainsi travaillé avec les entreprises les plus prestigieuses comme Hermès, Yves Rocher, La Redoute, ou Lancôme, mais également Total, Elf et Clarins...

Historiquement, la première application de microencapsulation remonte à

1954 quand NCR a résolu les problèmes de duplication des liasses de facture qui sortaient des enregistreurs. Pour ne pas utiliser les feuilles de carbone, la société américaine a mis au point la technologie « No carbon required paper », c'est-à-dire un papier autocopiant basé sur l'emploi de microcapsules. Sur le verso de la première feuille, on plaçait une couche de microcapsules renfermant une encre incolore. Sous une pression mécanique, les microsphères libéraient l'encre qui allait réagir avec le catalyseur déposé sur le recto de la feuille suivante. Ainsi, on dupliquait les factures sans carbone.

Par la suite, les industries pharmaceutique et agro-alimentaire ont également utilisé la microencapsulation.

En pharmacologie, l'application principale est le masquage du goût et de l'odeur des médicaments administrés par voie orale. Les microcapsules améliorent également la tolérance gastro-intestinale de certains produits, en étalant leur vitesse de libération. Elles servent aussi à libérer le produit actif, à l'endroit et au moment souhaités. « *Beaucoup de traitements en chimiothérapie sont encapsulés* » explique Emmanuelle Delaye, responsable Recherche et Développement chez Euracli.

En agro-alimentaire, les microcapsules libèrent de façon contrôlée des enzymes ou des agents antibactériens, et des arômes qui accentuent le goût, par exemple, des pizza et des chewing-gums...

Une étiquette qui rameute tous les médias

Euracli prit le train de la microencapsulation au milieu des années 80. A cette époque, Yves Frantz est directeur

de la « Castella », une distillerie d'eau de vie et d'apéritifs de poire, à Chasse-sur-Rhône. Les taxes sur les alcools augmentent. Les français boivent de moins en moins de digestifs. Et la grande distribution égorge de plus en plus les petites structures. Yves Frantz sent le vent tourner. Il rumine donc des idées qui lui permettraient de rebondir. L'une d'elles lui vient à table devant une bonne bouteille de vin. Elle est d'ailleurs banale, tout le monde s'est déjà posé la question : comment faire pour servir du vin à la bonne température ? Idée banale peut-être, mais lui, Yves Frantz, la concrétise. Trois ans lui sont nécessaires pour inventer une étiquette révolutionnaire indiquant la température des vins. L'étiquette apposée sur une bouteille possède des cristaux liquides encapsulés qui changent de couleur en fonction de la température. Bleu, la température est trop élevée ; brun, elle est trop basse ; vert, le vin est à la bonne température.

« *Cette invention rameutera tous les médias* » s'amuse Yves Frantz. En 1985, il obtient « L'Étincelle d'Or » du journal *L'Express*. Il passe sur TF1, A2, La 5, M6... Il obtient des articles dans tous les journaux nationaux et régionaux. Il démarche les plus grandes marques de Champagne (Pipier, Taittinger, Pommery) et de vins. Il obtient l'aide de l'ANVAR (Agence Nationale de Valorisation de la Recherche) pour industrialiser son thermomètre. C'est l'euphorie ! Yves Frantz va faire fortune.

Et bien non ! Si les plus grandes marques de Champagne s'intéressent à son invention, elles ne sont pas prêtes à en payer le prix. Les consommateurs n'en éprouvent d'ailleurs pas le besoin. « *L'invention était en avance sur son temps* » se souvient Suzanne Rey, responsable marketing de la société. De

* Tél./Fax : 01.45.20.13.98.
E.mail : gerardjc@minitel.net

surcroît, l'ANVAR ne renouvelle pas ses aides, car Euracli présente un bilan financier négatif (1,5 million de perte) et n'a plus de fonds propres.

« *Seule, nous ne pouvons pas financer une entreprise, nous n'avons pas les reins assez solides* » explique Fadowa Sube, chargé d'affaires à l'ANVAR Ile-de-France. « *C'est parfois au détriment de petites sociétés qui sont obligées de s'endetter les premières années* » poursuit-elle.

Heureusement, Yves Frantz possède toujours sa distillerie qu'il n'arrêtera qu'en 1987. Et il y croit. Il s'endette, emprunte de l'argent avec son patrimoine pour caution, et continue à financer lui-même ses recherches.

La publicité olfactive constitue 60 % de son activité

En 1986, il propose ainsi ses microcapsules pour faire de la publicité olfactive. Cela consiste à incorporer des parfums, des arômes, des odeurs dans des emballages, mailings, documents, magazines et jeux. Le plus souvent, les parfums sont imprimés sur des petites pastilles, que l'on gratte pour libérer le produit. Ce sont les fameuses « Scratch and Sniff » (grattez et sentez). Les capsules « Scent Strip » sont, quant-à-elles, insérées à l'intérieur d'un pli refermé à l'aide d'un liant. Lorsqu'on décolle le papier, les capsules libèrent leur parfum.

Ce type de publicité est monnaie-courante dans les pays anglo-saxons. « *Dans Elle (aux États-Unis), des dizaines d'encarts publicitaires odorants vantent les parfums, les eaux de toilettes et autres marques de café* » explique Suzanne Rey.

La première entreprise à répondre favorablement est une société de gaz allemande, qui souhaite distribuer des publicités contenant l'odeur du gaz. « *C'est le gros contrat qui nous sauve* » explique Suzanne Rey. D'autant plus que le gazier allemand reste fidèle au français. Chaque année, il renouvelle ses commandes. La société peut enfin renflouer ses caisses.

Peu après, Gaz de France réalise un grand jeu test pour sensibiliser les enfants au gaz. La plaquette préventive intègre des pastilles avec l'odeur du gaz parmi d'autres parfums. Puis, c'est au

tour de La Redoute de réaliser des publicités parfumées et Nathan d'éditer les jeux Gym Cerveau. Pour couronner le tout, en collaboration avec Coates Lorilleux (une filiale du groupe Total), Euracli développe des vernis acryliques qui parfument les imprimés de toute nature. Contrairement aux capsules « Scratch and Sniff » et « Scent Strip », les vernis Tactile Exhale ne dénaturent en rien le papier. Ils forment à la surface de l'impression un film incolore et transparent. Le parfum se conserve pendant plusieurs mois, et se répand par simple frottement. Ainsi, on embaume entièrement la première page des magazines (Cf. la couverture de ce numéro), ou bien les emballages de luxe des parfums.

Pour la première fois, grâce à la publicité olfactive, Euracli génère des bénéfices. Cette activité constitue encore aujourd'hui 60 % de son chiffre d'affaires. La société travaille avec une centaine d'imprimeurs différents.

Des défilés de mode à la lingerie parfumée

Dans les années 90, Euracli commence à diversifier ses activités. En cosmétique, le laboratoire encapsule des actifs pour les crèmes de soin du visage Clarins et Orlane. Mais, ces recherches sont subitement suspendues « à cause de la vache folle » sourit Yves Frantz. Pour encapsuler les produits actifs, le laboratoire utilisait en effet des collagènes animaux ! Aujourd'hui, la société encapsule de nouveau des produits actifs mais avec des collagènes marins, et travaille sur les végétaux.

Euracli débute également dans les tissus. La première application en 1996 fit d'ailleurs grand bruit, car la société parfuma les carrés de soie avec Calèche, parfum de la marque Hermès.

Les événements suivants sont aussi prestigieux : Euracli collabore avec Lancôme qui fête le Nouvel an chinois en parfumant de Poèmes (nom du parfum) ses petites pochettes de soie. Puis, avec Olivier Lapidus qui parfume les robes de son défilé estival en 1998.

Avec le textile, de nouvelles contraintes apparaissent. D'un côté, « *il ne faut pas modifier la texture, ni*

la couleur du tissu » explique Emmanuelle Delaye. De l'autre, « *il s'agit de reproduire exactement la fragrance du parfum* ». Les microcapsules doivent être également plus petites pour résister aux fortes pressions, aux lavages, et mieux s'accrocher au textile.

Néanmoins, ces succès ne revêtent qu'un caractère ponctuel, au même titre que les publicités olfactives. Les marchés obtenus sont des niches, le plus souvent des opérations marketing, mais en aucun cas des marchés de la grande distribution.

Les premiers produits grand public sont la gamme de la lingerie parfumée Neyret (1998) et les collants DIM (1999). Pour la lingerie Neyret, « *plus de 30 000 pièces sont vendues en un an, alors que l'on tablait sur 15 000* » explique Michel Lévi, son président. Pour éviter un surcoût financier important, les microcapsules n'ont été greffées que sous les motifs (les fleurs) de la lingerie. Le prix de la lingerie n'augmente ainsi que de 10 % au lieu de 400 % si l'on avait parfumé l'ensemble des sous-vêtements.

Les tissus parfumés sont « *une activité dans le vent* » explique Suzanne Rey. Avec les collants DIM et la lingerie Neyret, Euracli augmentera de 50 % son chiffre d'affaires en 1999.

Euracli dépense 10 % de son CA en R & D

Tous les voyants sont aujourd'hui au vert. « *L'ANVAR souhaite de nouveau soutenir la société, et les banques nous sourient* » ironise Suzanne Rey. « *Nous avons des capitaux propres* » renchérit Yves Frantz. Euracli possède également un brevet (« L'étiquette à cristaux liquides ») et des marques déposées. L'heure est donc au bilan, au constat de ces quatorze dernières années.

Côté recherche, Euracli dépense chaque année 10 % de son chiffre d'affaires en recherche et développement. Ce qui est beaucoup pour une petite structure.

La microencapsulation ne nécessite pourtant pas une technologie complexe. Il ne faut pas de chercheurs hyper-spécialisés. Emmanuelle Delaye a par exemple une formation bac + 3 en chimie. Concernant ses assistants, l'un possède un DESS en contrôle de la qua-

lité des aliments, l'autre une licence et un IUT de chimie.

Il existe une dizaine de techniques de microencapsulation différentes :

- Trois utilisent des processus chimiques (la polymérisation interfaciale, la polymérisation *in situ* et l'insolubilisation rapide du polymère).

- Cinq autres des processus physico-chimiques (la coacervation, la séparation de phase en milieu organique et l'émulsion complexe).

- Les trois dernières exploitent des processus mécaniques (la microencapsulation par lit fluidisé, le spray drying et l'encapsulation par le vide).

Le principe de la microencapsulation est en fait assez sommaire. Pour la polymérisation *in situ*, il consiste dans un premier temps à placer le produit (parfum, molécule active) dans un non-solvant qui contient un monomère. Comme pour une mayonnaise, on émulsionne ensuite le mélange pour créer des gouttelettes. Plus la vitesse d'émulsion est importante, plus les gouttelettes sont petites. Pour la microencapsulation proprement dite, on chauffe le mélange pour former le polymère qui enrobe les gouttelettes. Enfin, on refroidit et neutralise le mélange pour avoir des capsules à pH neutre. Sans cette étape, les capsules s'agglomèrent entre elles.

Si cette procédure est simple, les microcapsules subissent par contre des mises au point complexes. Il faut donc des chimistes, des manuels qui adaptent consciencieusement les microcapsules à chaque application.

La taille des microcapsules varie ainsi selon la nature de l'actif et du support implanté. En cosmétique, les microcapsules ont des tailles supérieures à cent microns pour des raisons esthétiques. Les microcapsules doivent être belles et colorées. Dans la publicité olfactive ou le textile parfumé, les capsules ont des tailles de l'ordre de 1 à 10 microns pour mieux s'implanter sur le papier ou le tissu.

La solidité de l'enveloppe change également. Le gaz ou le café, par exemple, sont des produits corrosifs. On accentue donc la solidité des capsules.

Le pourcentage de produit dans la capsule varie en fonction de l'effet souhaité. Il sera de l'ordre de 20 % pour atténuer l'odeur et faciliter l'encapsulation d'un produit comme le gaz. Il sera

de 45 % pour augmenter le rendu d'un parfum.

La microencapsulation n'est également qu'un stade dans la conception d'ensemble d'une application. En cosmétique, pour les crèmes, les microcapsules sont forcément des polymères d'origine naturelle (marine ou végétale). En publicité olfactive, on tient compte du nombre de tirages, du type de publicités, et de l'encre utilisée. Pour les tissus parfumés, le greffage, la tenue au lavage, et la fragrance sont des paramètres importants. Euracli travaille ainsi sur un système de greffage qui améliore la tenue des microcapsules au lavage. Actuellement, les microcapsules des collants DIM et de la lingerie Neyret résistent à cinq lavages.

Les organismes d'aide à la recherche soutiennent peu les PME

Depuis quatorze ans, la quasi-totalité de ces recherches ont été financées sur fonds propres ou sur contrat avec une entreprise. Euracli n'a quasiment pas reçu de soutien des organismes d'aide à la recherche, « *en particulier dans les moments difficiles* » souligne Suzanne Rey. « *Il faut absolument que vous l'écriviez* » demande-t-elle.

C'est un peu l'amertume de cette petite société innovante. Pour démarrer, Euracli a dû investir énormément d'argent en R & D. « *Or, les organismes de recherche, les banques, refusaient de nous aider car la société était déficitaire* » déplore Suzanne Rey. « *Ce n'est pas la première année la plus importante, mais les cinq premières, lorsqu'on est dans le rouge* ». « *On envoie comme ça des tas d'entreprises innovantes au casse-pipe* » renchérit Yves Frantz. « *On a les mêmes charges, les mêmes assurances, la même comptabilité, que les grandes entreprises. La recherche est réservée aux gros groupes* » enfonce-t-il. « *Certains organismes ne prêtent pas d'argent à une PME de moins de vingt salariés* » continue Suzanne Rey.

Aujourd'hui, Euracli souhaiterait passer à la vitesse supérieure. Contrôler l'ensemble de la chaîne de production (de la substance à encapsuler jusqu'au produit fini). Nouer des partenariats avec l'étranger. Obtenir des contrats européens. Profiter des

recherches universitaires qui dorment dans les laboratoires. « *Mais comment faire ? A quelles portes frapper ? Il existe des tas d'organismes, européens, nationaux, inter-régionaux, régionaux... mais lesquels sont vraiment compétents ?* » demande Yves Frantz.

En microencapsulation, il y a pourtant énormément d'applications à développer. Les consommateurs sont enfin demandeurs. On pourrait réaliser des détecteurs de rupture de la chaîne du froid des produits alimentaires (surgelés, vins...). Fabriquer des peintures thermosensibles dans l'industrie aéronautique, automobile et informatique, pour des tests de contrôle des températures. Encapsuler des données d'informations pour des objets intelligents. Réaliser des T-shirt rafraîchissants, des culottes amincissantes ou des pyjama décontractants... A quand les microcapsules de Viagra greffées sur le caleçon de ces messieurs !

Euracli

Euracli développe des produits innovants dans le domaine de la microencapsulation, technique permettant d'emprisonner des substances liquides ou solides dans des microsphères étanches.

Cette société encapsule trois types de produits :

- **les parfums, arômes et odeurs** pour réaliser des publicités olfactives et des tissus parfumés.
- **des cristaux liquides** pour fabriquer des thermomètres et des peintures thermosensibles...
- **des principes actifs et des pigments** pour des applications en cosmétique et pharmacie.

Dans un futur proche, Euracli encapsulera d'autres substances telles que les colles, lubrifiants, encres, insecticides, bactéricides...

Euracli, Chemin des Roues,
38670 Chasse-sur-Rhône.
Tél. : 04.78.73.39.19.
Fax : 04.78.73.92.41.

Présence du français dans les sciences

Programmes d'aides aux colloques et revues scientifiques

La Délégation générale à la langue française (DGLF) nous fait parvenir une note présentant deux programmes pour le soutien de la présence du français dans les colloques et dans les revues scientifiques.

Le programme d'aide à l'interprétation simultanée 1999

Objectif

Le dispositif de soutien à la traduction simultanée mis en place par la Délégation générale à la langue française a pour objectif de renforcer la présence du français et du plurilinguisme dans les manifestations et colloques internationaux qui se déroulent en France.

Il concerne les manifestations qui se tiennent en France, quel que soit le secteur d'activités, que les organisateurs soient français ou étrangers, publics ou privés.

Modalités

Les demandes sont soumises à l'avis d'un expert puis examinées par une commission présidée par le délégué général à la langue française et composée de représentants des ministères chargés des Affaires étrangères, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, de l'Économie, de l'Agriculture, des Affaires sociales et de la Santé et de personnalités qualifiées.

Critères d'évaluation

- la qualité du colloque ou de la manifestation ;
- son caractère international ;
- l'intérêt du thème, et son impact sur le rayonnement de la France ;
- le nombre des participants attendus ;
- le nombre d'intervenants s'exprimant en français ;
- l'importance de la couverture médiatique de la manifestation ;

- l'engagement à publier les actes.

Les domaines des **sciences mathématiques**, des **sciences de la vie**, des **sciences de la nature**, de l'**économie** et les domaines où le français est porteur de concepts spécifiques tels que **le droit**, **le développement** et **le secteur social**, seront privilégiés.

L'aide est accordée pour le règlement des dépenses liées à l'interprétation à l'exclusion des frais de voyage et de séjour des interprètes.

Le montant de l'aide ne peut excéder 50 % du coût de l'interprétation.

Procédure

Les demandes sont à adresser au moins *six mois avant la tenue du colloque*, à la Délégation générale à la langue française (1, rue de la Manutention, 75116 Paris). Elles doivent être accompagnées des documents suivants :

• Documents concernant l'organisme demandeur

- statuts de l'organisme ;
- liste des membres du conseil d'administration (nom, fonction) ;
- budget de l'organisme pour l'année en cours.

• Documents concernant le colloque

- lieu, durée de la manifestation ;
- programme détaillé de la manifestation ;
- comité scientifique et comité d'organisation ;
- budget général de la manifestation en dépenses et en recettes (en précisant les financements sollicités) ;
- montant des droits d'inscription ;
- devis détaillé de l'interprétation ;
- références des interprètes intervenants ;

- tous documents permettant d'évaluer le colloque au regard des critères énoncés ;

- indications sur les conditions dans lesquelles sont remplies les obligations prévues par l'article 6 de la loi du 4 août 1994 relative à l'emploi de la langue française .

Le programme d'aide à l'édition de revues scientifiques 1999

Objectif

En raison de l'intérêt que présentent les revues de synthèse pour la diffusion de la recherche et afin d'encourager la présence du français dans les sciences, la Délégation générale à la langue française a mis en place un dispositif de soutien aux revues scientifiques.

Modalités

Cette aide concerne la **création**, le **développement** ou la **restructuration** de **revues de synthèse** en langue française ou plurilingues dans les domaines suivants : **physique-chimie**, **mathématiques**, **informatique**, **économie**. Le thème couvert par la revue doit avoir une dimension nationale ou internationale.

Dans le cas des revues plurilingues, la revue doit comporter au moins 50 % d'articles en français.

Les demandes sont examinées par une commission présidée par le délégué général à la langue française et composée de membres de l'Académie des sciences, de représentants du ministère chargé de la Recherche, du ministère des Affaires étrangères, du ministère de la Culture et de la Communication, et

de personnalités qualifiées. Pour l'année 1999, cette commission qui se réunira en juin, retiendra au maximum 10 projets. Le montant de l'aide accordée n'excédera pas 100 000 F ttc. Cette aide peut être reconduite pendant 3 ans, après un examen annuel par la commission.

Procédure

Les demandes doivent être adressées avant le **15 mai 1999** à la Délégation générale à la langue française (1, rue de la Manutention, 75116 Paris). Elles devront être accompagnées des documents suivants :

• *Pour une aide à la création de la revue*

1 - note de présentation du projet de revue : domaine traité, lectorat concerné, auteurs appelés à collaborer, intérêt de cette nouvelle revue pour la communauté scientifique,

2 - informations sur les aspects juridiques (propriété du titre, nature du contrat d'édition, de diffusion...),

3 - informations sur la structure éditoriale de la revue,

4 - contenu des 3 premiers sommaires,

5 - plan de promotion de la revue sur 3 ans,

6 - budget prévisionnel sur 3 ans précisant les aides publiques attendues.

• *Pour une aide à la restructuration ou au développement de la revue*

1 - note de présentation de la revue : domaine traité, lectorat concerné, évolution des abonnements,

2 - informations sur les aspects juridiques (propriété du titre, nature du contrat d'édition, de diffusion...)

3 - informations sur la structure éditoriale de la revue,

4 - plan de restructuration ou de développement précisant les objectifs à atteindre,

5 - deux derniers comptes de résultat de la revue,

6 - budget prévisionnel précisant les aides publiques attendues,

7 - un exemplaire des 3 derniers numéros.

La Société Chimique de Tunisie

La Société Chimique de Tunisie (SCT)* a été créée le 14 avril 1978 avec pour objectifs :

- 1) Promouvoir les sciences et surtout la chimie dans le domaine de la recherche et de méthodes d'enseignement.
- 2) Organiser des congrès et séminaires scientifiques dans le domaine de la chimie et ses applications.
- 3) Publier des travaux de recherche dans les divers domaines de la chimie.

La société fonctionne avec un bureau national de 12 membres et trois sections (Monastir, Sfax et Gabes).

La SCT est membre fondateur de l'Union des Chimistes Arabes, membre observateur à l'IUPAC et membre observateur de la section « Chimie analytique » de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS).

La SCT organise des Journées nationales de la chimie qui sont des colloques à caractère pluridisciplinaire ; les collaborations avec l'étranger, et en particulier avec la France, y sont largement présentées.

Les activités dans le domaine de l'enseignement traitent des problèmes de l'enseignement de la chimie dans le secondaire et le supérieur avec les aspects théoriques et pratiques (TD, TP).

Les titres suivants situent les domaines d'intervention des écoles de formation : école de chromatographie, école de spectroscopie, les matériaux inorganiques, les analyses de trace, la pollution chimique, chromatographie liquide au service de l'environnement, chimiométrie, corrosion et anticorrosion.

Les séminaires et congrès ont eu pour thèmes l'environnement, la pollution, les matériaux, la gestion de la qualité, la valorisation de produits naturels, etc.

Le siège de la Société Chimique de Tunisie est situé à Tunis.

* Société Chimique de Tunisie, Département de chimie, Faculté des sciences de Tunis, Campus universitaire, 1060 Tunis. Tél. : +216 (1) 872600. Fax : +216 (1) 885008.

Compte rendu des 10^e Journées nationales de chimie

Hatem Ben Romdhane

Les 6, 7 et 8 novembre 1998, la Société Chimique de Tunisie a tenu ses 10^e Journées nationales de chimie et, à cette occasion, célébrait son 20^e anniversaire. Nous reproduisons ici un extrait de l'introduction du président, le Prof. M. Dachraoui.

« La Société Chimique de Tunisie est très heureuse de vous accueillir aux 10^e Journées nationales de chimie. Jamais vous n'avez été aussi nombreux : c'est le signe de la bonne santé de notre association scientifique qui fête, en ce mois de novembre, son vingtième anniversaire.

Aujourd'hui, nous pouvons dire en toute modestie, mais non sans fierté bien légitime, que nous avons accompli ensemble, de 1978 à 1998, un grand nombre d'actions :

16 congrès et séminaires dans divers domaines de la chimie ;

8 écoles de formation ;

5 séminaires sur l'enseignement de la chimie ;

10 Journées nationales de la chimie ;

38 numéros du Journal scientifique de la SCT.

Toutes ces réalisations vont dans le sens des objectifs de notre association, à savoir promouvoir :

- l'enseignement de la chimie à l'université et dans les lycées secondaires,

- la recherche scientifique dans le pays,

- les échanges entre les cadres de l'industrie et les universitaires.

Au cours de ces journées, 3 conférences plénières ont été présentées :

- Histoire des chimistes arabes (M.E. Brik, CNRS, URA 1384, Paris-sud, Orsay) ;

- Chimie, odeur et civilisation (Prof. M. Chastrette, Lyon I) ;

- Évaluation en sciences physiques : le cas des TP de chimie (Prof. M. Chastrette, Lyon I) ;

ainsi que 116 communications orales et 47 communications par affiches.

Au plan des disciplines, la chimie organique a fait l'objet de 54 communications et la chimie minérale 62. 47 affiches regroupant minérale, organique et génie chimique ont été également présentées.

En ce qui concerne la chimie organique, l'intérêt portait sur la synthèse stéréosélective, la chimie hétérocyclique, les modifications des substances naturelles et sur l'analyse conformationnelle par calcul théorique.

La chimie macromoléculaire n'a fait l'objet que de quelques présentations portant sur les polyesters furaniques (synthèse et caractérisations), le durcissement des époxydes et la polyaddition utilisant la réaction de Diels-Alder.

En chimie minérale, on observe un fort intérêt pour la chimie des phosphates et des dérivés du phosphore en

terme de synthèse et de caractérisation. Mais aussi des travaux sur les structures des complexes métalliques ou organo-métalliques.

La chimie analytique n'était pas absente avec des recherches sur le dosage du lithium dans les saumures...

La recherche en enseignement a fait l'objet de quelques présentations por-

tant sur l'utilisation de l'ordinateur en chimie analytique et l'instrumentation et sur l'enseignement de l'électrochimie.

En ce qui concerne les coopérations internationales, on note plus de neuf coopérations tuniso-françaises avec des laboratoires CNRS ou universitaires de Grenoble, Lyon, Paris et Rouen pour la

chimie organique et, en chimie minérale, plus de douze avec des universités de France (Grenoble, Toulouse, Paris et Lyon) mais aussi d'Australie et des États-Unis.

Les résumés des communications orales et par affiche sont réunis dans un recueil qui peut être obtenu en écrivant à la Société Chimique de Tunisie.

- ☞ Analyses Pétrolières
- ☞ Chimie Organique Fine
- ☞ Analyses Minérales
- ☞ Analyses sur l'Environnement :
EAU, AIR, SOLS, DÉCHETS
- ☞ Hygiène Industrielle
- ☞ Formation à la Sécurité au Travail
- ☞ Développement de Produits à Façon

EXPERTISES
TECHNOLOGIES
& SERVICES-ETS



AGREMENTS
MINISTERIELS
Eaux (1, 3, 6)
Benzène



3, rue du Tronquet - BP 198
76136 Mont Saint Aignan Cedex
Tél. 02 32 82 77 50
Fax 02 32 82 77 75

N° Indigo 0 803 376 000

Des colorants d'aniline à la Biovalley

Jacques Streith* professeur

Deux films vidéo de vulgarisation scientifique ont été réalisés à l'occasion du colloque du 175^e anniversaire de l'École de Chimie de Mulhouse**. Ils sont axés sur les contributions scientifiques des universités et des entreprises chimiques de l'espace du Rhin supérieur, entre 1850 et l'an 2000. Le film *Des colorants d'aniline à la Biovalley* a été primé au Festival du film du chercheur (mars 1998), il s'est vu attribué le prix spécial du jury (soit le 2^e prix, dans la catégorie des films scientifiques destinés au grand public).

Les villes universitaires situées dans l'espace du Rhin supérieur possèdent une longue tradition en recherche scientifique fondamentale et appliquée, en particulier dans les domaines de la chimie et des biosciences. On peut y observer, par ailleurs, une coopération transfrontalière universitaire et technologique non négligeable, depuis la Renaissance rhénane et depuis la Réforme jusqu'à nos jours. Au cours des années 1980, les universités de Karlsruhe, de Strasbourg, de Fribourg-en-Brisgau, de Mulhouse et de Bâle se sont constituées en Confédération des Universités du Rhin Supérieur avec pour sigle EUCOR. Les membres du bureau d'EUCOR se réunissent plusieurs fois l'an dans le but de favoriser les enseignements transfrontaliers, tels que ceux dispensés par l'École Supérieure de Biotechnologie de Strasbourg, une création commune des universités de Bâle, de Fribourg, de Strasbourg et de Karlsruhe.

Les films, réalisés à l'occasion du colloque du 175^e anniversaire, comportent les contributions chimiques, biochimiques et pharmaceutiques des agglomérations urbaines qui sont partie prenante dans EUCOR. La conurbation voisine de Heidelberg-Mannheim-Ludwigshafen exerce une importante influence économique, scientifique et culturelle sur l'espace géographique propre à EUCOR ; par ailleurs, les deux universités de Zurich jouent, depuis 150 ans, un rôle déterminant dans la formation des chimistes et biochimistes de l'industrie chimique et pharmaceutique bâloise. Aussi, avons-nous décidé d'inclure dans ces films quelques contributions scientifiques et technologiques marquantes qui sont issues de ces deux ensembles urbains. L'espace géographique retenu de la sorte comprend l'Alsace, le Pays de Bade, le nord-ouest de la Suisse et la partie méridionale du land de Rhénanie-Palatinat. Destinés aux populations qui vivent dans l'espace du Rhin supérieur, et en particulier à un public de lycéens des classes terminales, les deux films vidéo ont été tournés en langue française et reproduits dans

le système de télévision Secam ; par ailleurs, ils ont été adaptés en version allemande dans le système de télévision Pal.

Tout a commencé avec les colorants

Ce film, d'une durée de 20 min, retrace d'abord l'épopée des colorants de synthèse, telle qu'elle s'est déroulée dans l'espace du Rhin supérieur. Le musée de l'Impression sur Étoffes de Mulhouse, magnifiquement réaménagé depuis 1997, renferme la plus importante collection d'échantillons de tissus imprimés au monde ; il constitue le point de départ et le décor du scénario de ce film.

Après les travaux de pionnier de Verguin, en France, et sa synthèse de la fuchsine, un colorant artificiel fabriqué industriellement à Lyon dès 1858 à partir d'aniline, plusieurs entreprises chimiques se sont engouffrées dans ce nouveau créneau, tant à Bâle qu'à Ludwigshafen. Dans ces nouvelles fabriques, on valorisait de la sorte l'aniline qui était tirée du goudron de houille, un sous-produit des usines à gaz de l'époque (figure 1).



Figure 1 - Gaz d'éclairage et colorants d'aniline : les débuts de l'industrie chimique.

* Université de Haute-Alsace, École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. Tél. : 03.89.33.68.71. Fax : 03.89.33.68.15. E-mail : J.Streith@univ-mulhouse.fr

** Numéro spécial : Le jeune chimiste et l'industrie en mutation (L'Act. Chim., mai 1998).

La période comprise entre 1849 et 1874 fut particulièrement féconde dans l'élaboration de la structure atomique des molécules organiques, et singulièrement au sein de l'espace du Rhin supérieur :

- après avoir réalisé la séparation « à la pincette » des énantiomères cristallisés de l'acide tartrique racémique, Louis Pasteur est nommé professeur à Strasbourg et répète ce type d'expérience, en 1853, sur les cristaux hémiédriques du tartramide racémique. Pasteur postule, en 1860 à Paris, que cette asymétrie macroscopique doit se retrouver à l'échelle moléculaire ;

- tétravalence du carbone en 1857 par Kékulé à Heidelberg, par Couper à Paris, et proposition d'un enchaînement linéaire d'atomes de carbone tétravalents, ce qui permet d'expliquer la structure de molécules en longues chaînes ;

- premier Congrès international de chimie, à Karlsruhe en 1860, où sont précisées les notions d'atomes et de molécules, et au cours duquel est ressuscitée la théorie d'Avogadro relative à la détermination des poids atomiques et moléculaires de substances à l'état gazeux ;

- structure hexagonale planaire du benzène par Kékulé en 1865, hypothèse qui permettra, par la suite, la synthèse planifiée de milliers de colorants ;

- première synthèse rationnelle de l'alizarine, un dérivé dihydroxylé de l'anthraquinone obtenu à partir d'anthracène par Graebe et Liebermann, puis par Caro à l'échelle industrielle en 1869 à Ludwigshafen ;

- proposition, en 1874, par Le Bel à Pechelbronn en Alsace et à Paris, et la même année par van't Hoff à Utrecht, de la structure en tétraèdres des atomes de carbone saturés ; cette hypothèse permet d'expliquer l'existence des deux inverses optiques de l'acide lactique.

Le film retrace l'invention et la production de nouveaux colorants qui devinrent graduellement un facteur économique de première grandeur - tout le long de la vallée du Rhin - et le resteront pendant près d'un siècle. L'élucidation de la structure de l'indigo et sa première synthèse académique furent réalisées au terme de 18 années de recherche par le professeur A. Baeyer et ses collaborateurs, en partie à l'université de Strasbourg. La mise au point d'une production industrielle de ce colorant devait requérir encore 17 années de travail, dans le cadre d'une collaboration entre la BASF, à Ludwigshafen, et le professeur K. Heumann de l'ETH de Zurich. Le Mulhousien René Bohn, après des études et un doctorat à l'ETH, devint un chercheur de talent à la BASF où il mit au point la synthèse du bleu d'indanthrène, un colorant artificiel bien supérieur à l'indigo, ainsi que d'une multitude de dérivés indanthréniques qui permirent l'accès à une vaste palette de colorants pour la teinture. Bohn joua également un rôle de pionnier dans le développement de colorants métallo-organiques (octaédriques) entre azoïques aromatiques et métaux de transition. Il démontra, de la sorte, la fécondité de la théorie de la coordinence qui avait été si brillamment formulée par Alfred Werner, comme lui originaire de Mulhouse, et qui était devenu professeur à l'université de Zurich et, en 1913, le premier récipiendaire du prix Nobel de chimie en Suisse.

L'excellent chimiste américain Emilio Noelting, formé comme les deux personnalités précédentes à l'ETH (le « Poly ») de Zurich, prit en 1880 la direction de l'École de Chimie de Mulhouse, démontra brillamment la structure de benzènes bisubstitués et réussit la synthèse de plusieurs colorants tels que le rose Bengale, le rouge Saint-Denis, l'écarlate-foulon... Il assuma ses fonctions pendant près de 40 ans et forma, à l'École de Chimie de Mulhouse, une pléiade de chimistes très prisés dans l'industrie textile européenne, particulièrement en Europe centrale et en Russie.

Le film souligne ensuite les contributions du professeur F. Haber, à la Technische Hochschule de Karlsruhe, de C. Bosch et A. Mittasch à Ludwigshafen, dans le domaine de la synthèse catalytique de l'ammoniac, à partir des gaz hydrogène et azote. Le procédé « Haber-Bosch », mis au point vers 1910, à haute pression et à haute température, allait permettre la fabrication à grande échelle d'engrais azotés ; il est toujours d'actualité et permet de lutter contre la faim dans le monde.

Une courte séquence d'un film, tiré d'archives universitaires, montre que c'est à l'université de Fribourg-en-Brisgau qu'a été découverte la polymérisation d'oléfines en macromolécules par le professeur H. Staudinger, au cours des années 1920. Ce travail de pionnier allait marquer notre époque puisque les « matières plastiques » jouent un rôle clef dans l'économie moderne.

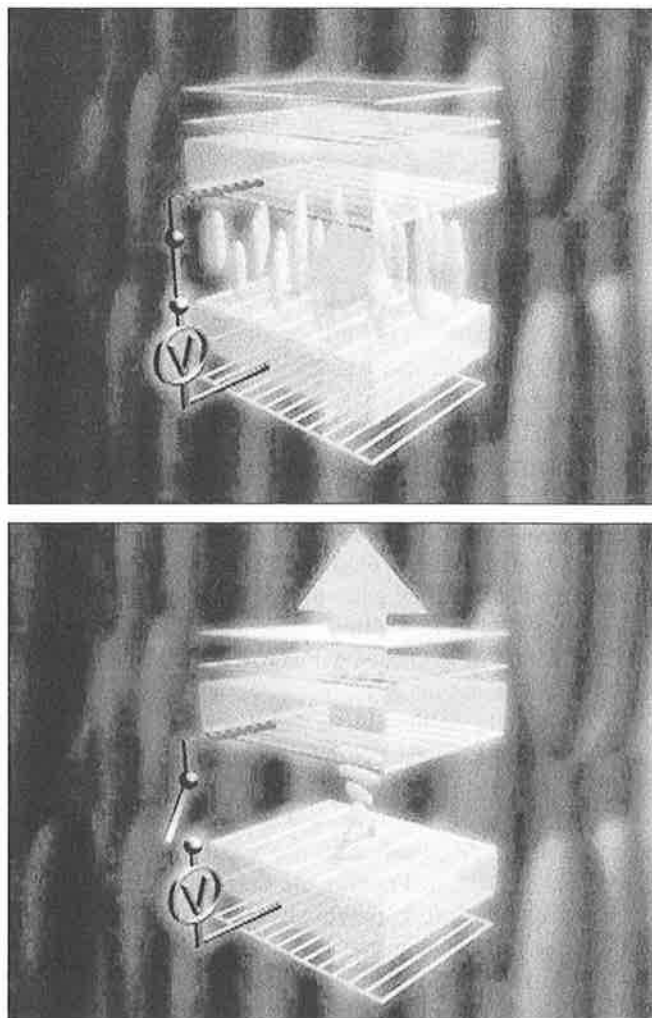


Figure 2 - Affichage par cristaux liquides.

Le film s'achève par une contribution peu connue : la mise en évidence et la définition en 1922, par le cristallographe Georges Friedel à l'université de Strasbourg, des phases nématique, smectique et cholestériques des cristaux liquides, d'une part ; la découverte, un demi-siècle plus tard, par les physiciens bâlois M. Schadt et W. Helfferich, de l'effet rotatoire nématique, d'autre part. Cette propriété physique, propre aux cristaux liquides, allait constituer la base des systèmes d'affichage par cristaux liquides (« LCD » pour Liquid Crystal Display) dont l'emploi est devenu universel de nos jours (figure 2).

La Biovalley

Le terme de Biovalley a été créé en 1996 pour souligner l'importance de l'espace du Rhin supérieur (figure 3), dans les domaines de la biotechnologie, du génie génétique et de l'industrie pharmaceutique en général, le centre de gravité en étant la région bâloise. Cette dernière constitue, en effet, la plus forte concentration en Europe de ces types d'activités, en particulier en raison de la taille de ses entreprises chimiques et pharmaceutiques, et de celle des filiales implantées à l'extérieur de la Suisse.

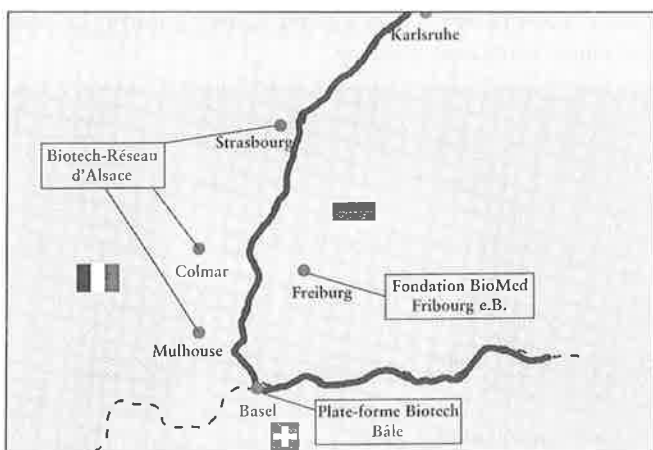


Figure 3 - Projet Biovalley.

Le film *Biovalley* retrace, depuis 1930 à nos jours, quelques découvertes marquantes relatives aux sciences de la vie, et plus particulièrement dans le domaine de la pharmacopée humaine. Le scénariste a imaginé un voyage en scooter de deux jeunes gens tout le long de la vallée du Rhin, entre Bâle et Heidelberg, avec des arrêts touristiques qui sont autant de prétextes à l'exposé des thèmes scientifiques et techniques retenus.

La visite de la vieille ville de Strasbourg et du campus de l'université Louis Pasteur permet de souligner l'importance du génie génétique et de la biotechnologie. Ces disciplines sont en effet enseignées à l'École Supérieure de Biotechnologie de Strasbourg, une création conjointe des universités de Bâle, de Freiburg, de Karlsruhe et de l'ULP.

Un voyage dans le vignoble alsacien et un déjeuner sur l'herbe, suivi d'une dégustation de vins, constituent ensuite le prétexte pour une digression sur l'importance des vitamines dans l'alimentation humaine, et leur production à l'échelle industrielle : vitamine C selon le procédé en partie

microbiologique du professeur T. Reichstein en Suisse ; vitamine A et β -carotène, étudiés par les professeurs P. Karrer à Zurich et R. Kuhn à Heidelberg, puis produits à l'échelle industrielle par O. Isler à Bâle et H. Pommer à Ludwigshafen. Sont également cités des procédés de fermentation alimentaire à travers les âges : fabrication du vin, de la bière, des fromages, des yaourts...

L'étape dans le musée Unterlinden de Colmar, et en particulier la contemplation du retable d'Issenheim de Mathias Grünewald, conduit le commentateur à souligner les effets souvent mortels de l'ergot de seigle sur l'homme - l'ergotisme a sévi durant tout le Moyen-Age - mais également à attirer l'attention des spectateurs sur les travaux du professeur A. Stoll, au sein de l'industrie bâloise, sur les alcaloïdes extraits de ce champignon toxique. Ces principes actifs sont obtenus de nos jours par fermentation dans des bioréacteurs et ont conduit, depuis les années 1930, à la mise au point d'une série de médicaments pour le traitement de maladies du système nerveux central et des affections cardiovasculaires. Un fascicule explicatif, diffusé avec les vidéocassettes, donne quelques informations complémentaires sur les structures moléculaires et les indications pharmacologiques de ces alcaloïdes.

La cyclosporine, un autre principe actif, découvert à Bâle à partir d'un champignon et produit à l'échelle industrielle par biotechnologie, exerce un effet remarquable sur le système immunitaire. En effet, ce peptide cyclique prévient spécifiquement les réactions de rejet lors de transplantations d'organes ou lors du greffage de moelle osseuse. Un voyage touristique dans la vieille ville de Fribourg-en-Brisgau est l'occasion de rencontrer une jeune personne en bonne santé, qui avait pu être sauvée grâce à une transplantation d'organe réalisée dans une des nombreuses cliniques universitaires de cette ville.

L'informatique moderne mise au service des analyses spectroscopiques, telles que la résonance magnétique nucléaire, aura conduit à des avancées spectaculaires - en particulier à l'ETH de Zurich - dans le domaine de la compréhension des processus biologiques à l'échelle moléculaire. C'est également le cas lors de la modélisation moléculaire grâce à de puissants logiciels et d'ordinateurs très rapides. RMN et modélisation moléculaire auront permis, en particulier à des chercheurs de l'université Louis Pasteur à Strasbourg, de développer les concepts de la « chimie supramoléculaire » qui est à la base des processus biochimiques *in vivo*. Le film illustre ces deux méthodes physiques au moyen d'un spectre de RMN à deux dimensions, et d'une modélisation moléculaire sur ordinateur d'un complexe enzyme-substrat. Cette dernière méthodologie aura permis, *inter alia*, la mise au point de médicaments contre l'hypertension artérielle et contre le sida.

L'ordinateur permet également de mimer l'intérieur d'une cellule vivante (figure 4) ; ce que le film restitue fort bien en images animées « virtuelles ». On voit évoluer en trois dimensions : des enzymes avec leur site actif, des polysaccharides sous forme de chapelets de perles, le tout devant le noyau sphérique. La « caméra » plonge ensuite à l'intérieur de ce dernier pour nous montrer des gènes en doubles hélices d'ADN en mouvement. Plus intéressant encore, un

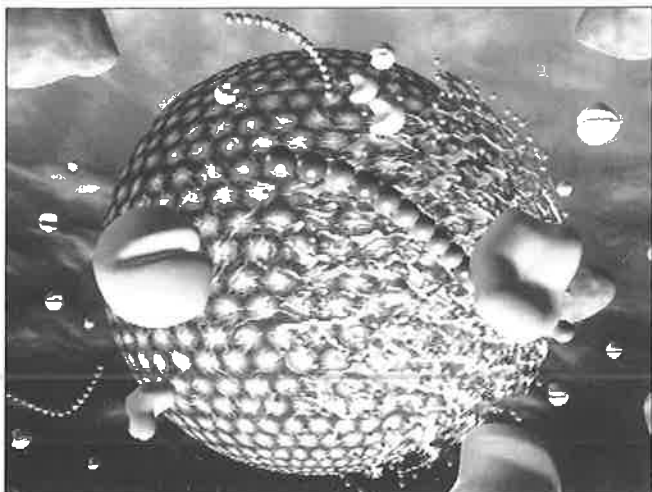


Figure 4 - Intérieur d'une cellule vivante : enzymes avec leurs sites actifs ; polysaccharides. Au centre, le noyau

plasmide (de la bactérie *Escherichia coli*) est représenté sous la forme d'un tore constitué d'ADN en double hélice. Une enzyme de restriction vient procéder à la coupure du plasmide en un site précis ; puis deux ligases réalisent l'insertion d'un morceau d'ADN humain bien spécifique ; ce qui conduit *in fine* à l'expression de la protéine recombinante qui était ciblée. La multiplication rapide, par fermentation, de ces bactéries dites clonées permet la fabrication - grâce au gène étranger - de la protéine recombinante qui est utile en pharmacopée humaine. Cette description simplifiée d'un

aspect du génie génétique nous met sur la piste de la production industrielle de l'activateur du plasminogène à Mannheim, de l'insuline humaine à Strasbourg, d'interféron α -2a à Bâle... et du nom de Biovalley donné à la région du Rhin supérieur. Un voyage à Heidelberg est le prétexte à une discussion sur les avantages du génie génétique dans la lutte contre les effets dévastateurs d'une crise cardiaque, contre le diabète, contre une leucémie à tricholeucocytes...

Le reportage filmé se termine là où il avait commencé, à Bâle, la ville phare au sein de la Biovalley dans les multiples domaines de l'industrie pharmaceutique et, en particulier, dans ceux du génie génétique et de la biotechnologie. C'est l'occasion de réunir la grande famille des chimistes, biologistes et médecins qui ont obtenu le prix Nobel pour leurs travaux réalisés, pour tout ou partie, dans l'espace du Rhin supérieur.

Les deux films constituent une illustration d'une série de remarquables coopérations - et de transferts de technologie - entre les universités et les industries chimiques et pharmaceutiques des sept conurbations de l'espace rhénan en question : l'ensemble Heidelberg-Mannheim-Ludwigshafen ; Karlsruhe ; Strasbourg ; Freiburg i. Br. ; Mulhouse-Colmar ; Bâle et Zurich.

Production et diffusion du film vidéo et du fascicule d'accompagnement : Professeur Jean-Pierre Fleury, secrétaire général de la Fondation pour l'École de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.



UFR
Chimie
Biochimie
UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1



CNRS
CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

La recherche au sein de ce groupe est dirigée vers la synthèse totale de produits naturels biologiquement actifs (modulateurs de gènes, agents anti-tumoraux, immunorégulateurs, agent anti-viraux. Dans la ligne de ces efforts, l'accent est surtout mis sur le développement de nouvelles réactions synthétiques. Des possibilités sont actuellement recherchées dans des domaines aussi variés que la chimie enzymatique, la chimie de lanthanides, des éléments de transition et de groupes principaux, la chimie des hétérocycles, la photochimie, etc. Pour plus de détails, veuillez consulter notre site internet : <http://www.lagaffe.cpe.fr/~ciufi/Index.html>

Marco A. CIUFOLINI, Professeur - Laboratoire de Synthèse et Méthodologie Organiques
UCB Lyon 1 - CPE Lyon - UPRESA CNRS 5078

43, bd du 11 novembre 1918 - Bât. 308 D - 69622 Villeurbanne Cedex - Tél. : 04 72 43 29 61 - Fax : 04 72 43 29 63 - Mél : ciufi@cpe.fr

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) et les chimistes

Yves Jeannin ancien président de l'IUPAC, professeur à l'université P. et M. Curie

Si l'on demandait à un chimiste ce qu'est l'IUPAC et ce que fait l'IUPAC, les réponses seraient sans aucun doute très fragmentaires et limitées, pour ne pas dire inexistantes, car la question pourrait fort bien en attirer une autre « que signifie ce sigle ? ».

La bonne interrogation est sans aucun doute comment en est-on arrivé là et pourquoi cette ignorance et/ou ce manque d'intérêt ? Bien sûr, on peut regretter que l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, qui est la signification française du sigle IUPAC, ait fonctionné comme un club car l'admission des nouveaux membres se fait uniquement par cooptation et le nombre des membres des différentes commissions est limité statutairement. Il n'en demeure pas moins vrai que, depuis sa création, l'IUPAC a accompli un travail considérable et de grande qualité qui rend les plus éminents services aux chimistes, sans même parfois qu'ils le sachent. Les chimistes utilisent les travaux et les choix de l'IUPAC comme M. Jourdain faisait de la prose. Il n'en demeure pas moins vrai qu'il est toujours possible de travailler avec l'IUPAC pour peu qu'on en manifeste le désir et qu'on ait la volonté de poursuivre même si les conditions de travail ne sont pas toujours faciles.

En effet, cela exige que l'on y consacre des efforts soutenus, de longue haleine, dispersés dans le temps, et que l'on pratique une très grande écoute aux avis des autres dont la culture et l'éducation sont si différentes des nôtres.

Historiquement parlant, l'IUPAC s'est mise en place graduellement pour aborder tous les problèmes qui nécessitent une concertation internationale. A la fin du XIX^e siècle, la première amorce fut un comité de volontaires qui s'est

mis à réfléchir à une nomenclature en chimie organique qui soit cohérente et acceptée par tous, puis à un autre comité, plus formel celui-là, qui a tenté de mettre sur pied une liste de poids atomiques, c'est ainsi que l'on disait à l'époque, acceptée par tous.

Le premier effort en nomenclature de la chimie inorganique est dû à Werner.

Après quelques vicissitudes, la Grande Guerre est arrivée qui a ruiné tous ces efforts car les chimistes allemands avaient largement contribué à tous ces travaux. En 1919, Sir William Pope, président de la Société de Chimie Industrielle britannique, et Paul Kestner, président de la Société de Chimie Industrielle française, créaient l'IUPAC. Le premier président en fut notre compatriote Charles Moureu.

Ce sont les nations qui sont membres de l'IUPAC. Actuellement, il y en a 44. La cotisation de chaque membre est établie suivant une échelle qui se fonde sur le chiffre d'affaires de l'industrie chimique, tel qu'il est publié tous les ans par l'OCDE. La part prise par l'industrie pour participer au paiement de cette cotisation est extrêmement variable d'un pays à l'autre. En 1998, notre cotisation a été fixée à 35 900 dollars. C'est la 4^e cotisation en importance après celles des États-Unis, du Japon, de l'Allemagne. Ceci est le reflet de notre activité industrielle. Cependant, il y a un hiatus profond entre cette cotisation et la participation des chimistes français aux travaux de l'IUPAC. Aujourd'hui, sur 258 membres titulaires dans les 7 divisions de l'Union, il n'y a que 4 français. Aucun français ne siège au bureau de l'IUPAC qui comporte 12 membres élus et il n'y a aucun président de division qui soit français, il y a sept divisions.

Pourquoi ? Est-ce l'obstacle de la langue ? Est-ce une mauvaise publicité des travaux de l'IUPAC dans notre pays ? Est-ce un désintérêt de nos compatriotes pour participer à une action internationale qui relève sans doute plus du bénévolat que d'une activité de recherche ? Est-ce le manque de prise en considération par les organismes de jugement des carrières pour ce genre d'activité ? Probablement un peu de tout.

A l'heure actuelle, l'IUPAC est formée de sept divisions :

- Chimie physique,
- Chimie inorganique,
- Chimie organique,
- Chimie macromoléculaire,
- Chimie analytique,
- Chimie appliquée et chimie de l'environnement,
- Chimie médicinale.

Ces divisions établissent des programmes d'activité dans toutes sortes de domaines, pourvu qu'il y ait un intérêt au plan international. Citons quelques uns des thèmes qui soutiennent ces programmes :

- . les poids atomiques, les noms des éléments et leurs symboles,
- . la nomenclature,
- . les unités et leurs symboles,
- . les différentes constantes, les standards, les étalons,
- . les valeurs numériques remarquables et les valeurs de référence,
- . les conventions concernant les termes couramment utilisés en chimie et leur signification,
- . les méthodes standard, particulièrement en chimie analytique.

Cette liste est incomplète. Il est certain que les programmes que l'IUPAC se définit sont ceux que les chimistes eux-mêmes définissent et lui soumettent, car ils en sentent la nécessité.

Chacun d'entre nous peut proposer un programme à l'IUPAC.

Au fil des années, les choses ont eu tendance à cristalliser et les travaux entrepris à se perpétuer, même si l'acuité du problème, grande au moment où le programme avait été lancé, s'était estompée. Il en est résulté une lourdeur et l'impossibilité financière de lancer de nouvelles études sur des sujets très actuels.

L'IUPAC s'en est inquiétée. Cette prise de conscience a demandé plusieurs années. Aujourd'hui, le bureau songe à dissoudre toutes les commissions qui travaillent dans les 7 divisions mentionnées ci-dessus qui elles, bien évidemment, demeurent. L'article suivant en donne tous les détails.

Cette proposition sera soumise au prochain Conseil de l'IUPAC qui se réunira à Berlin en août 1999, car il est

seul compétent pour décider des destinées de l'organisation. Si le Conseil l'accepte, tout sera remis à plat.

Il appartiendra aux chimistes de faire connaître les projets qui leur paraissent importants et qui, à leurs yeux, méritent une solution à l'échelle de la concertation internationale. Il vous appartient de réfléchir et de formuler des propositions. Ceci est votre affaire, ceci est l'affaire de tous les chimistes.

LE SITE DE LAVERA



BP CHEMICALS

elf atochem



APPRYL

OXOCHIMIE

Naphtachimie, filiale d'Elf Atochem et de BP Chemicals, transforme en oléfines des matières premières pétrolières pour le compte de ses sociétés mères.

Occupant plus de 150 hectares sur le site de Lavéra où sont également installées des unités importantes d'Elf Atochem, de BP Chemicals, d'Appryl et d'Oxochimie, Naphtachimie assure la fourniture des utilités, les traitements des eaux et les services généraux.

13117 LAVERA

Tél. 04.42.42.71.23

Fax 04.42.42.70.07

Changement à l'IUPAC

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a mis à l'étude une réforme importante de son fonctionnement. Son bureau l'a adoptée et l'Assemblée générale d'août 99 (Berlin) devra se prononcer.

Le Comité Nationale de la Chimie, sous l'égide de l'Académie des sciences (qui supervise aussi l'appartenance aux autres unions internationales) se compose de dix membres de cette Académie, dix membres du milieu universitaire, dix membres de l'industrie, et des présidents de la SFC (Société Française de Chimie), la SCI (Société de Chimie Industrielle), la SHT (Société des Hautes Températures), la SF2M (Société Française de Métallurgie et Matériaux), la SFBBM (Société Française de Biochimie et de Biologie Moléculaire), la SCT (Société de Chimie Thérapeutique) et du Cefracor (Centre François de l'Anticorrosion). Son siège est à la Maison de la Chimie. Il représente la France auprès de l'IUPAC.

Les modifications envisagées paraissent assez importantes pour les porter à la connaissance de l'ensemble de la communauté chimique française. Elles figurent ci-après.

Les remarques et opinions de tous sont les bienvenues. En particulier, les suggestions sur les questions dont cette IUPAC devrait se saisir, les actions désirées, etc., au niveau international.

Adresser la correspondance au Dr Annick Percheron-Guégan*, secrétaire général du CNC.

Marc Julia
Président du CNC

To IUPAC's National Adhering Organizations (NAO)

Letter from IUPAC President

Changes in organization and management of IUPAC's scientific work

As you know, the Union has given intensive consideration during the last few years to ways that we can meet the challenges occurring worldwide in chemistry and the chemical industry. IUPAC must respond to the globalization of science, to the expansion of the borders of chemistry in a wide range of scientific fields, to the interdisciplinary nature of modern chemistry, and to the service of chemistry to society. The first step was to develop a strategic plan to redefine the Union's role as the international organization principally responsible for the promotion of the chemical sciences. The strategic plan articulates the policy of the Union and provides general guidance to our operating arms, the divisions and the standing

committees. This plan has elicited many positive responses from NAOs and other major scientific and industrial organizations. At the general Assembly in Berlin we look forward to discussion with the NAOs of possibilities for updating the strategic thrusts for the following two years.

The present structure of the Union precludes the fulfillment of many of its central scientific functions, as reflected in organizational fragmentation and resulting hindrance in the inception and conduct of horizontal interdisciplinary projects. The founders of IUPAC envisioned and made provision for the organization and action of a dynamic Union. In time, the concept of a changing structure was replaced by the current system of long-term commissions, with little opportunity for divisions to plan for scientific renewal and growth. Significant past attempts for the restructuring of IUPAC by the creation of the pool titular members and by interdisciplinary unification of divisional activities have not been effective. New concepts were developed by the

ad hoc strategy development and implementation committee (SDIC), and with the endorsement of the executive committee, the SDIC proposals have been widely disseminated through IUPAC and comments solicited.

I am delighted to report to you formally that the bureau has now approved a policy and an operational program based on the conceptual framework that the Union represents and serves the entire world chemistry community. The objective is to improve quality, relevance, international impact and effectiveness of the Union's scientific work. The integrated program constitutes a holistic plan, which rests on major changes in the responsibilities of the division presidents and division committees, in the election procedures on the division level, in project evaluation and in the future function of commissions.

The bureau's decision came only after discussing and evaluating many comments and suggestions and after augmenting and modifying some aspects of the SDIC proposals. I have received formal and informal views, all

* Laboratoire de chimie métallurgique des terres rares, 2-8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais.

supporting the SDIC recommendations, from a number of NAOs. The final vote by the bureau (20-0 with two abstentions) reflects the broad consensus eventually achieved for approving the new program, which is described in more detail in the letter from Dr. Becker. Some aspects of the program, dealing with strengthening of division committees and the inception of a project-based system, will begin immediately. Implementation of other aspects will depend on decisions by council in Berlin in August 1999. I would like to highlight now one action that will be referred to council, so that we can jointly consider all ramifications for individual NAOs and for the entire Union.

One of the major objectives of the new program is to solicit ideas for IUPAC projects from the worldwide chemistry community and to set up short-term task groups to carry out the projects, with membership open to the entire community. A consequence of the project-driven system based on short-term task groups is that we will reduce our reliance on the long-term, essentially permanent commissions that have assumed a central role in IUPAC's scientific activities. Although the 37 current commissions have eminent scientists as members and have collectively carried out excellent work over many years, their continuation year after year now has become an impediment to the development of new approaches within our divisions. Moreover, we are now devoting most of our financial resources to support of these bodies and providing for their regular meetings, irrespective of the need for meetings or the requirements of their projects. For many years the biennial continuation of virtually all commissions has become a routine exercise for the council. Proposals from time to time for consolidation or termination of a few commissions have been virtually impossible to implement, since they appear to unfairly single out certain groups. The problem is not that we have some « bad » commissions ; the problem is the system itself. *The bureau has recommended that council, in exercising its responsibility under bylaw 4. 302, decide at the general Assembly in 1999 not to continue any present commission beyond the end of*

2001. This is a crucial step in the implementation of the integrated program that has been approved by the bureau, and I believe that this step must be taken. It will permit the divisions to take a fresh look at their programs and develop strategies and mechanisms to meet future challenges. However, the termination of the commission structure as we have known it has a number of ramifications that must be examined carefully before council meets.

The enclosed message from the secretary general is intended to be the beginning of a dialog with the NAOs that will explore important issues and refine our new program in ways that will ensure the enthusiastic support of all NAOs. The other officers and I look forward to receiving your ideas and to working together to shape IUPAC's role towards the 21st century.

Sincerely,

Prof. Joshua Jortner
President

Message from the IUPAC Secretary general

As a follow-up to President Jortner's letter, I would like to (i) provide a summary of the recently approved program to modify the organization and management of IUPAC's scientific work ; (ii) discuss some aspects that may have particular importance to some or all NAOs ; and (iii) solicit your views on how we can best implement the new system. Many of the points covered here are also included in material that appears on the IUPAC Web site [<http://www.iupac.org>]. That material is oriented primarily toward the members of IUPAC bodies, whereas here I would like to emphasize the perspective of the NAOs.

Features of the integrated program.

The program approved by the bureau is designed to give clear direction for the Union to

- revitalize its scientific activities,
- ensure the selection of only high quality projects to bear the IUPAC label,
- encourage participation by the worldwide chemistry community,
- optimize the use of IUPAC's limited financial resources, and
- simplify management and accountability.

The seven division committees have been given the responsibility for developing scientific programs within their branches of chemistry, seeking out ideas for projects, evaluating the proposals and managing approved projects. The division committees will be strengthened by new procedures for nomination of their members. Proposals for projects will be evaluated under IUPAC-wide general criteria. It is expected that most projects will be carried out by short-term task groups, with members drawn from the worldwide chemistry community.

In 1999, council will be asked to exercise its responsibility under bylaw 4.302 to decide not to continue any existing commission beyond the end of 2001. This action will permit each division committee to utilize the period 1999-2001 to take a fresh look at its overall programs, to consider how best to allocate its resources, and to determine the optimum way to provide for oversight of activities and continuity of programs, without the impediment of maintaining and justifying a large number of existing commissions.

Council will also be asked to amend bylaw 4.307, which currently describes the « right » of titular members to receive travel reimbursements, irrespective of responsibility for projects or other activities. These two actions will free up funds now used for the General Assembly, which can be allocated to scientific programs. The change will permit greatly increased flexibility for divisions to support their programs and to collaborate on interdisciplinary programs.

Issues to be resolved. The program approved by the bureau has been under development for almost two years. It incorporates many proposals from all parts of the Union, including detailed procedures not included in the above summary. Nevertheless, there are several issues arising from the projected change in the role of commissions that must be resolved before the program can become fully effective in 2002. One question involves the definition of the membership of divisions and the way in which we expect to use the terms *titular member* and *associate member*. Action will be needed by council but can and probably should be

deferred until 2001, when we will have gained experience with the project-driven system. The other issues are more urgent, since they involve the ways by which NAOs can propose members of IUPAC bodies.

In 1997 council approved two « housekeeping » amendments to bylaws to repeal the retrospective approval by NAOs of appointments to IUPAC bodies. At that time I stated that I planned to develop, in conjunction with the NAOs, a mechanism for consultation prior to appointments being made. So far, this has not been done while the new operating program was being formulated. Now we have two aspects to address : (1) How can we best solicit nominations from NAOs for experts to serve on task groups ? (2) How can we assure that NAOs, particularly from smaller countries, can participate continuously in IUPAC activities without continuing commissions and the resultant possibilities for appointing national representatives ?

(1) *Task group membership.* Under past practices, most projects have been initiated and developed informally within a given commission, and decisions have been made there as to who would be able and willing to participate in the project. In some instances, additional members of a project team are solicited to provide expertise or geographic balance, but the process has been largely highly decentralized, personal and informal. I don't mean to be over-critical, since this system often works very well, but it gives NAOs (or any outside groups) little opportunity to propose individuals with interest and expertise. Likewise, vacancies among titular and associate members of commissions have usually been filled during commission meetings at general Assemblies, often under severe time pressure, with limited opportunities for consultation.

Under the new program, beginning in January 1999, proposals for projects are to be prepared in a simple but consistent format and submitted to division committees via the secretariat, which will handle administrative aspects and be aware of the nature of the proposals but will not be involved in decisions to approve or fund projects. In many instances, most of the participants in a project will be known

when the proposal is submitted, but during the review process there will be an opportunity that does not exist now to seek additional interested individuals. We need to gain some experience during the next year to determine how frequently such occasions arise, but I hope that we can work out a process to involve interested NAOs. I welcome your suggestions as to how we can obtain nominations in a timely way. Clearly, project leaders will be interested only in people who have the expertise and interest to contribute to the project. Also, we hope to be able to initiate projects rather quickly - in many instances, in months, rather than waiting for the next biennium, as defined by the date of a general Assembly. How well do you think your NAO can respond to requests by e-mail for such suggestions ? We have been encouraged at responses from several NAOs to requests for suggestions for members of the committee on printed and electronic publications, which had specialized requirements but elicited several replies during August - a vacation month in most of the northern hemisphere !

(2) *National representatives.* We currently have over 200 national representatives (NRs) on various IUPAC bodies. Some of these involve standing committees (e.g., committee on teaching of chemistry), which are unaffected by the new program, but most NRs are on commissions. The position of NR has been filled in several ways. In some instances, a NAO requests such an appointment, and it is made if agreed by the relevant commission chairman. In other instances, a commission chairman requests a NAO to appoint an individual as a NR in order to broaden the geographic base of the commission. In still other cases, a request is made by a commission chairman, not for geographic reasons, but because he wishes to continue a formal connection with someone who has already served the maximum period of 12 years on the commission. Because of the different reasons for appointing NRs, I am not sure how well the current NR policies meet the needs of individual NAOs. Enclosed are the latest data on NRs from your country. I would be glad to have your comments.

In view of the central role of division committees under the new program, the

bureau has approved a provision for a limited number of non-voting NRs on division committees. (Since the division committee is planned to have only 10 titular members, a maximum of six NRs would normally be accepted for a given division committee.) A rigorous nomination procedure is to be followed for TMs on the division committees to be sure that each committee has the breadth of expertise and scientific judgment to meet its expanded responsibilities. The division presidents will welcome participation by NRs who have qualifications similar to those of the TMs. I believe that the provision for participation of NRs on division committees can significantly strengthen ties between NAOs and the operating divisions. Although acceptance of nominations will clearly not be at all automatic, there is an opportunity for a number of senior level scientists from various countries to take an active part in advising on strategy and project assessment.

If council in Berlin follows the bureau recommendation not to continue current commissions beyond the end of 2001, divisions will have two years to decide how to restructure. It is likely that *ad hoc* advisory groups will be needed in some areas, so there may be opportunities for people to participate beyond the normal division committees themselves. Also, it is possible that divisions will request formation of a small number of new commissions, particularly to develop IUPAC efforts in a new field, where some continuity is required. With adequate justification, the bureau and council will probably allow a limited number of commissions, with strict adherence to the conditions given in bylaw 4.301, including specification of termination date. Thus, there may be further openings for NRs, but we cannot forecast the scope at present.

I have raised several questions here and would appreciate your responses and comments on ways that NAOs from both small and large countries can be involved in IUPAC programs to the extent that they wish. Also, please feel free to raise any other points of concern. We would like to optimize the characteristics of the new integrated program well before the next general Assembly.

Sincerely,

JCO 98, trois journées pour la chimie organique

Palaiseau, 15-17 septembre 1998

Organisées tous les trois ans par la division Chimie organique de la SFC, les Journées de chimie organique constituent la plus importante occasion de rencontre et d'échanges scientifiques dans la communauté francophone des organiciens.

La version 98 s'est tenue du 15 au 17 septembre dernier, à Palaiseau. Le président de la division J.-P. Genet, le comité d'organisation, le bureau de la division, et au-delà, l'ensemble des participants souhaitent remercier très chaleureusement l'École polytechnique, et tout particulièrement le Général Novacq son directeur, le Colonel de Broissia de Froissard (directeur de la communication) et M. Toledano (directeur général-adjoint de l'enseignement), pour la qualité de leur accueil et les moyens matériels mis à disposition. Il ne fait aucun doute que le succès de cette rencontre est aussi lié aux facilités d'intendance, et que les possibilités de repas sur place et d'hébergement à la résidence des élèves ou à l'hôtel de l'École polytechnique ont été vivement appréciées.

Nous remercions également les divers sponsors sans l'aide desquels il serait impossible d'organiser une réunion de cette importance à des prix qui restent modestes : Acros Organics, Avocado-France, Bedi, Elf Atochem, Euriso-Top, Hoechst Marion Roussel, Lancaster Synthesis, L'Oréal, Merck SA, Sigma Aldrich Chimie.

C'est donc plus de sept cents participants, dont approximativement la moitié de jeunes (thésards, post-docs...) qui se sont retrouvés pour présenter et suivre un programme scientifique dense comportant pas moins de 16 conférences plénières, 48 communications orales et 319 communications par affiche, autour d'un thème fédérateur : la synthèse énantioselective dans ses développements les plus récents : nouveaux réactifs puisés dans l'arsenal des organométalliques à ligands chiraux, nouvelles stratégies utilisant l'architecture supramoléculaire dans un environnement chiral.

La dernière de ces trois journées était dédiée à la mémoire d'Henri Normant ; l'émotion était intense dans la salle quand Marc Julia a retracé, avec chaleur et respect, le parcours scientifique mais aussi humain de celui qui a laissé une telle empreinte dans la chimie organique française. L'émotion était toujours là quand Bertrand Castro, qui fut l'un de ses élèves, a débuté la partie scientifique de cette journée.

On trouvera, ci-dessous, un résumé des diverses conférences, et chacun remarquera le nom de jeunes scientifiques parmi les conférenciers. Ces journées ont été l'occasion de

• Contact : Jean-Noël Verpeaux, ENS, Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.32.32.62. Fax : 01.44.32.33.25.
E-mail : verpeaux@junie.ens.fr



*Photo 1 - Remise du prix SFC-Acros à Jean Rodriguez (université Aix-Marseille III) par M. Ciorra (société Acros) et J.-P. Genet (président de la division Chimie organique). Ce prix récompense chaque année un jeune chercheur confirmé de moins de 40 ans.
De gauche à droite : J. Rodriguez, M. Ciorra, J.-P. Genet.*

remettre à Jean Rodriguez le **prix SFC-Acros 98** qui récompense chaque année un jeune chercheur particulièrement prometteur. Deux signaux clairs de la volonté de donner la parole et de distinguer la jeune génération.

Dans le même ordre d'idées, nous nous sommes réjouis du fort taux de participation des thésards et post-docs ; il faut en outre souligner leur enthousiasme, la qualité remarquable de leur travail et de leur prestation sous forme de communication ; cette opinion n'émane pas des seuls organisateurs, elle a été formulée très clairement, à plusieurs reprises, par les conférenciers en particulier étrangers.

Soucieux de donner la parole aux plus jeunes et de leur ouvrir les pages de *L'Actualité Chimique*, nous avons également fait appel à eux pour rédiger certaines des courtes analyses de conférences que le lecteur trouvera ci-dessous... une formule que nous entendons généraliser lors des prochaines manifestations de la division.

Les diverses conférences

J.-Y. Lallemand (École polytechnique)

Maniant essentiellement le langage de la biologie structurale et de la biologie moléculaire (en tous cas, peu celui de la synthèse organique), Jean-Yves Lallemand a su captiver l'auditoire de chimistes présents à Palaiseau en lui faisant partager ce qu'il a lui-même qualifié au départ de « grande aventure ».

A partir d'une étude structurale de la protéine CFTR mutée DF508 (délétion d'une phénylalanine en position 508) présente dans 70 % des cas de mucoviscidose, il a fina-



Photo 2 - Vue générale prise lors de la séance de présentation des posters.

lement proposé une hypothèse bousculant les dogmes établis autour de cette maladie, à savoir que la protéine normale ne jouerait peut-être pas le seul rôle de canal à chlore qui lui était jusqu'alors dévolu. En fait, comme il nous l'a rappelé, cette protéine fait partie de la famille des protéines ABC (ATP binding cassette) et il existe une grande similitude de son domaine NBF1 avec celui des autres protéines de cette famille. Il s'agit en particulier des protéines responsables de la « Multidrug Resistance » (MDR et MRP), ce qui conduit à postuler *in fine*, pour cette protéine, une fonction de détoxification au niveau hépatique.

A l'appui de cette hypothèse, Jean-Yves Lallemand a développé un certain nombre d'arguments étayés par des études cliniques entreprises par le Pr. Gérard Lenoir. L'inflammation pulmonaire qui représente l'un des facteurs cliniques les plus précoces chez les nourrissons atteints de cette maladie et qui s'exacerbe chez les sujets adultes, résulterait finalement de l'accumulation de marqueurs inflammatoires tels que les leucotriènes ou les prostaglandines par un défaut d'élimination, la protéine CFTR mutée ne jouant plus le rôle de pompe à efflux. Ceci est en partie démontré expérimentalement par le fait que toute hyperproduction de la protéine MDR résultant de l'administration de molécules exogènes comme la doxorubicine (excellent inducteur de résistance MDR) entraîne une régression des symptômes de la mucoviscidose, la protéine MDR suppléant la protéine CFTR déficiente.

A terme, si ceci se confirme, il pourrait être possible d'envisager une correction génétique de la maladie par administration d'une molécule chimique.

C. Monneret (Institut Curie)

J.-P. Bégué (université Paris XI)

Cette conférence a bien mis en évidence le rôle très particulier joué par un atome de fluor ou un groupement trifluorométhyle au niveau des propriétés (en particulier biologiques) et de la réactivité des molécules qui les portent.

Différents exemples originaux, issus des recherches de ce laboratoire, ont illustré le propos :

- modification importante de la réactivité des oléfines par l'introduction d'un groupe trifluorométhyle au niveau de l'addition des nucléophiles et des réactions de cycloaddition (Diels-Alder, cyclisations dipolaires-1,3),
- réactivité électrophile exaltée des cétones trifluoromé-

thylées qui, du fait de la stabilisation des adduits qu'elles forment avec les nucléophiles, peuvent être utilisées comme inhibiteurs d'enzymes hydrolytiques,

- possibilité d'effectuer des ène-réactions à partir de ces cétones trifluorométhylées afin d'accéder à des composés polycycliques trifluorométhylés,

- mise en œuvre des dérivés de l'acide trifluoroacétique (esters, thioesters, amides) dans des réactions de Wittig inhabituelles (et impossibles en série non fluorée) permettant d'obtenir des esters d'énols, des vinyl sulfures ou des énamines α -trifluorométhylés, composés qui se sont révélés des intermédiaires de synthèse aux potentialités très riches.

En particulier, les éthers d'énols α -trifluorométhylés ont pu être époxydés de façon diastéréosélective, voire énantiosélective. Contrairement aux époxydes non fluorés, les composés ainsi obtenus sont plus facilement ouverts par voie nucléophile qu'en milieu acide. Leur ouverture par des amines ou des azotures permet ainsi d'accéder de façon régio- et diastéréosélective (voire également énantiosélective) à des aminoalcools (syn ou anti suivant la stratégie utilisée). Les stéréomères complémentaires ont pu également être atteints à partir d'amines en utilisant une activation électrophile par des dérivés aluminiques.

Certains de ces aminoalcools présentent des activités remarquables comme inhibiteurs de protéases à sérine. Outre les modifications de réactivité apportées par un groupe trifluorométhyle aux substrats organiques, Jean-Pierre Bégué a également illustré le rôle particulier, voire unique, de composés fluorés comme composantes d'un milieu réactionnel. Il a ainsi montré que l'hexafluoroisopropanol, composé polaire protique (mais non dissocié), présente une acidité suffisante pour activer le pouvoir électrophile du peroxyde d'hydrogène ; ceci lui a permis de préparer des sulfoxydes, à l'exclusion de toute trace de sulfone, par oxydation de sulfures à l'aide de ce réactif, au sein de l'hexafluoroisopropanol (récupérable) et en l'absence d'acide auxiliaire.

B. Langlois (université Claude Bernard, Lyon)

R. Spagnoli (Marion Roussel)

La production à moindre coût de l'hydrocortisone, stéroïde biosynthétisé par le cortex des mammifères, a lancé les industriels de HMR sur sa production par les levures. A l'heure actuelle, ce composé est synthétisé en neuf étapes, dont huit sont chimiques et une enzymatique ; l'idée était donc de transférer le système enzymatique des mammifères, responsable de la conversion en cinq étapes du cholestérol en hydrocortisone, dans la levure *Saccharomyces cerevisiae*.

Quatre des cinq enzymes qui catalysent cette voie de biosynthèse, sont des cytochromes P450, protéines membranaires généralement associées à des protéines transporteurs d'électrons qui devront donc être présentes dans « le système complet ». La première difficulté de taille est l'absence de cholestérol endogène chez la levure. L'imperméabilité de *S. cerevisiae* au cholestérol exogène a conduit à lui substituer l'ergostérol, présent en quantité suffisante dans la membrane. La conversion ergostérol-cholestérol est assurée par

(i) la délétion du gène de levure codant pour la **D22-désaturase**, responsable *in vivo* de l'oxydation (non souhaitée) en position 22-23 et (ii) l'introduction du gène de la **D7-réductase** de la plante *Arabidopsis thaliana* qui assure la réduction de la liaison 7-8. Le cholestérol endogène ainsi produit est transformé en prégnénolone par coupure oxydante de la liaison 20-22 assuré par le cytochrome **P450_{b11}**. Cette étape qui fait intervenir deux autres protéines (**NADPH adreno-doxine synthétase** et **adrenodoxine**) nécessitent l'introduction dans la levure de trois gènes d'origine bovine. L'oxydation de la fonction alcool en position 3 qui s'accompagne d'une conjugaison catalysée par la **3b-hydroxystéroïde-déshydrogénase** de type II d'origine humaine, conduit à la progestérone.

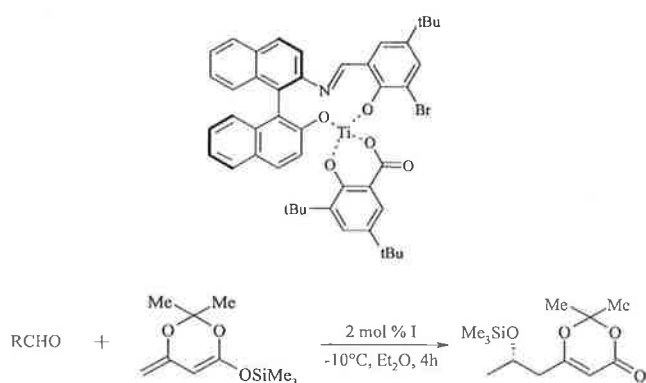
Trois étapes d'hydroxylation restent à effectuer pour réaliser le défi lancé par HMR : manipuler le génome d'un microorganisme pour élaborer une nouvelle voie de synthèse à des fins biotechnologiques.

A. Desir-Chassagne (ICSN Gif-sur-Yvette)

E. M. Carreira (California Institute of Technology)

E. M. Carreira a prononcé une conférence richement documentée sur la réaction d'aldolisation asymétrique de type Mukaiyama catalysée par des métaux de transition.

Deux catalyseurs ont été élaborés. Le premier catalyseur I a été utilisé pour réaliser des réactions de condensation dans des conditions catalytiques de diénolates *O*-silylés issus d'acétoacétates sur des aldéhydes. Il a ainsi obtenu des adduits aldoliques d'acétoacétates avec d'excellents rendements chimiques et optiques (*JACS*, 117 12360). Cette méthodologie a permis de créer les centres stéréogéniques d'une élégante synthèse d'un macrolide : la macrolactine A.



Le second catalyseur II, [(*S*)-Tol-BINAP.CuF₂] a été utilisé pour catalyser la même réaction. Il a été établi que les ions fluorures initient un cycle catalytique au cours duquel la désilylation de l'énol silane génère un énolate métallique chiral qui permet alors l'aldolisation asymétrique (*JACS*, 120, 837). Cette réaction conduit à des rendements et des excès énantiomériques généralement élevés à partir d'un catalyseur facilement préparé à partir de produits commerciaux.

J. Bourguignon (IRCOF Rouen)

A. Krief (université de Namur)

L'intervention du Pr Alain Krief particulièrement vivante, et utilisant la pointe de la technologie en matière de communication, a porté sur l'étude mécanistique de deux étapes de la biosynthèse des stéroïdes. Il a été établi que le 2,3-oxidosqualène s'insère dans la squalène stérolcyclase avec une conformation « chaise-bateau-chaise-bateau » qui préfigure l'enchaînement tétracyclique des stéroïdes. La protonation de l'époxyde déclenche ensuite plusieurs additions transantipériplanaire pour engendrer un dérivé tétracyclique qui, après une série de migrations H,H,Me,Me, produit le lanostérol.

Pendant les raisons conduisant à la formation du dérivé tétracyclique, ainsi que la cause des migrations restent inexplicables. C'est dans ce contexte que le Pr Krief a démontré que :

- l'ouverture de l'époxyde et la première réaction de cyclisation sont concertées,
- la présence de la double liaison Δ¹⁸⁻¹⁹ à proximité du cation tricyclique de type perhydrophénantrénique est responsable de la formation du dérivé tétracyclique.

Au cours de ce travail, il a été amené à mettre au point des méthodes efficaces de synthèse :

- Accès à des époxydes trisubstitués comportant un label radioactif tritié ou carboné par l'intermédiaires de β-hydroxyalkylsélénures dont le comportement est apparenté à des « superpinacols ».
- Accès à des oxaspiropentanes et des 1-(1-hydroxyalkyl)cyclopropanes optiquement actifs ainsi que de leurs produits de réarrangement γ-butyrolactones et cyclobutanones.

- Synthèse de diols optiquement actifs avec une version modifiée de la réaction de Sharpless. Cette méthode faisant appel au benzyl phénylsélénure en tant que co-oxydant permet d'obtenir des *e.e.* supérieurs à 95 %.

En conclusion, Alain Krief a parfaitement illustré le fait qu'un problème d'étude de la biosynthèse, peut conduire, si on laisse la chimie s'exprimer, à des développements et des résultats inattendus, éloignés des objectifs initiaux.

E. Fouquet (université de Bordeaux)

H. Bienaymé (Rhône-Poulenc Technologies)

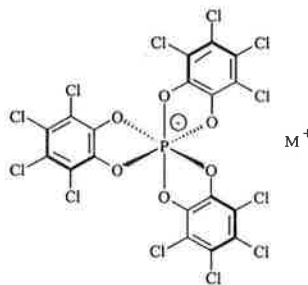
L'importance de la sélectivité en synthèse chimique organique est largement reconnue puisque son amélioration, qu'il s'agisse de chimiosélectivité, de régiosélectivité ou de stéréosélectivité est l'objet d'un grand nombre de travaux aussi bien académiques qu'industriels. Pour l'industriel, la sélectivité est particulièrement recherchée lors du développement des procédés qui permettront la montée en échelle. H. Bienaymé en a donné un exemple avec le travail réalisé pour proposer une voie de synthèse asymétrique économique du RPR107880, un antagoniste des récepteurs NK₁. L'étape clé de cette synthèse est une cycloaddition de Diels-Alder asymétrique dont les caractéristiques sont : un rendement élevé, de fortes diastéréosélectivité et énantiosélectivité, des conditions expérimentales industrielles, des matières premières accessibles et un catalyseur acide de Lewis chiral bon marché.

Moins communément considérée est la productivité d'une réaction ou d'une synthèse. C'est pourtant devenu, avec l'avènement de la chimie combinatoire, une demande forte principalement de la part des industries pharmaceutiques et agrochimiques. La recherche de nouvelles molécules actives passe encore et toujours par le criblage systématique d'un nombre croissant de collections de produits au rythme soutenu des capacités de criblage en constante augmentation. La chimie combinatoire est devenue le principal moyen pour le chimiste d'alimenter ces collections en librairies ou banques de produits en cherchant à allier grands nombres, originalité, diversité et qualité. H. Bienaymé a montré dans sa conférence que les réactions multi-composants (MCR) sont, par leur productivité inégalée, l'un des moyens les plus puissants d'atteindre ces objectifs. Ainsi une MCR à 3 composants peut engendrer des librairies de 10 000 à 50 000 composés, une MCR à 4 composants, des librairies de 10⁵ à 10⁶ composés. Un exemple d'une nouvelle réaction multi-composants a été présenté, malheureusement les réactions de ce type sont rares et leur étude est limitée. D'une manière générale, la recherche et le développement d'approches chimiques originales et à productivité élevée constituent un nouveau défi pour les chimistes.

J-F Peyronel (Rhône-Poulenc Rorer)

J. Lacour (université de Genève)

J. Lacour nous a présenté avec une certaine fougue l'utilisation d'anions chiraux en chimie asymétrique, ainsi l'anion tris-(tétrachlorobenzènediolato) phosphate V ou Trisphat facilement préparé et configurationnellement stable sous forme de sel d'ammonium.



Les anions ainsi obtenus ont été engagés dans une élégante méthode d'extraction asymétrique, d'un énantiomère de cations chiraux d'une phase aqueuse vers une phase organique. Cette méthode où le Trisphat est engagé comme contre-ion a ainsi permis la purification facile de cations par simple chromatographie. Une autre application concerne l'utilisation du Trisphat en tant que réactif chiral des déplacements chimiques en RMN pour certains systèmes canoniques.

J. Bourguignon (IRCOF, Rouen)

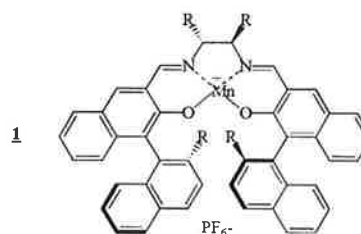
T. Katsuki (Kyushu University)

Le professeur Tsutomu Katsuki a présenté une conférence sur la catalyse asymétrique utilisant des complexes chiraux du manganèse (III). Il existe deux approches possibles en synthèse asymétrique :

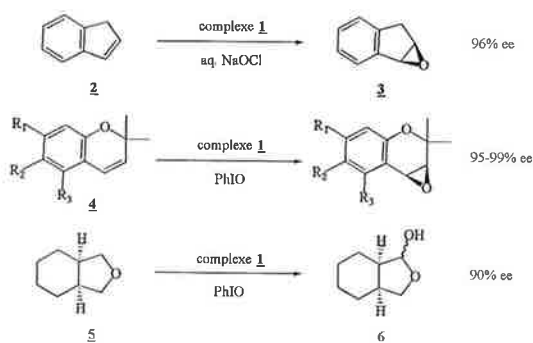
1- l'utilisation de catalyseurs chiraux qui reconnaissent énantiosélectivement un substrat,

2- l'utilisation de catalyseurs mimant une cage enzymatique.

Son groupe, en parallèle avec l'équipe de Jacobsen, a montré que les complexes (salen)manganèse(III) de type **1** avaient des structures mimant la cage active du cytochrome P-450 et pouvaient donc être utilisés comme catalyseurs d'époxydation et d'oxydation d'éthers cycliques. Le transfert d'oxygène du dérivé indénique **2** a conduit (*J. Mol. Cat. A.*, **1996**, 113, p. 87-107) à l'époxyde **3** avec un excès énantiomérique de 96 %. Divers diméthylchromènes **4** ont également été époxydés avec d'excellents excès énantiomériques (*Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, p. 4325-4328).



Une étude de l'oxydation sélective énantiotopique du 3-oxa-bicyclo[3.3.0]-octane **5** a permis, en faisant varier les substituants R du complexe **1**, d'accéder au lactol **6** avec un excès énantiomérique de 90 % (*Synlett.*, **1997**, p. 836-838). Les tests des divers catalyseurs ont permis également d'élucider les mécanismes de ces réactions.



Le professeur Katsuki nous a ainsi démontré les potentiels de ces nouveaux catalyseurs.

C. Dupuis, V Michelet (ENSCP)

B. Castro (Sanofi)

B. Castro (directeur des activités de développement chimique chez Sanofi) a ouvert la journée dédiée à la mémoire du professeur Henri Normant en présentant une conférence sur l'importance du développement chimique pharmaceutique.

Le défi du département Développement réside en la mise au point d'une voie de synthèse industrialisable du principe actif, souvent différente de la voie d'accès originelle, à partir de laquelle sera élaboré le produit fini.

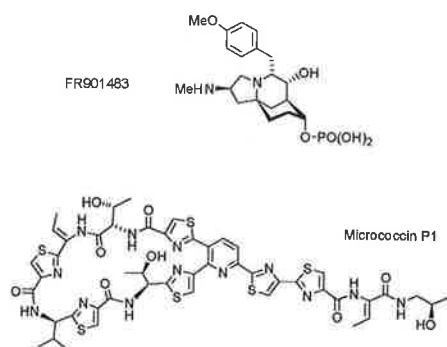
L'obtention du médicament constitue une course d'obstacles où les différentes étapes, développement clinique, galénique, et analytique, doivent être franchies avec une efficacité optimale. Les contraintes de calendrier et l'incidence économique de tout retard de l'autorisation de mise sur le marché doivent également être prises en compte. Les impératifs de rentabilité, de reproductibilité et de respect de l'environnement sont des éléments essentiels dans le choix des solvants, des réactifs et nécessitent la recherche de réactions « qui marchent bien ».

Pour B. Castro, le chef de développement doit donc s'apparenter à « un athlète complet de la chimie »

P. Chalard, F. Bois (université de Clermont-Ferrand)

M. A. Ciuffolini (université Claude Bernard, Lyon)

Dans sa conférence, le professeur M. Ciuffolini a tout d'abord développé les travaux exploratoires d'une approche d'un nouvel immunosuppresseur (le FR 901483) qui présente une activité 100 fois supérieure à celle de la Cyclosporine. Cette approche met en œuvre la cyclisation d'une 2-oxazoline phénolique en diénone azaspiro-cyclique (*Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, p. 4667) pour élaborer le squelette azatricyclique de base de cette molécule.



M. Ciuffolini a ensuite exposé la synthèse d'un membre de la famille des Thiostreptons, la Micrococcin P1, qui possède une forte activité antitumorale et est un modulateur génétique. La structure de cette dernière présente une partie tripeptidique couplée à une partie pyridine 2,3,6-trisubstituée par des groupes thiazole, elle-même associée à une chaîne latérale peptidique. Cette synthèse est centrée sur l'élaboration du noyau pyridinique trisubstitué (*J. Org. Chem.*, **1997**, 62, p. 3804).

B. Cazes (université Claude Bernard, Lyon)

L. Hecquet (université Blaise Pascal, Clermont Ferrand)

Les réactions enzymatiques constituent une méthode efficace pour accéder de façon stéréospécifique et énantiosélective à des molécules difficiles d'accès par des voies chimiques.

L. Hecquet a d'abord exposé ses résultats concernant les conditions réactionnelles et la spécificité de la Transcétolase, enzyme intervenant *in vivo* comme catalyseur de la synthèse des pentoses phosphates. La Transcétolase a été utilisée pour préparer des analogues de cétooses précurseurs d'azasucres, composés naturels à activité biologique.

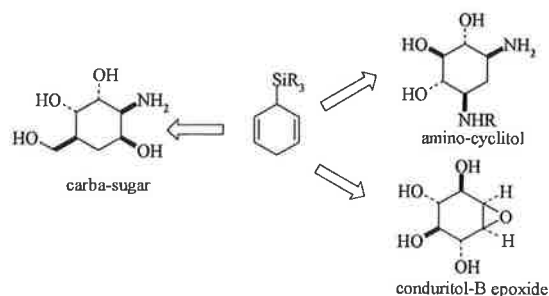
L'utilisation d'enzymes modifiées par mutagenèse dirigée, objet de la seconde partie, permet d'élargir les domaines d'applications de la synthèse enzymatique à une plus grande variété de substrats et ainsi d'accéder à de nombreux analogues de monosaccharides biologiquement actifs.

P. Chalard, F. Bois

(université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand)

Y. Landais (université de Bordeaux)

Au cours de son intervention, le professeur Landais a exposé des méthodes d'obtention efficaces, rapides et générales de mimes de sucres (conduramines, aminocyclitols, carbasucres...), molécules présentant des propriétés biologiques très variées et faisant l'objet de nombreuses études à l'heure actuelle. Son approche met en jeu des précurseurs simples et symétriques siliciés (diénylsilanes). Le concept clé est l'utilisation des propriétés stériques et stéréoelectroniques du silicium. En appliquant des réactions catalytiques stéréosélectives (dihydroxylation et époxydation de Sharpless, par exemple) à des substrats siliciés, il parvient à réaliser de manière élégante et rapide des molécules possédant plusieurs centres asymétriques ; il propose ainsi une alternative tout à fait compétitive aux précédentes synthèses utilisant des microorganismes. Il montre donc que l'alliance de techniques de synthèse modernes et d'un élément comme le silicium peut enrichir les outils à la disposition du chimiste.



G Lessene, P Clavel (université de Bordeaux)

G. Dujardin (université du Mans)

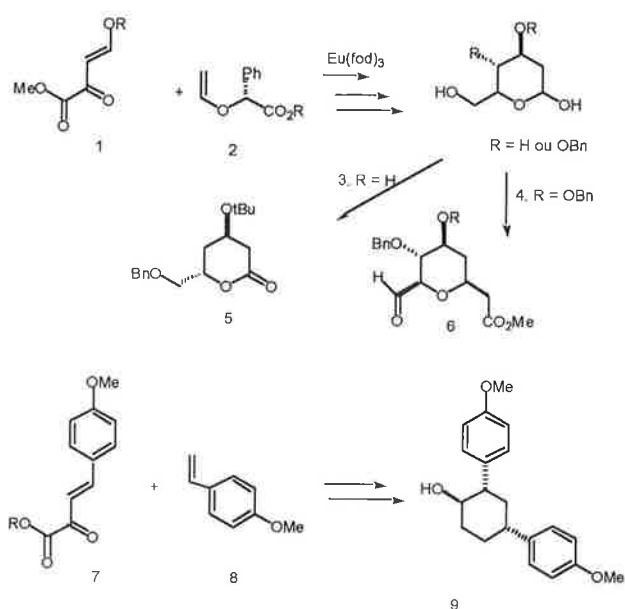
Se basant sur le fait que des structures de type dihydropyrane sont présentes dans un grand nombre de composés naturels d'intérêt biologique, Gilles Dujardin s'est proposé de développer une méthode générale d'accès à ce squelette.

Celle-ci repose sur une réaction d'hétéro-Diels-Alder (4+2) à demande électronique inverse. Les éléments mis en jeu sont, d'une part, des acétates d'oxabutadiènes **1**, d'autre part, des éthers vinyliques énantiomériquement purs **2**. La réaction est catalysée par des sels de lanthanides. Ces éthers vinyliques, ainsi que les éthers propényliques, sont eux-mêmes préparés avec de bons rendements à partir d'alcools chiraux *via* la formation d'acétals mixtes.

L'obtention stéréo- et énantiospécifique, par la réaction d'hétéro-Diels-Alder des 2,4-didésoxy- et 2-désoxy-L-glucose **3** et **4** constitue une excellente application de cette stratégie.

Bien plus, par aménagement fonctionnel ultérieur de ces hexoses, ce sont les unités tétrahydropyraniques de molécules d'intérêt biologique qui ont ensuite été préparées, telles que celles présentes dans la *Compactine* **5** ou l'*Ambruticine* **6**.

Gilles Dujardin nous a ensuite montré que ces hétérocyclisations peuvent également fournir d'intéressants précurseurs de néolignanes lorsque les oxabutadiènes comportent un cycle aromatique (benzylidène pyruvate **7**) et lorsque l'éther vinylique fait place à un alcoxystyrène **8**. La diastéréo-sélectivité de cette dernière réaction est introduite par le biais de l'estérification du benzylidène pyruvate par des alcools chiraux, la D-érythronolactone donnant de loin les meilleurs résultats. Sur ces bases, la synthèse totale du (-)-*O*-diméthylsugir''sinol **9** a été finalement proposée.



Claude Monneret (Institut Curie)

F. Couty (université Pierre et Marie Curie, Paris VI)

S'appuyer sur la cyclisation de *N*-Boc 2-acyl-oxazolidines chirales pour accéder à des pipéridines fonctionnalisées, voici l'un des buts poursuivis par François Couty.

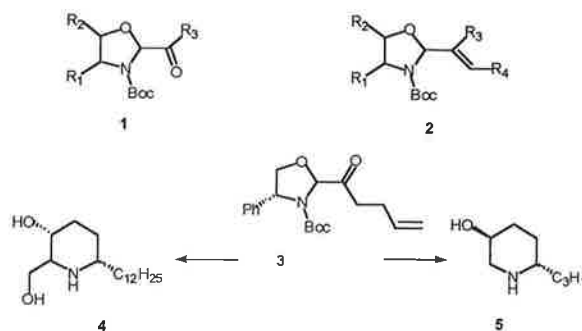
En fait, il nous a d'abord rappelé que deux types de *N*-Boc oxazolidines énantiopures avaient été élaborés voici quelques temps dans le laboratoire. Tout d'abord, des *N*-acyl-oxazolidines **1**, qui résultent de la condensation du (*R*)-phényl glycinol avec le glyoxylate d'éthyle, le groupe acyle en **2** étant ensuite aménagé à partir de la fonction acide *via* la formation d'un amide de Weinreb. Ont également été élaborées, des *N*-alkényl oxazolidines **2**, qui proviennent d'une condensation du même phényl glycinol avec un aldéhyde insaturé type crotonaldéhyde.

L'étape suivante est franchie avec la réduction sélective du carbonyle des *N*-acyl oxazolidines ou l'époxydation sélective des *N*-alkényl oxazolidines pour conduire à des α,β -époxy oxazolidines (participation du groupement Boc).

François Couty a ensuite poursuivi son propos en soulignant de quelle façon la réduction stéréocontrôlée d'une *N*-Boc-2-acyl-oxazolidine **3** avait été mise à profit pour accé-

der à des pipéridines diversement fonctionnalisées, comme les (-)-désoxyprosopinines ou la (+)-pseudoconhydrine **5**.

Ces deux exemples, ajoutés aux synthèses précédemment réalisées à partir α,β -époxy-oxazolidines, illustrent clairement l'intérêt de cette nouvelle voie d'accès à des molécules d'intérêt biologique.

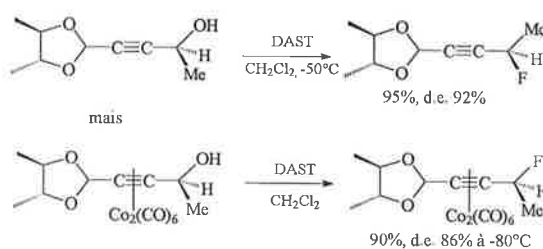


Claude Monneret (Institut Curie)

R. Grée (ENSC Rennes)

Il est essentiel de disposer, parallèlement aux méthodes de trifluorométhylation, de schémas réactionnels permettant l'introduction d'un atome de fluor en position contrôlée. De telles molécules sont en effet très utiles, notamment pour des études pharmacologiques. L'utilisation de réactifs comme le DAST (diéthylamino sulfur trifluorure Et_2NSF_3) permet de pallier la faible réactivité nucléophile de l'ion F^- . C'est dans ce contexte que René Grée nous a présenté ses résultats récents concernant la monofluoruration nucléophile en α de systèmes insaturés, en insistant sur les dérivés propargyliques pour lesquels la réaction est totalement régiosélective.

Dans le cas des alcools propargyliques secondaires, la stéréosélectivité est excellente ; la complexation de la triple liaison par un reste cobalt carbonyle permet de moduler cette sélectivité. L'analyse stéréochimique est parfois délicate ; la méthode de J. Courtieu et coll. de RMN dans les cristaux liquides chiraux s'est alors avérée être très efficace.



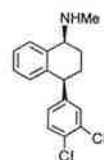
L'hydrostannylation de ces dérivés propargyliques conduit à des vinylstannanes fluorés qui permettent d'accéder *via* des réactions de couplage, comme celles catalysées par le palladium, à des systèmes polyinsaturés tout à fait originaux possédant un fluor en position allylique.

Jean-Noël Verpeaux (ENS)

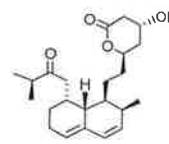
M. Lautens (university of Toronto, États-Unis)

Dans la conférence finale du congrès, le professeur M. Lautens a exposé ses résultats les plus récents concernant

une réaction d'hydroméallation-ouverture de cycle asymétrique de composés oxabicycliques, catalysée par le système Ni(COD)₂-BINAP et donnant accès à des cycloalkènes fonctionnalisés possédant 3 carbones asymétriques (*J. Amer. Chem. Soc.*, **1995**, *17*, p. 532). Le prof. Lautens a illustré l'efficacité de cette approche par la synthèse de la (+)-Sertraline, médicament de structure tétrahydronaphtalénique actif au niveau du système nerveux central comme régulateur de l'action de la sérotonine et utilisé dans le traitement de la dépression (*J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, p. 5246). Il a également exposé une nouvelle approche du squelette bicyclique de



(+)-Sertraline



(+)-Compactine

la (+)-Compactin (composé à forte activité hypocholestérolémiante) utilisant cette réaction couplée à une réaction de cyclisation par métathèse de deux doubles liaisons selon Grubbs.

B. Cazes (université Claude Bernard, Lyon)

Grand Prix 2000 de la Fondation de la Maison de la Chimie

Objet et montant

Le Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie est destiné à récompenser une œuvre originale concernant la chimie, au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature.

Ce Grand Prix sera décerné pour la septième fois en l'an 2000 à une ou plusieurs personnes physiques, quelle qu'en soit la nationalité. Son montant a été fixé à 150 000 FF.

Candidatures

Les candidatures devront être obligatoirement présentées par une société savante ou par un organisme scientifique national ou international. Elles seront adressées au secrétariat du Grand Prix et enregistrées sur présentation du formulaire prévu à cet effet, accompagné d'un rapport en français ou en anglais et des publications les plus représentatives de l'œuvre présentée. Les dossiers de candidature devront parvenir au secrétariat pour le **15 mai 1999** au plus tard.

Jury

Le jury international du Grand Prix est constitué d'un président, de 8 membres notoirement compétents dans les différents domaines de la chimie, et des deux derniers lauréats. Trois au moins parmi ces personnalités ne sont pas de nationalité française. Le jury est assisté d'un secrétaire scientifique.

Le président du jury est le président en exercice de la Fondation de la Maison de la Chimie. Les autres membres sont désignés par le bureau du conseil d'administration de la Fondation.

Examen des dossiers

Les candidatures seront communiquées à l'ensemble des membres du jury. Après étude des dossiers, le jury choisira le lauréat à la majorité de ses membres.

Remise du Grand Prix

La remise du Grand Prix aura lieu à la Maison de la Chimie à Paris, lors d'une séance solennelle, le 18 janvier 2000. A cette occasion, le lauréat fera un exposé sur ses travaux.

Informations

Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 01.40.62.27.00. Fax : 01.47.05.15.33.

Les manifestations de cette rubrique peuvent être consultées sur le serveur de la SFC : <http://www.sfc.fr/manifestations>

Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

16-17 mars 1999

Congrès SAGE : Les élastomères dans les polyoléfinés et les thermodurs du futur

Lyon

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- Nicole Hagimont. Tél. : 01.46.53.10.74.

23 mars 1999

Journée de la division Chimie organique

Paris

(*L'Act. Chim.*, janvier 1999, p. 50)

- Éric Fouquet. Fax : 02.56.84.69.94.
E-mail : e.fouquet@coo.u-bordeaux.fr

11-15 avril 1999

4th International Symposium on polymers in dispersed media

Lyon

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- N. Bernier. Tél. : 04.72.72.83.60.
E-mail : PDM@ens-bma.cnrs.fr

26-28 avril 1999

Chimie physique : Nancy 1899

Nancy

(*L'Act. Chim.*, oct. 1998, p. 100)

- Archives-Centre d'Études et de Recherche Henri Poincaré, Université de Nancy.
Tél. : 03.83.96.70.83

3-5 mai 1999

Stepi 5

Montpellier

Division Matériaux polymères et élastomères

(*L'Act. Chim.*, nov.-déc. 1998, p. 47)

- Marc Abadie. Tél. : 04.67.54.78.25.
E-mail : abadie@univ-montp2.fr

12-14 mai 1999

9^e MIEC - Multimedia et informatique pour l'enseignement de la chimie

Bruxelles (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 99)

- J.P. Rabine. Tél. : 04.92.07.61.23.
E-mail : rabine@hermes.unice.fr

14-15 mai 1999

1st French-Italian Symposium on asymmetric synthesis

Maratea (Italie)

(*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 60)

- C. Bonini. Tél. : +39 (971) 474219.
E-mail : bcl3sci@unibas.it

27-28 mai 1999

1res Rencontres franco- belges de chimie organique

Houffalize (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, oct. 1998, p. 100)

- Véronique Garin.
Tél. : +32 (2) 650.30.39.
E-mail : vgarin@ulb.ac.be

1-4 juin 1999

Journées d'électrochimie

Toulouse

(*L'Act. Chim.*, oct. 1998, p. 100)

- Secrétariat des JE99.
Fax : 05.61.55.61.39.
E-mail : savall@ramses.ups-tlse.fr

20-25 juin 1999

Conférence internationale sur les isotopes stables et les effets isotopiques

Carry-le-Rouet

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 48)

• R. Boschiero. Tél. : 01.69.08.57.19

E-mail : boschiero@drecam.cea.fr

27-30 juin 1999

Photoprocesses in molecular assemblies

Dourdan

Division Chimie physique

(*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 59)

- Dimitra Markovitsi.

Tél. : 01.69.08.46.44.

Serveur : <http://www-drecam.cea.fr/photo/processes>

5-9 juillet 1999

IV^e Conférence Paul Sabatier pour la catalyse : Oxygen and catalytic activation

Strasbourg

Division Catalyse

(*L'Act. Chim.*, nov.-déc 1998, p. 59)

- G. Maire. Tél. : 03.88.41.60.54.

6-8 juillet 1999

Stage pédagogique GFP - Chimie de l'élaboration du matériau polymère

Haubourdin

(*L'Act. Chim.*, novembre-

décembre 1998, p. 59)

- M. Delporte. Tél. : 03.20.43.47.51

E-mail : gfp-secnord@univ-lille1.fr

30 août-3 septembre 1999

5th Intern. Symposium on heterogeneous catalysis and fine chemicals

Lyon

(*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 43)

- Pierre Gallezot. Tél. : 04.72.44.53.86.

5-9 septembre 1999

Euro-Fillers'99 : Charges et polymères

Villeurbanne

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- J.F. Gérard. Tél. : 04.72.43.83.83.

5-10 septembre 1999

4th European Congress on catalysis Europacat-IV

Rimini (Italie)

(*L'Act. Chim.*, oct 1998, p. 100)

- Lucio Forni. Fax : +39 (02) 70638129.

E-mail : forn@rs6.csrsrc.mi.cnr.i

6-9 septembre 1999

16e Journées françaises de spectrométrie de masse

Nancy

(*L'Act. Chim.*, novembre-

décembre 1998, p. 60)

- P. Henner.

E-mail : henner@ensaia.u-nancy.fr

27-31 octobre 1999

5th FGIPS Meeting in inor- ganic chemistry

Toulouse

(*L'Act. Chim.*, novembre-

décembre 1998, p. 60)

- G. Balavoine. Tél. : 05.61.33.31.65.

18-19 novembre 1999

Nourrir les hommes, hier et demain. Apports de la chimie

Paris

Club d'Histoire de la chimie

(*L'Act. Chim.*, janvier 1999,

p. 51)

- Chantal Iannarelli. Tél. : 01.47.71.90.04.

E-mail : c2s@club-internet.fr

Calendrier des manifestations à venir

Mars-mai 1999

Formation doctorale de chimie organique fine, Lyon I

Villeurbanne

- 4 mars 1999, A. Gorgues (université d'Angers) : *Nouveaux matériaux à propriétés électro-niques spécifiques.*

- 18 mars 1999, Jean Rodriguez (univ. de Marseille) : *Nouvelles*

réactions domino anioniques.

- 25 mars 1999, Conférencier Merck-SFC (titre non parvenu).

- 1er avril 1999, A. Alexakis : *Additions conjuguées asymétriques à l'aide d'organocuvieux.*

- 6 mai 1999, Daniel Mansuy (univ. Paris V) : *Chimie à l'interface avec la biologie.*

Les conférences ont lieu les jeudis à 16 h dans le petit amphithéâtre

de l'école CPE Lyon (Campus de

La Doua, bât. 308, 43, bd du 11

Novembre 1918, Villeurbanne).

- Renseignements : B. Langlois, Université Claude-Bernard Lyon I, Laboratoire de chimie organique 3 (UMR 5622), bât. 303, 43, bd du 11

Novembre 1918, 69622 Villeurbanne

Cedex. Tél. : 04.72.44.81.63.

Fax : 04.72.43.13.23.

E-mail : Bernard.Langlois@univ-lyon1.fr

Mars 1999

Séminaire du Service des Molécules Marquées

Saclay

- 10 mars 1999 : *Applications de la spectrométrie de masse en modes d'ionisation electrospray et MALDI à la caractérisation structurale de protéines*, par Jean-Marie Schmitter (université de Bordeaux).

- 24 mars 1999 : *Les antiappétents : de l'étude de la gustation à la mise au point de stratégies de lutte contre les insectes*, par Paul-Henri Ducrot (INRA, Versailles). Les conférences se tiendront à 11 h à la bibliothèque du bât. 547 du CEA.

- Renseignements : Pour assister à ce séminaire, contacter le secrétariat du SMM. Tél. : 01.69.08.52.55.

9 mars 1999

L'eau et ses enjeux

Paris

Journée organisée dans le cadre des « Rencontres de la Fondation de la Maison de la Chimie ».

- Renseignements : Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75341 Paris Cedex 07. Tél. : 01.40.62.27.00. Fax : 01.45.55.98.62.

19 mars 1999

Journée d'hommage scientifique et civil à la mémoire de Jean Rouxel

Nantes

L'Institut des Matériaux de Nantes en partenariat avec le Collège de France, l'université de Nantes et ses tutelles scientifiques organise, au grand amphithéâtre central de l'université de Nantes, une Journée d'hommage à la mémoire de Jean Rouxel, présidée par Claude Allègre, ministre de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie. Cette Journée, ouverte à l'ensemble de la communauté scientifique, sera centrée sur un bouquet de conférences ainsi qu'une série d'hommages prononcés par des personnalités au nom de la communauté scientifique ainsi qu'en celui de la société civile toute entière. Le programme de la journée pourra être consulté prochainement sur <http://www.cnrs-imn.fr/Annonces/dates.htm>. Afin de faciliter l'organisation de cette Journée, il est demandé à chacun de manifester son intention de participer par Fax ou courrier électronique.

- Renseignements : IMN, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3. Tél. : 02.40.37.39.07. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : imndir@cnrs-imn.fr

22-24 mars 1999

Réunion annuelle du Groupe Français des Zéolithes

Carry-le-Rouet

Principaux thèmes de cette réunion :

- Apport des zéolithes en catalyse acide,
- La simulation moléculaire comme outil pour la caractérisation et la prédiction de propriétés physico-chimiques des matériaux poreux,
- Caractérisation des milieux de synthèse.
- Renseignements : A. Méthivier, Institut Français du Pétrole, 1-4 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.60.50. Serveur : <http://www.gfz.enscm.fr>

7 avril 1999

Peintures, la science au quotidien

Paris-La-Défense

- Renseignements : Erec, 68, rue Jean Jaurès, 92800 Puteaux. Tél. : 01.47.73.01.23. Fax : 01.47.73.13.73.

2-4 mai 1999

5th Anglo-Norman organic chemistry Colloquium (Anorcq V)

Forges-les-Eaux

- Renseignements : Dominique Cahard, UPRES A 6014 et IRCOF, Université de Rouen, Faculté des sciences, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex. Tél. : 02.35.52.24.66. Fax : 02.35.52.29.71. E-mail : Dominique.Cahard@univ-rouen.fr

6-7 mai 1999

Applications of power ultrasound in physical and chemical processing

Toulouse

- Renseignements : Progep, 2nd Ultrasound in processing, 18, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex. Tél. : 05.62.25.23.80. Fax : 05.62.25.23.18. E-mail : Progep@ensigct.fr

16-22 mai 1999

SECO (Semaine d'étude de chimie organique)

Albe (près de Strasbourg)

Ce séminaire est réalisé par des étudiants de 3e ou 2e année de thèse.

- Renseignements : Franck Raepffel, Université Louis Pasteur, Faculté de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.68.00 (poste 6052). Fax : 03.88.41.68.59.

23-28 mai 1999

Europolymer Conference 1999 (EUPOC'99)

Gargnano (Italie)

Cette manifestation est patronnée par l'European Polymer Federation (EPF). Elle aura pour thème les structures macromoléculaires régulières basées sur les procédés de polymérisation contrôlés.

- Renseignements : Mauro Aglietto, Europolymer Conference 99, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via Risorgimento 35, I-56126 Pise, Italie. Tél. : +39 (50) 918269. Fax : +39 (50) 918320 ou 918260. E-mail : elit@dcc.uniipi.it. Serveur : <http://www.dcci.uniipi.it/~bea/eu poc99>

25-28 mai 1999

Réunion annuelle du GECAT

Bedoin

- Principaux thèmes :
 - Catalyse d'épuration (tous milieux hors HDT),
 - Catalyse en milieux non usuels (sels fondus, milieu F-, supercritique),
 - Catalyse sur mésoporeux (hors synthèse des mésoporeux).
- Renseignements : S. Mignard, Division cinétique et catalyse (RH10), Institut Français du Pétrole, 1-4 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.63.11. E-mail : Samuel.Mignard@ifp.fr

2-5 juin 1999

5e Forum mondial de la chimie

Marseille

- Tenu exceptionnellement à Marseille sous la présidence de Bryan K. Sanderson, président de BP Amoco Chemicals, président du Cefic (Conseil Européen de l'Industrie Chimique), ce Forum célébrera l'Année internationale de la chimie et les 2 600 ans de Marseille. Il est organisé par la Société de Chimie Industrielle tous les 3 ans. Les sujets développés engagent l'avenir de la chimie du XXIe siècle : innovation, partenariats,

mondialisation.

- Renseignements : Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 01.53.59.02.10. Fax : 01.45.55.40.33.

6-10 juin 1999

CIP'99, 12th International Colloquium on plasma processes

Antibes-Juan-les-Pins

- Renseignements : Société Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris. Tél. : 01.53.01.90.30. Fax : 01.42.78.63.20. E-mail : sfv@club-internet.fr

14-18 juin 1999

XXIV Corso Estivo « A. Corbella »

Gargnano (Italie)

- Ce séminaire de synthèse en chimie organique est organisé par la division Chimie organique de la Società Chimica Italiana (SCI).
- Renseignements : Luigi Panza, Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica Organica e Industriale, Via Venezian, 21, 20133 Milano (Italie). Tél. : +39 (02) 23.67.613. Fax : +39 (02) 23.64.369.

28-30 juin 1999

ISPAC-12 : 12th International Symposium on polymer analysis and characterization

La Rochelle

- Renseignements : Josef Janca, Université de La Rochelle, Avenue Marillac, 17042 La Rochelle Cedex 01. Tél. : 05.46.45.82.18. Fax : 05.46.45.82.43. E-mail : jjanca@cri.univ-ir.fr. Serveur : <http://www.chem.cmu.edu/ispac/>

5-9 juillet 1999

Congrès de la Société Française de Physique

Clermont-Ferrand

- Renseignements : Congrès de la SFP, Département de Physique, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex. Tél. : 04.73.40.51.25. Fax : 04.73.26.45.98. E-mail : SFP@univ-bpclermont.fr. Serveur : <http://info.in2p3.fr/SFP/SFP/actions/congres.html>

7-9 juillet 1999

XXXVe Rencontres internationales de chimie thérapeutique

Rouen

Principaux thèmes de ces rencontres organisées par la Société de Chimie Thérapeutique : neurosciences et chimie thérapeutique, nouveaux outils pour la conception de médicaments, substances naturelles et chimie thérapeutique, synthèse organique et chimie thérapeutique.

- Renseignements : Secrétariat des XXXVe Rencontres internationales de chimie thérapeutique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Laboratoire de pharmacochimie, 22, bd Gambetta, 76183 Rouen Cedex. Tél. : 02.35.14.86.35. Fax : 02.35.14.84.00.

19-23 juillet 1999

27 Bienal de la Real Sociedad Española de Química

La Laguna (Tenerife, Espagne)

- Renseignements : Dr Grandoso, 27 Bienal RSEQ, Departamento de Química Física, Facultad de Farmacia, 38204 La Laguna (Tenerife), Espagne. Tél. : +34 (922) 318468. Fax : +34 (922) 630095. E-mail : bienal27@ull.es. Serveur : <http://bienal27.quimica.ull.es>

1-6 août 1999

17th ICHC : International Congress of heterocyclic chemistry

Vienne (Autriche)

Principaux thèmes : nouvelles méthodes synthétiques en chimie des hétérocycles, synthèse des hétérocycles bioactifs y compris les produits naturels, les hétérocycles et la synthèse asymétrique, les hétérocycles en chimie bioorganique, nouveaux matériaux hétérocycliques, structure et propriétés des composés hétérocycliques, synthèse en phase solide, chimie combinatoire et squelettes hétérocycliques.

- Renseignements : Fritz Sauter, ICHC 99, Institute of Organic Chemistry, Vienna Univ. of Technology, Getreidemarkt 9/154, A-1060 Vienne, Autriche. Tél. : +43 (1) 58801 15410. Fax : +43 (1) 58801 15499. E-mail : ichc1999@www.ioc.tuwien.ac.at

10-11 septembre 1999

ISO'99 : 6th European Workshop on selective oxidation

Rimini (Italie)

Principaux thèmes : nouveaux concepts en oxydation sélective, aperçu des mécanismes de réaction, aspects dynamiques, interaction entre le réacteur et la conception du catalyseur, nouvelles réactions.

- Renseignements : S. Perathoner, Dip. Chimica Industriale, Univ. Messina, Saleta Sperone 31, 98166 Messina (Italie). Tél. : +39 (90) 393134. Fax : +39 (90) 391518. E-mail : perathon@imeuniv.unime.it. Serveur : <http://www.fci.unibo.it/ec4/oxid.htm>

12-15 septembre 1999

MAFS6 : 6e Conférence internationale sur les méthodes et les applications de la spectroscopie de fluorescence

Paris

- Renseignements : Bernard Valeur, MAFS6, CNAM, 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03. Tél. : 01.40.27.23.89. Fax : 01.40.27.23.62. E-mail : mafs6@cnam.fr. Serveur : <http://www.lbpa.ens.cachan.fr/photobm/mafs6>

26 septembre-1er octobre 1999

JADH'99 : 10e Journées d'étude sur l'adhésion

La Bourboule

- Renseignements : SFA, division de la Société Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris. Tél. : 01.53.01.90.30. Fax : 01.42.78.63.20. E-mail : sfv@club-internet.fr

26-30 juin 2000

ICIM-6 : 6th International Conference on inorganic membranes

Montpellier

Cette conférence a pour objectif de faire le bilan des progrès réalisés de par le monde dans le domaine des membranes inorganiques et hybrides, mais aussi des procédés à membranes les utilisant.

- Renseignements : Louis Cot, LMPM, ENSCM, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5. Tél. : 04.67.14.43.44. Fax : 04.67.14.43.47. E-mail : lcot@cit.enscm.fr ou R. Foglizzo, secrétariat. Tél. : 04.67.14.43.45. Fax : 04.67.14.43.47. E-mail : foglizzo@cit.enscm.fr



Votre Partenaire dans le domaines de l'Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire et Spectrométrie de Masse

Activités

Identification Moléculaire - Analyse Structurale et Dosage

Domaines

Archéologie, Arômes et Parfums - Biochimie, Chimie Organique - Oenologie et agro-alimentaire
Peintures, Pétroles, Polymères - Pharmacologie

Contact

CESAMO - Université Bordeaux 1 - 351 Cours de la Libération - 33405 TALENCE
Tél. : 05 56 84 64 49 - 05 56 84 64 48 - Fax : 05 56 84 26 23
e-mail : sec.cesamo@cesamo.u-bordeaux.fr

DISTINCTION

Le prix Victor Grignard-Georg Wittig

Le prix franco-allemand Victor Grignard-Georg Wittig est décerné par la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) et la Société Française de Chimie. En 1998, le lauréat retenu par la GDCh est Igor Tkatchenko, directeur de recherche au CNRS, ancien directeur du Laboratoire de chimie de coordination et de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, actuellement au Laboratoire de synthèse et électrosynthèse organométallique (UMR 5632 CNRS-université de Bourgogne, Dijon) et délégué du président de la Société Française de Chimie. Il a présenté à Münster, Aix-la-Chapelle et Hambourg, une conférence sur les complexes cationiques du palladium et leur emploi en catalyse de dimérisation d'oléfines fonctionnelles.

DIVISIONS

Chimie organique

Nouveau bureau

Ont été élus :

- Président : Michel Pereyre
- Vice-président : Janine Cossy
- Secrétaire : Éric Fouquet
- Secrétaire trésorier : Philippe Kahn
- Membres : Jeannick Ardisson, Bernard Badet, Jean Bourguignon, Jean-Pierre Genet, Jean-Claude Gramain, Christine Greck, Marie-Claire Lasne, Marc Lemaire, Max Malacria, Jean Martinez, Jean-claude Mendelsohn, Claude Monneret, Jean-Marc Paris, Jean Rodriguez, Guy Rossey, Philippe Savignac, Daniel Uguen, Jean-Noël Verpaux.
- Michel Pereyre, Université de Bordeaux I, Laboratoire de chimie organique, 351, cours de la libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05.56.84.64.41. Fax : 05.56.84.69.94. E-mail : m.pereyre@lcoo.u-bordeaux.fr

23 mars 1999

Journée de la division

Paris

Cette journée se déroulera à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris).

- 9 h 30-10 h 30, Ian Paterson (Cambridge) : *Stereocontrolled synthesis of bioactive macrolides.*

- 10 h 30-10 h 50, Isabelle Ripoche (Clermont), Prix de thèse Sigma-Fluka-Aldrich 98 : *Synthèses stéréosélectives de pipéridines polysubstituées à partir de complexes diéniques de fer-tricarbonyle.*

Renouvellement du Conseil d'administration de la Société Française de Chimie

Appel à candidatures

La Société Française de Chimie procédera, en juin 1999, au renouvellement de la moitié des administrateurs élus de son conseil d'administration, soit six membres (article 6 des statuts). Le vote de l'Assemblée générale se fera, comme de coutume, par correspondance.

Tous les membres de la Société Française de Chimie, à jour de leur cotisation, peuvent proposer leur candidature. Ils adresseront une lettre d'intention, accompagnée d'un curriculum vitae (limité à 25 lignes). Ces candidatures seront présentées au conseil d'administration d'avril 1999.

La date limite de réception des candidatures au secrétariat général de la Société Française de Chimie (250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris) est fixée au 15 avril, dernier délai (date de la poste).

- 10 h 50-11 h 10, pause.

- 11 h 10-11 h 30, Edwige Lorthiois (Paris), Prix de thèse SFC-CO 1998.

- 11 h 30-12 h 15, Jean-Marie Beau (Orsay) : *De l'utilisation de plasmides à celle du samarium divalent dans la construction d'outils chimiques pour les glycobiochimistes.*

- 14 h 30-15 h 15, Maurice Petitou (Sanofi Recherche, Toulouse), prix Industriel 1998 de la division : *Conception et synthèse de nouveaux antithrombotiques mimant l'héparine.*

- 15 h 15-16 h 00, Jean Rodriguez (Marseille), Prix Acros 1998 : *Nouvelles réactions domino anioniques : agrandissement de cycle et hétérocyclisation.*

- 16 h 00-16 h 20, pause.

- 16 h 20-17 h 20, Shu Kobayashi (Tokyo), Conférencier Merck-SFC : *New dimension of Lewis acid catalysis in organic synthesis.*

- Renseignements : Éric Fouquet.
E-mail : e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr

Compte rendu des JCO 98

Les JCO 98 se sont tenues à Palaiseau les 15-17 septembre 1998. Nos lecteurs trouveront, dans la rubrique « Manifestations », p. 51, un compte rendu scientifique de ces journées.

Matériaux polymères et élastomères

Compte rendu du Colloque national GFP 1998

L'assemblée annuelle du Groupe Français des Polymères est une tradition bien établie puisque l'année 1998 a vu se réaliser la 28^e édition. Après Mulhouse et Louvain-la-Neuve, Lille a été chargée d'organiser cette manifestation du 17 au 19 novembre 1998. Elle s'est déroulée sur le campus

de l'université des sciences et technologies sur le thème « Polymères et futur ». Ce thème général a été décliné suivant trois axes : polymères à propriétés et structures contrôlées, polymères à propriétés électriques ou électrooptiques, photo et radiochimie.

En moyenne, 180 personnes ont participé à ces journées. Le programme scientifique comportait 13 communications plénières, 23 communications orales et 54 affiches, et avait l'ambition de susciter des conférences orientées vers les réalisations des années à venir, tant dans le domaine purement scientifique et spéculatif que dans le domaine des avancées industrielles. Le professeur Gerhard Wegner, directeur au Max-Planck Institut à Mayence, a présenté la conférence inaugurale. Le sous-thème polymères à propriétés électriques et électro-optiques est fondamental dans le développement actuel des télécommunications. Joseph Zyss, directeur du Laboratoire de photonique quantique et moléculaire à l'ENS de Cachan a accepté notre invitation à ces journées. Sa contribution importante dans le domaine de l'optoélectronique et des réseaux est reconnue en France et au-delà de nos frontières. Nous le remercions vivement pour sa participation ainsi que pour le vif intérêt qu'il a témoigné pour le GFP.

La qualité de l'ensemble des conférences a conduit à des discussions stimulantes ouvrant des perspectives de développement dans les secteurs clé. Par ailleurs, les participants ont pu apprécier les contributions de nombreuses équipes locales travaillant à l'université, dans les écoles d'ingénieurs ou les laboratoires industriels.

Au programme scientifique s'ajoutent statutairement l'assemblée générale du GFP et la remise des récompenses scientifiques. Cette année, le professeur Michel Fontanille, du Laboratoire de chimie des polymères organiques à Bordeaux, a été honoré du prix Sue de la Société Française de Chimie pour l'œuvre importante qu'il a menée

tout au long de sa carrière. Le prix de la division Matériaux a été décerné à Alain Bouilloux d'Elf Atochem à Serquigny et deux lauréats se sont partagé le prix de thèse décerné par la commission Enseignement du GFP. Il s'agit de Didier Bertin dont le directeur de thèse est Bernard Boutevin, et Laurent Cartier dont les directeurs de thèse sont MM. Lotz et Wittmann.

La particularité du colloque fut la table ronde, au cours de laquelle nous nous sommes intéressés à l'avenir des jeunes doctorants face à une situation de l'emploi particulièrement complexe. Pour permettre à un maximum d'étudiants et de responsables de thèse d'y participer, l'entrée était gratuite et aucune inscription préalable n'était nécessaire. La présence d'une centaine de personnes extérieures au colloque a montré l'intérêt d'une telle initiative. Bertrand Escaig, professeur à l'USTL et président de la bourse de l'emploi à Lille, a animé cette rencontre avec Claudine Dumont, responsable du pôle insertion professionnelle à Lille, Marc Joucla, directeur de l'Association Bernard Grégory, Kathy Porcuzek de la société Spado-Lasailly et Marie-Dominique Pujol, consultante MDP à Paris.

Le parcours de Kathy Porcuzek, docteur ès sciences des matériaux depuis 1988, est particulièrement significatif. Après un premier poste dans un grand groupe chimique, Kathy Porcuzek travaille depuis 1995 chez Spado-Lasailly, PME spécialisée dans la mise au point et la production de produits chimiques techniques destinés à la protection des surfaces et matériaux. L'effectif du site est de 24 personnes dont 3 cadres. Madame Porcuzek est responsable des activités R & D, responsable du laboratoire de contrôle et responsable qualité.

Le président du GFP, François Énard, a souligné, lors de l'assemblée générale, l'importance du renforcement des relations du GFP avec les PME. Georges Wajs, de la société Essilor a été chargé d'animer cette action. Toutes les structures locales sont invitées à y participer.

La mission confiée à la section Nord du GFP a été menée à bien dans d'excellentes conditions. Les congressistes conserveront sans doute le souvenir de débats passionnants et la révélation d'une région en plein essor.

Michelle Delporte

Secrétaire de la section Nord du GFP

COMMISSION INTERDIVISIONS ENSEIGNEMENT

18-21 mai 1999

XVIe JIREC (Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie)

Saint-Nazaire

Tenues sur le site universitaire de Gavy-Saint-

Nazaire, ces journées seront consacrées à l'évaluation des problèmes pédagogiques liés à l'enseignement de la chimie des matériaux. Il est prévu des conférences introductives à trois ateliers :

- *État des lieux et propositions de programmes d'enseignement en chimie des matériaux.*

- *Matériaux de grande diffusion* : verres, céramiques, ciments, polymères, métaux, bois, papier...

- *Nouveaux matériaux de haute spécificité* : matériaux actifs et adaptatifs, magnétiques, semi et supraconducteurs...

- Renseignements : P. Gressier, JIREC 99, Institut des Matériaux de Nantes, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : JIREC99@cnrs-imn.fr <http://www.cnrs-imn.fr/JIREC99.html>

SECTIONS

Ile-de-France

Conférences de la section

Paris

- 4 mars 1999 : *La microencapsulation et ses applications*, par E. Fattal (Faculté de pharmacie, Châtenay-Malabry).

- 25 mars 1999 : *Le point sur la cristallologénèse des protéines et l'apport de la microgravité*, par A. Ducruix (CNRS, Gif-sur-Yvette).

- 27 mai 1999 : *Chimie des climats*, par M. Balkanski (LMCE, Saclay).

Ces conférences auront lieu à 17 h à l'ENSCP (amphithéâtre Friedel), 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

- Renseignements : Jacques Fraissard, Université Pierre et Marie Curie, Lab. de chimie des surfaces, tour 55, boîte courrier 196, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.60.13. Fax : 01.44.27.55.36. E-mail : jfr@ccr.jussieu.fr

Languedoc-Roussillon

Nouveau bureau

- Président : J.L. Olivé
- Vice-président : J.C. Jumas
- Trésorier : M. Taillefer
- Secrétaire : B. Henner
- Membres : A. Ayrat, T. Durand, R. Escale, G. Gosselin, P. Moreau.
- J.L. Olive, ENSC de Montpellier II, LPMS, case 003, place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5. Tél. : 04.67.14.33.46. E-mail : jumass@lpmc.univ-montp2.fr

CLUB DE JEUNES

Dijon

Nouveau bureau

- Président : Stéphane Bredeau
- Vice-président : Raphaël Tripier
- Secrétaire : Frédéric Bolze
- Trésorière : Karine Basset
- Stéphane Bredeau, Faculté des Sciences Gabriel, 6, bd Gabriel, 21000 Dijon. E-mail : sfcdij@u-bourgogne.fr ou Stephane.Bredeau@u-bourgogne.fr

Lorraine

La réunion de Nancy du 6 septembre du club de jeunes est organisée par le club des jeunes de la Société Française de Spectrométrie de Masse, à l'occasion des 16e Journées françaises de spectrométrie de masse (journées parrainées par la SFC), et non par le club de jeunes de la Société Française de Chimie, comme il a été annoncé dans le numéro précédent (n° 1, p. 51).

- Renseignements : Carine Bryselbout. E-mail : bryselbo@ensaia.u-nancy.fr

Provence-Alpes-Côte d'Azur

Nouveau bureau

- Président : Raphaël Terreux
- Vice-président : Caroline Swergold
- Trésorier : Jérôme Gaucheron
- Membres : Xavier Fernandez, Rodolphe Cauro, Isabelle Carletti.
- Renseignements : Raphaël Terreux, Laboratoire Lartic, Université de Nice-Sophia-Antipolis, 06108 Nice Cedex 2. E-mail : Terreux@unice.fr

GROUPES

Formulation

Les mousses : moussage et démoussage

Compte rendu du colloque

Les 6e Journées du groupe Formulation, centrées sur le moussage et le démoussage, se sont déroulées à Montpellier les 28 et 29 octobre 1998. Le thème retenu était plus précis que ceux des années précédentes (93 : Paramètres de solubilité, 94 : Rhéologie des fluides complexes, 95 : Génie de la formulation, 96 : Critère de choix des tensioactifs, 97 : Polymères en solution) et 125 personnes (1/3 d'étudiants, 113 d'industriels et

1/3 d'universitaires et de doctorants) ont participé à cette manifestation. Le colloque s'est tenu dans les locaux de l'ISIM (Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier) et, le beau temps aidant, nous avons pu déjeuner sous les parasols ou à l'intérieur du restaurant universitaire pour les plus photosensibles d'entre nous.

Comme pour les journées précédentes, le temps de parole avait été partagé entre des conférences d'intérêt général et des communications plus appliquées qui permettaient d'illustrer la mise en œuvre des principes physico-chimiques pour résoudre des problèmes industriels. Pour les lecteurs intéressés, signalons que les résumés des interventions, sont accessibles sur le site internet de la SFC : <http://www.sfc.fr/groupe/formulation>

Certains formulateurs fabriquent, avec un art consommé, des mousses utilisées comme vecteurs de réactifs (traitement de surface, détergence) pour réduire le coût du traitement, le volume de réactifs et, par conséquent, le volume des effluents (contraintes environnementales). Leur principal souci est de trouver une mousse compatible avec la surface à traiter et résistante aux réactifs introduits.

D'autres mettent au point des formulations tensioactives capables de générer des volumes de mousses et des taux d'humidité bien définis. C'est le cas des mousses à raser sèches et cinétiquement stables, des bains moussants et des mousses extinctrices.

Enfin, l'industrie alimentaire occupe une place de choix chez les utilisateurs de mousses. Elle maîtrise la fabrication de plusieurs types de mousses, les mousses rigides, comme les snacks, pains, gâteaux, et les mousses à texture souple telles que les crèmes fouettées et les mousses laitières. Ces produits, extrêmement divers à la fois par leur composition, leur mode de fabrication et leurs propriétés, font appel, pour être mis en œuvre, à tout le savoir-faire du formulateur. Un soin tout particulier est apporté à la sélection d'ingrédients naturels et d'additifs fournissant une texture et des propriétés foisonnantes capables de satisfaire les plus fins gourmets.

A l'inverse, certains industriels sont très gênés par la formation intempestive de mousses (fabrication des peintures aqueuses, lavage du linge en machine, fermenteurs, traitement des eaux). Pour éviter ce phénomène, tout une activité de recherche industrielle s'est développée autour du thème du démoussage et de l'anti-moussage. Elle s'est traduite par la mise sur le marché d'une grande diversité d'agents anti-moussants capables de répondre au cahier des charges de chaque utilisateur tout en respectant les contraintes réglementaires spécifiques à son domaine.

Au vu d'une telle omniprésence de ces matériaux fragiles dans l'industrie, on est en droit de s'interroger sur les raisons qui expliquent le décalage entre technologie et physico-chimie. L'existence de mousses aqueuses est liée à la présence de molécules tensioactives à l'interface gazeuse qui

s'opposent à l'amincissement des films liquides. Le plus souvent, cette opposition est insuffisante et les mousses se dégradent rapidement. Même si les scientifiques s'intéressent depuis très longtemps à la stabilité des films liquides, aucune loi thermodynamique ou modèle théorique ne décrit de façon satisfaisante le comportement à l'équilibre de « fluides compressibles » cinétiquement et thermodynamiquement instables tels que les mousses. La stabilité des mousses est contrôlée, entre autre, par les énergies de surface et la microrhéologie (élasticité, viscosité) des films liquides. Par ailleurs, les nombreux facteurs physico-chimiques mis en jeu (structure moléculaire, composition et concentration des tensioactifs, force ionique, température, contact avec les parois) font de chaque mousse un cas particulier et augmentent la complexité des systèmes étudiés. Enfin, le caractère évolutif des mousses rend leur étude malaisée. Il faut admettre que le génie de la formulation d'une mousse reste un exercice délicat et qu'il convient donc de toujours prévoir un support expérimental pour départager les effets physico-chimiques opposés qui ne manquent pas de se présenter dans la plupart des cas pratiques.

Ce sont ces différents aspects du problème que les conférenciers se sont attachés à éclairer.

L'objectif des journées de formulation consiste à effectuer un large tour d'horizon sur un thème précis et important pour les formulateurs. Cependant, le groupe formulation se préoccupe également des problèmes liés à la mise en place des enseignements de cette nouvelle discipline. Dans cette perspective, l'après-midi du 29 octobre avait été réservée aux aspects didactiques de la formulation. En particulier, le professeur Waegell (université Aix-Marseille) a fait le point sur les formations initiales dispensées en France dans le domaine de la formulation en insistant sur celles qui l'abordent de façon transversale (approche panoramique) plutôt que sur celles qui traitent une famille particulière de produit formulé (approche monographique). La liste des formations ainsi recensées sera publiée prochainement dans la rubrique « enseignement » de *L'Actualité Chimique*. Par ailleurs, cette liste sera également disponible ultérieurement sur le site Internet de la Société Française de Chimie de façon à permettre aux enseignants concernés de participer à son actualisation.

Profitant de la présence à Montpellier des responsables des formations en formulation, le professeur Rouvière (université de Montpellier) avait organisé, le 30 octobre 1998, une visite fort instructive du Centre de recherche pharmaceutique de Sanofi situé à proximité. Cette visite s'inscrivait dans le cycle des rencontres « industries/enseignants » qui permettent aux enseignants en formulation de découvrir les stratégies et les techniques mises en œuvre dans chacun des centres de recherche visités : Hutchinson, L'Oréal, Danone, Inéris, Ciments français, Elf Atochem (Cerdato), Rhône-Poulenc

(Aubervilliers), Elf-Atochem (CAL), Coatex, Rhône-Poulenc Agrochimie.

Le succès grandissant des Journées de formulation encourage le groupe à poursuivre son action et nous pouvons annoncer, dès à présent, que les prochaines journées se tiendront à Lille, sur le thème des « Formulations et modifications des propriétés de surface (matériaux, fibres, peau et pulvérisants) », en octobre ou décembre 1999.

J.-M. Aubry, S. Lagerge, C. Treiner

PARRAINAGES

Mars-juin 1999

Séminaires en électrochimie

Le groupe d'électrochimie du LACReM (ENSCP) organise comme les deux années précédentes sous le parrainage de la section Aquitaine un cycle de séminaires sur différents aspects de l'électrochimie.

Ces séminaires auront lieu à 14 h dans la salle 7 de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux.

- 25 mars 1999 : *Microscope électrochimique à balayage : principe et applications*, par Guy Denuault (université de Southampton).

- 15 avril 1999 : *Spectroélectrochimie par microspectroscopie Raman confocale : quelques exemples*, par Frédéric Bonhomme (LPCM).

- 27 mai : *Blanchiment de pâtes à papier électroassisté*, par Denis Deffieux (Institut du Pin).

- 24 juin 1999 : *Solid-state voltammetry, analytical characterization of mixed-valence materials*, par Pawel Kulesza (université de Varsovie).

- Renseignements : Alexander Kuhn.
Tél. : 05.56.84.65.73.
E-mail : kuhn@iagg.enscp.u-bordeaux.fr

17-19 mai 1999

XXIXe Congrès du Groupe Français des Pesticides : aspect multiple des produits phytosanitaires

Périgueux

L'appel à communications souhaite privilégier les études ayant trait à la multiplicité des états, des évolutions et des modes d'actions des matières actives : aspect multi-résidus, multi-sites, multi-effets, multi-toxicités... Une session particulière sera réservée pour des sujets connexes ou d'intérêt plus large. Adresser au plus tard pour le 15 mars 1999, un résumé (200 mots maximum) des communications orales et/ou par affiches.

A l'occasion du congrès, le groupe français des Pesticides et la Société Rhône-Poulenc remettront conjointement le prix Phytopharma 1999. D'un montant de 20 000 F, il est destiné à récompenser une thèse soutenue récemment devant une université française, et portant sur l'agrochimie et les produits phytosanitaires. Les dossiers doivent être envoyés avant le 1er avril 1999 au pro-

fesseur C.M. Coste (Centre de Phytopharmacie, université de Perpignan, avenue de Villeneuve, 66025 Perpignan Cedex. Tél. : 04.68.66.22.58).

- Renseignements : D. Dhier, EPCA, BP 1043, 24001 Périgueux Cedex.
Tél. : 05.53.35.24.29. Fax : 05.53.02.58.80.
E-mail : epca@perigord.tm.fr

18-22 juillet 1999

OMCOS 10 : 10e Symposium IUPAC de chimie organométallique orienté vers la synthèse organique

Versailles

Ce symposium organisé à Versailles marque le retour d'OMCOS en France depuis celui de Dijon (1983).

Thèmes retenus :

- Synthèse asymétrique.
- Aspects structuraux et mécanistiques en synthèse.
- Recherche de matériaux à l'aide d'organométalliques.
- Procédés catalytiques impliquant des organométalliques.
- Formation de nouvelles liaisons C-C et C-hétéroatome à l'aide des métaux.
- Réactions de cyclisation et d'ouverture de

cycles engageant les organométalliques.

Date limite d'envoi des communications par affiche : 1er mai 1999.

- Renseignements : Chantal Iannarelli, Congrès Scientifiques Services (C2S)-OMCOS 10, 2, rue des Villarmains, BP 124, 92210 Saint-Cloud. Fax : 01.47.71.90.05. E-mail : c2s@club-internet.fr
- Informations scientifiques : Jean-Pierre Genet, ENSCP, Laboratoire de synthèse sélective organique et produits naturels, UMR 7573 CNRS, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.67.43. Fax : 01.44.07.10.62. E-mail : genet@ext.jussieu.fr Serveur : <http://www.enscp.jussieu.fr/omcos>

BOURSE DE L'EMPLOI OFFRES

97251 - INGÉNIEUR CHIMISTE

Une société de taille moyenne (450 personnes) fournissant des prestations d'essais, de mesures et d'aide à l'expertise dans le domaine de la construction, recherche pour son établissement d'Ile-de-France, situé dans les Yvelines, le responsable d'un ensemble de trois laboratoires (analyses chimiques, microscopie électronique, essais mécaniques) réalisant un chiffre d'affaires de l'ordre de 15 MF et comprenant environ 25 personnes.

Le profil recherché est celui d'un ingénieur chimiste, spécialiste de chimie analytique et/ou de chimie organique, ayant déjà dirigé un centre de profit, même de taille modeste, et maîtrisant les pratiques de base de la gestion des coûts et du management des hommes. Il serait par ailleurs souhaitable que le candidat ait déjà l'expérience de la mise en œuvre de normes de qualité de type ISO 9000 et/ou d'accréditations de type Cofrac.

- Les lettres de candidature (CV, photographie, lettre de motivation) sont à faire parvenir à la SFC qui transmettra.

97252 - RESPONSABLE DU DÉPARTEMENT PHYSICO-CHEMIE

- Médecin ou pharmacien biologiste, vous possédez une expérience d'au moins 3 ans dans le domaine de la physico-chimie (techniques chromatographiques et spectrométriques, absorption atomique...).

- Secondé par un cadre technique, vous dirigerez et animerez votre équipe (8 techniciens), et vous participerez à la communication avec les biologistes privés et hospitaliers. Vous serez directement rattaché à la direction générale.

- Votre sens réel du service, votre autonomie et votre ambition vous permettront de prendre en charge l'activité du secteur (Paris).

- Adresser lettre manuscrite avec référence, CV et photo à la SFC qui transmettra.

97253 - PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE

Un poste de professeur en 32e section sera susceptible d'être ouvert au concours de la campagne 2000 de recrutement à l'Université de Caen pour être pourvu à la rentrée universitaire du 1er octobre 2000.

En ce qui concerne la partie recherche de ce poste, cet enseignant devra s'intégrer dans le Laboratoire de Chimie moléculaire et thio-organique (UMR 6507) sur le profil recherche (très ouvert) suivant :

- Chimie organique de synthèse dans l'un ou plusieurs des domaines suivants : hétérochimie, organométalliques, synthèse asymétrique, synthèse de molécules à visée biologique, chimie supramoléculaire.

Les candidats devront montrer leur volonté de collaboration avec au moins l'un des thèmes de notre UMR qui sont :

. Thiochimie organique (composés sulfurés et phosphorosulfurés) ;

. Synthèse " rapide " (marquage pour tomographie d'émission de positons, thermolyse éclair) et de biomolécules ;

. Matériaux moléculaires (polymères fonctionnalisés, réactions sur support solide).

- Prendre contact dès maintenant avec Serge Masson, Laboratoire de Chimie moléculaire et thio-organique (UMR CNRS 6507), Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement (ISMRA), 6, bd du Maréchal Juin, 14050 Caen. Tél. : 02.31.45.28.91. Fax : 02.31.45.28.77. E-mail : serge.masson@ismra.fr

Contact : Bourse de l'emploi, Évelyne Girard ou Roselyne Messal, SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.63/64. Confidentialité assurée.

Leur avenir dépend du succès de nos recherches

Découvrir les médicaments de demain, programmer les formes galéniques qui seront au cœur des nouvelles thérapeutiques pour soigner de nouveaux segments de maladie, telle se définit, depuis plus de 40 ans, la Vocation de Recherche du Laboratoire L. Lafon.



LABORATOIRE L. LAFON

Prix Galien 1991 & 1997



LABORATOIRE L.LAFON
B.P. 22 - 94701 Maisons-Alfort France Tél : 01.49.81.81.00

LES RENCONTRES

DE LA FONDATION

l'Eau ses enjeux

**Mardi
9 mars 1999
sur invitation**



Chimie,
eau et
société

La pollution
chimique
des eaux

Eau et santé

Les enjeux
de la
dépollution

FONDATION DE LA MAISON DE LA CHIMIE

28 rue Saint Dominique - 75007 Paris - Tél. 01 40 62 27 00 - Fax 01 40 62 95 21

