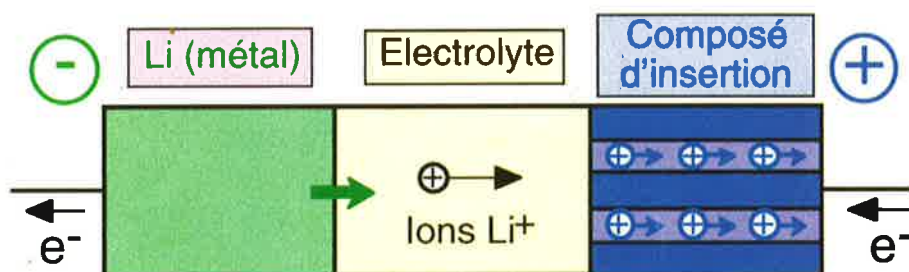
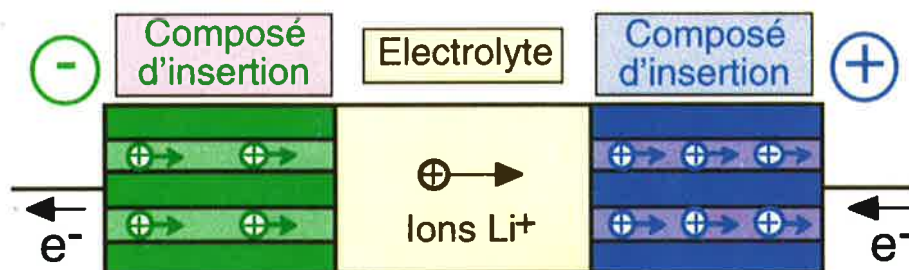


Les deux types de batteries au lithium

- Au lithium métallique



- Aux ions lithium



- Nouveaux matériaux d'électrodes
- Un pionnier de la chimie nucléaire : Pierre Süe
- Le fluor organique : les tensioactifs fluorés

Recommandations aux auteurs d'articles pour *L'Actualité Chimique*

I - Nature et contenu des articles

L'Actualité Chimique est un périodique qui vise essentiellement à assurer des **échanges** de connaissances, d'idées, de points de vue entre professeurs des enseignements supérieur et secondaire, chercheurs, industriels et étudiants.

En conséquence, la revue présente, outre des **articles scientifiques de haut niveau** relatifs, notamment, à des avancées importantes des connaissances ou des procédés industriels, des **textes relativement brefs** (au maximum, 10 à 15 pages dactylographiées avec double interligne), **actuels, accessibles à l'ensemble des lecteurs**, ne comportant que la bibliographie essentielle (15 à 20 références au maximum).

Les textes publiés dans *L'Actualité Chimique* sont destinés, en général, à être lus par des chimistes non spécialisés dans votre domaine. Il est donc indispensable :

- d'éviter toute rédaction ésotérique,
- d'expliquer toute abréviation,
- de commencer par une introduction de quelques lignes pour situer l'article,
- d'illustrer les articles par des figures et tableaux.

II - Recommandations d'ordre technique

Les manuscrits soumis à *L'Actualité Chimique* doivent nous parvenir sous deux formes :

• Sur trace papier, en 3 exemplaires

Tableaux, figures et références sont appelés dans le texte.

Les tableaux, figures et les photos sont présentés séparément et accompagnés d'une légende en français (comme le texte apparaissant dans les figures). L'original de ces documents doit nous être fourni pour pouvoir être directement cliché par l'imprimeur.

• Sur disquette

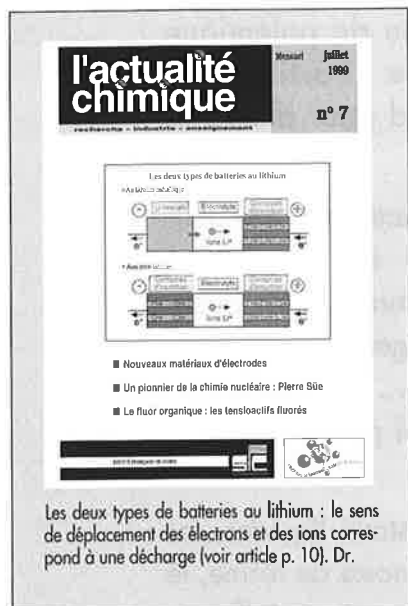
De préférence en Word 5 ou 6, en Mac ou PC. Sinon, préciser sur la disquette le nom du ou des logiciels utilisés, ainsi que leur version.

Important

Tout manuscrit doit être accompagné :

- D'un **résumé français** et d'un **résumé anglais** (pas plus de 10 lignes dactylographiées), pour une diffusion maximale de la revue,
- De la **traduction du titre en anglais**,
- De **mots clés** (maximum 5), en français et en anglais.
- Des renseignements suivants : le **nom**, le **prénom** des auteurs, leur **fonction** (professeur, ingénieur, etc.), l'**adresse** complète avec le **téléphone**, le **Fax** et l'adresse électronique (E.mail).

SOMMAIRE



Les deux types de batteries au lithium : le sens de déplacement des électrons et des ions correspond à une décharge (voir article p. 10). Dr.

É D I T O R I A L	
• Chimie et matériaux, par B. Sillion	2
R E C H E R C H E	
• Les tensioactifs fluorés dans les mousses extinctrices, par M. Pabon, J.-M. Corpart	3
• Les matériaux d'électrodes pour batteries au lithium. Où en est-on ? Où va-t-on ?, par D. Guymard	10
E N S E I G N E M E N T	
• Pour un enseignement de la chimie organique sans formules de Lewis ni orbitales hybrides, par S. David	19
• Comment organiser les Doctorales ? Les Doctorales 1997 du « Grand Sud » d'Aix-Marseille III, par E.-J. Vincent, M.-F. Sarion	25
O U T I L S I N F O R M A T I Q U E S	
• A propos de l'utilisation des bases de données de réactions, par J. Coste, O. Gien, A. Dietz, C. Laureço	27
• Titane : serveur national des bases de données en chimie, par A. Baldy	33
C H I M I E F R A N C O P H O N E	
• Terminologie des polymères	37
I N D U S T R I E	
• Une PME en forte croissance, par J.-C. Gérard	42
H I S T O I R E D E L A C H I M I E	
• L'œuvre de Pierre Süe (1908-1957). A l'origine de la radiochimie moderne, par G. Meyer, avec la collaboration de M. Bizouard-Nataf et de M. Tubiana, P. Albert, R. Caillat, M. Chemla, J. Jacques et F. Morel	46
I N F O R M A T I O N S G É N É R A L E S	49
M A N I F E S T A T I O N S	53
A C T I V I T É S D E L A S F C	55
B O U R S E D E L ' E M P L O I	56



SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

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
http://www.sfc.fr

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. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, P. Caro (Cité des Sciences), M. Carrèga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), P.-C. Lacaze (div. Chim. phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), 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.), J.-M. Schmuck (club de jeunes), G. Schorsch (SFC), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire), D. Vivien (div. Chim. solide).

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 : juillet 1999

Index des annonceurs

Fédération Gay Lussac Ile de couv.
L'Actualité Chimique Ile de couv.
Rhodia Organique Fine p. 18

Sanofi p. 41
SFC p. 24

Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes p.48
Wiley IV de couv.

Chimie et matériaux

Allons, un peu de polémique inspirée de l'article de D. Guyomard pour alimenter un vieux débat !

Quand on « parle matériaux » le politiquement correct est de dire :

« la science des matériaux est spécifiquement pluridisciplinaire et les avancées ne se réalisent qu'aux interfaces, etc., etc. ». Est-ce si général que cela ? S'il est vrai que la réalisation de « systèmes » implique une... « réflexion plurielle » (!), la création de la molécule ou du composé qui possède la propriété clef est d'abord affaire de chimiste.

Quelques exemples : l'affichage électro-optique et les cristaux liquides, les verres photochromes ou électrochromes, les alliages à mémoire de forme, le développement de l'électronique submicronique, les membranes spécifiques des batteries, les piles à combustibles, les biomatériaux en ophtalmologie, etc., bien d'autres exemples montreraient aussi que c'est la chimie qui a débloqué le verrou technologique ou initié l'application.

Toutes les disciplines sont certes égales pour développer les matériaux mais, pour les matériaux fonctionnels, la chimie n'est-elle pas quelquefois... un peu plus égale pour créer la fonction ?

J'espère que ces propos me seront pardonnés par les amis physiciens et mécaniciens des matériaux, n'est-ce pas l'année de la chimie ?

Nous avons, dans le numéro de janvier, des articles consacrés au fluor minéral, ce mois de juillet traite du fluor organique et de son rôle dans les tensioactifs, le dossier reste ouvert et d'autres sujets (polymères fluorés ? etc.) sont en attente.

La terminologie des polymères apparaîtra, sans doute, un peu rébarbative aux non-initiés, mais il faut considérer le document comme un dictionnaire : on ne le lit pas de la première à la dernière page, mais c'est un outil indispensable, et cet article évitera peut-être des horreurs que l'on peut lire dans certaines thèses.

Avec l'enquête sur PCAS, nous présentons notre quatrième article sur des PMI (voir également : février 1999, p. 35 ; avril 1999, p. 39 ; mai 1999, p. 44) . Nous souhaitons votre avis sur cette politique rédactionnelle et vous trouverez un questionnaire auquel nous vous serions très reconnaissants de bien vouloir répondre.

La Société Française de Chimie va décerner ses Grands Prix pour 1999. Nous avons voulu, à cette occasion, rendre hommage à Pierre Süe qui fut un des grands acteurs de l'école de radiochimie française.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Les tensioactifs fluorés dans les mousses extinctrices

Martial Pabon* ingénieur développement tensioactifs fluorés, **Jean-Marc Corpart**** chef du service agent d'interfaces

Summary : Fluorinated surfactants in fire fighting foams

Fluorinated surfactants are amphiphilic molecules with a perfluorocarbon chain as hydrophobic part. The high bond strength between fluorine and carbon gives to those products a very high thermal and chemical stability. Because of this stability, fluorinated surfactants are used in aqueous fire fighting foams. In this paper, the behaviour in aqueous solution of a fluorinated surfactant is studied in terms of surface tension measurements, phase diagram and permeability face to hydrocarbon vapours. The results show that this fluorinated surfactant can be used as the main component in recipes for high performance fire fighting foams.

Mots clés : Fluor, tensioactifs, mousses aqueuses, extinction.

Key-words : Fluorine, surfactants, aqueous foams, fire fighting.

Les mousses extinctrices sont utilisées dans la lutte contre les feux de solvants polaires (alcools, cétones, esters) et non polaires (hydrocarbures). Elles sont à base d'eau et contiennent plus de 80 % d'air. Leur densité apparente très faible (largement inférieure à celle des solvants), permet leur dépôt à la surface de ces liquides en combustion. L'évaporation de l'eau, du fait de la chaleur, permet de diminuer l'intensité du foyer et la présence de la mousse prive celui-ci d'oxygène. De plus, après extinction, la mousse est chargée de prévenir les risques de reprise du foyer en stoppant les vapeurs de solvant.

Les mousses extinctrices de hautes performances sont à base de tensioactifs fluorés tels que les produits de la gamme Forafac® vendus par Elf Atochem. L'atome de fluor comporte plusieurs particularités par rapport à l'atome d'hydrogène. Et, dans cet article, nous allons voir que ces particularités justifient pleinement l'utilisation

des tensioactifs fluorés dans les mousses extinctrices. Après une description générale des mousses extinctrices et de leur formulation, nous nous intéresserons aux propriétés en solution aqueuse d'un tensioactif fluoré particulier (carboxybétaine fluorée). Les paramètres étudiés, ici, sont la tension superficielle, le diagramme de phases et la perméabilité aux vapeurs d'hydrocarbure d'une solution aqueuse de ce tensioactif.

Généralités sur les tensioactifs

Les tensioactifs sont à la base de la formation des mousses extinctrices, ce sont des molécules composées d'une partie hydrophile (également appelée tête polaire) et d'une partie hydrophobe (figure 1). En fonction des conditions expérimentales (concentration, température, force ionique...), ces molécules peuvent s'organiser en agrégats de formes diverses. Des exemples d'agrégats

sont représentés sur la figure 2. Les forces répulsives entre les parties polaires qui sont généralement chargées et les forces attractives entre les parties hydrophobes font partie des facteurs qui régissent l'existence de ces différentes organisations [1]. Aussi, les molécules individuelles sont peu solubles dans l'eau. Au-delà d'une concentration seuil, appelée concentration micellaire critique (CMC), elles s'associent en agrégats de façon à cacher leur partie hydrophobe de l'eau. Le paramètre d'empilement [1-4] permet de justifier l'existence de telle ou telle organisation. Ce paramètre a pour valeur $V/(a.l)$ avec V le volume de la chaîne, l sa longueur et a l'aire par tête polaire. Le tableau 1 donne les types d'agrégats obtenus en fonction des différentes valeurs de ce paramètre d'empilement.

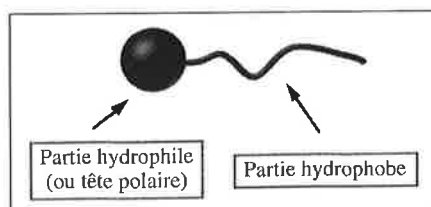


Figure 1 - Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

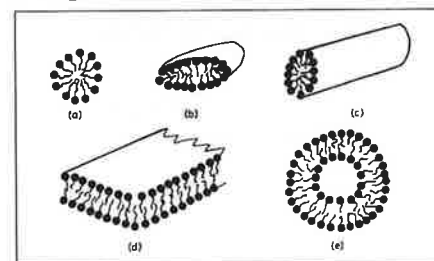


Figure 2 - Exemples d'agrégats (extrait de : Basic Principle of Colloid Science [5]) : (a) micelles sphériques ; (b) micelles en forme de disques ; (c) micelles cylindriques ; (d) phase lamellaire ; (e) vésicules sphériques.

* Elf Atochem, Centre d'Application de Levallois, 95, rue Danton, 92303 Levallois Perret Cedex. Tél. : 01.47.59.14.52. Fax : 01.47.59.14.18.

E-mail : martial.pabon@levl.elf-atochem.fr

** Elf Atochem, Centre d'application de Levallois, 95, rue Danton, 92303 Levallois Perret Cedex. Tél. : 01.47.59.14.20.

Fax : 01.47.59.14.18.

E-mail : jean-marc.corpart@levl.elf-atochem.fr

Tableau I - Type d'agrégats ou d'organisations obtenus en fonction des différentes valeurs du paramètre d'empilement $[V/(a.l)]$.

Forme des objets	$V/(a.l)$
Micelles sphériques	0,33
Cylindres	0,5
Phases lamellaires	1
Cylindres ou micelles inverses	> 1

Les tensioactifs synthétiques sont classés en fonction de la nature de leur tête polaire et de leur partie hydrophobe [6, 7]. On distingue les tensioactifs anioniques dont la partie polaire peut, par exemple, être constituée d'un groupement phosphate, sulfonate ou carboxylate, les tensioactifs cationiques qui sont le plus souvent des sels d'ammonium quaternaire, les tensioactifs non ioniques comprenant des chaînes de poly(oxyéthylène) et, enfin, les tensioactifs amphotères dont la tête polaire peut-être une fonction bêtaïne ou oxyde d'amine. Les tensioactifs sont également classés en fonction de la nature de leur partie hydrophobe qui peut être hydrocarbonée ou fluorocarbonée. La partie hydrophobe des tensioactifs hydrocarbonés est généralement constituée d'une chaîne linéaire synthétique, mais on trouve également des tensioactifs dont la partie hydrophobe est obtenue à partir de dérivés naturels comme l'huile d'arachide, de castor ou même de coco ! Pour les tensioactifs fluorés, la partie hydrophobe est toujours un produit de synthèse qui peut être linéaire ou ramifié.

Particularités de l'atome de fluor et conséquences sur les propriétés des tensioactifs fluorés

Stabilité chimique et thermique des chaînes fluorocarbonées

L'atome de fluor est l'élément le plus électronégatif de la classification périodique. Cette grande affinité pour les électrons fait que, dans une liaison covalente avec tout autre élément, l'électron de valence sera très proche du noyau de l'atome, ceci donne

une énergie de liaison très élevée (552 kJ.mol⁻¹ pour une liaison carbone-fluor, contre 397 kJ.mol⁻¹ pour une liaison carbone-chlore et 338 kJ.mol⁻¹ pour une liaison carbone-hydrogène [8]). Il faut ajouter à cela que l'atome de fluor lié par liaison covalente a un diamètre de 0,72 Å. Avec ce faible encombrement stérique, dans une chaîne perfluorée, les atomes de fluor constituent une protection autour des carbones sans provoquer de tension [9]. Ces propriétés confèrent aux tensioactifs fluorés une stabilité chimique et thermique qui peut être nettement supérieure à celle des tensioactifs hydrocarbonés (ce dernier aspect est particulièrement intéressant pour l'application mousses extinctrices). Pour une chaîne fluorocarbonée donnée, la stabilité relative de différents tensioactifs fluorés dépend alors de la nature de la tête polaire et certains tensioactifs fluorés ne se décomposent que pour des températures élevées, supérieures à 300 °C.

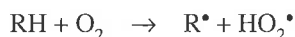
Hydrophobie des chaînes fluorocarbonées

En se basant sur des mesures de concentration micellaire critique (CMC), Ravey *et al.* [10] ont montré, avec une série de tensioactifs ne se distinguant que par la nature de leur partie hydrophobe (perfluorée ou perhydrogénée), qu'un groupement -CF₂- équivaut à 1,7 groupement -CH₂-. La grande hydrophobie des chaînes perfluorée est également illustrée par le fait que CF₄ est 7 fois moins soluble dans l'eau que CH₄ [11, 12].

L'une des conséquences de cette hydrophobie est que les tensioactifs fluorés peuvent abaisser la tension superficielle de l'eau jusqu'à des valeurs de l'ordre de 15 à 20 mN.m⁻¹ contre 30 à 40 mN.m⁻¹ pour des tensioactifs hydrocarbonés.

Le fluor et les radicaux libres

La combustion des hydrocarbures (notés RH) provoque la formation de radicaux libres selon la réaction suivante [13] :



Sachant que cette combustion peut donner lieu à des températures de l'ordre de 500 °C, des radicaux F[•] peu-

vent également se former. Or, ces radicaux sont particulièrement actifs (de l'ordre de 30 fois plus actifs qu'un radical H[•]) [14] du fait de l'électronégativité du fluor et peuvent réagir avec ceux formés lors de la combustion des hydrocarbures. Il faut cependant noter que lors de l'application d'une mousse sur un foyer, le nombre de radicaux F[•] susceptibles de se former est faible par rapport aux radicaux provenant de la combustion de l'hydrocarbure. Cet effet de capture de radicaux à haute température n'est donc pas prédominant par rapport aux deux autres aspects évoqués précédemment (stabilité thermique et hydrophobie).

Formulations pour mousses extinctrices, rôle de chacun des constituants [15]

Une mousse extinctrice est obtenue par la dilution d'un émulseur dans de l'eau (généralement 3 % d'émulseur en volume). Ce mélange eau/émulseur est appelé solution moussante.

La base moussante d'un émulseur est constituée soit d'un mélange de tensioactifs hydrocarbonés, soit d'un hydrolysate de protéine. Suivant le choix de la base moussante, on distingue d'ailleurs, les émulseurs synthétiques des émulseurs protéiniques. Notre discussion ne porte, pour des raisons de simplification, que sur les émulseurs synthétiques, à base de tensioactifs. La figure 3 représente les familles de tensioactifs hydrocarbonés les plus fréquemment utilisées dans les émulseurs, ces tensioactifs étant utilisés à un taux de 5 à 10 % en poids. Les émulseurs les plus performants, qui vont seuls nous intéresser ici, contiennent également un ou plusieurs tensioactifs fluorés (les plus utilisés ont une partie hydrophile qui est une fonction bêtaïne ou amine oxyde). Ces derniers participent notamment à la formation de la mousse ainsi qu'à la formation d'un film d'eau à la surface du solvant, ils représentent en matière active de 0,9 à 1,5 % du poids total de l'émulseur.

Un émulseur contient également du 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol (de l'ordre de 15 % en poids) qui participe à la stabili-

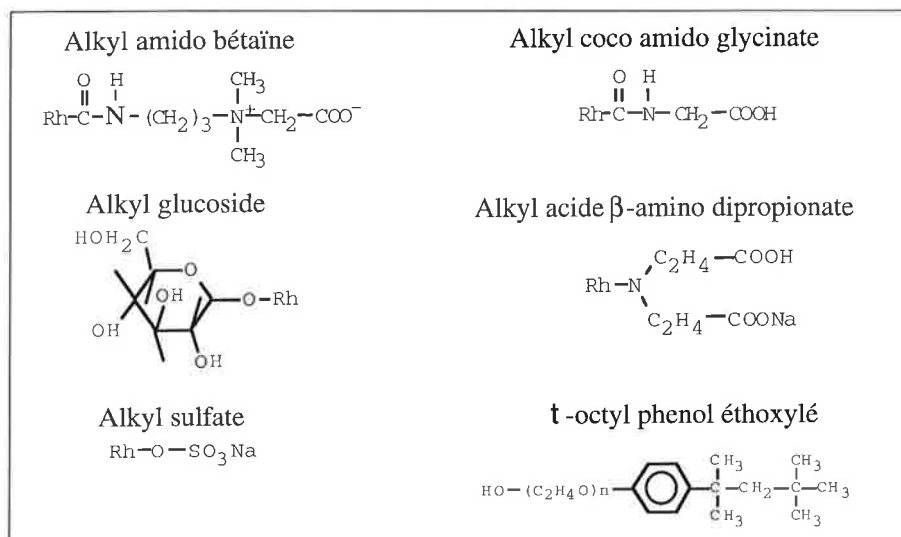


Figure 3 - Familles de tensioactifs hydrocarbonés les plus utilisées dans les émulseurs anti-incendies ; Rh représente la chaîne hydrocarbonée qui est de préférence une chaîne en C₈-C₁₀

sation de la mousse mais sert également de cosolvant pour les différents tensioactifs. Du 1,2-propanediol (de l'ordre de quelques % en poids) est utilisé pour abaisser le point de gel des émulseurs stockés dans les raffineries, aéroports civils ou plate-formes de forage.

Parallèlement aux émulseurs classiques, il existe également un type d'émulseurs particulier dit « alcool résistant ». Ce terme signifie que l'émulseur est polyvalent et qu'il peut être utilisé pour l'extinction de feux de solvants polaires tels que les éthers, cétones ou alcools. Les solvants polaires sont miscibles à l'eau et peuvent solubiliser la plupart des tensioactifs hydrocarbonés et fluorés. Ceci se traduit par une disparition quasi instantanée de la mousse extinctrice lorsqu'elle est déposée à la surface du solvant. La solution la plus employée pour obtenir une mousse stable au contact du solvant consiste à incorporer un polysaccharide dans l'émulseur. En contact avec le solvant polaire, le polymère précipite pour former une couche protectrice à l'interface qui isole la mousse du solvant polaire et

empêche la destruction de la mousse. La figure 4 représente un motif de répétition du xanthane qui est un type de polysaccharide particulièrement utilisé. Un émulseur destiné à être dilué à 3 % en volume dans l'eau, contient de 1 à 1,5 % en poids de polysaccharide.

Le tableau II constitue une liste récapitulative des différents éléments que l'on trouve dans un émulseur 3 % synthétique polyvalent.

Tableau II - Composition indicative d'un émulseur synthétique destiné à être dilué à 3 % en volume dans de l'eau afin d'obtenir la solution moussante.

Composant	% en poids
Tensioactif(s) hydrocarboné(s)	5 à 10 %
Tensioactif(s) fluoré(s)	0,9 à 1,5 %
2-(2-butoxyéthoxy)éthanol	≈ 15 %
1,2-propanediol	3 à 10 %
Polysaccharide	1 à 1,5 %
Eau	q.s.p* 100 %

* quantité suffisante pour

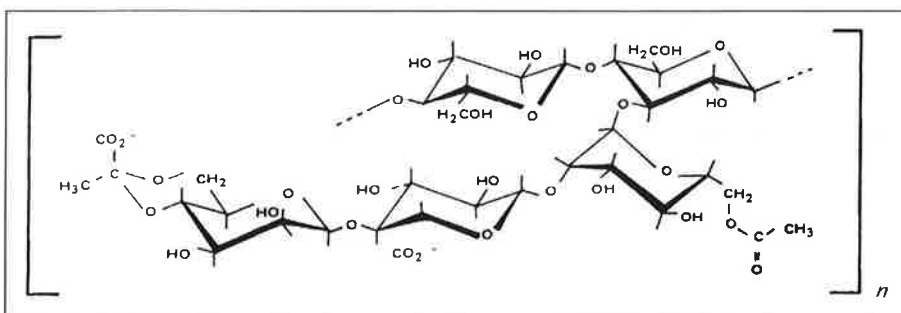


Figure 4 - Motif de répétition de la gomme xanthane.

La dilution de l'émulseur dans de l'eau donne une solution moussante. Cette solution moussante est injectée dans un générateur de mousse qui permet de projeter celle-ci sur le foyer.

Aspects physico-chimiques de l'étalement d'une mousse [15]

L'une des propriétés d'une mousse extinctrice est de pouvoir s'étaler à la surface du solvant. Ceci se produit lorsque le coefficient d'étalement (CE) de la solution moussante est positif. Ce coefficient est défini comme suit :

$$\text{CE} = \gamma_s - (\gamma_{hc} + \gamma_l) \quad (1)$$

avec γ_s : tension superficielle du solvant (mN/m) ;

γ_{hc} : tension interfaciale solvant/solution moussante (mN/m) ;

γ_l : tension superficielle de la solution moussante (mN/m) ;

L'utilisation de tensioactifs hydrocarbonés permet un abaissement de la tension interfaciale solvant/solution moussante (γ_{hc}) et le ou les tensioactifs fluorés permettent de donner à cette même solution moussante une tension superficielle (γ_l) particulièrement faible. Sans un choix adapté de ces deux types de composants, le coefficient d'étalement d'une mousse sur un solvant serait négatif et l'extinction impossible.

Pour résumer, à ce stade, les mousses aqueuses destinées à l'extinction sont des mélanges complexes. Nous allons voir cependant maintenant qu'il est possible de limiter le propos à l'étude du comportement d'un tensioactif fluoré seul en solution aqueuse pour obtenir des informations pertinentes sur le rôle de ce tensioactif fluoré dans une mousse extinctrice entièrement formulée.

Étude du comportement d'une carboxybétaine fluorée en solution aqueuse

Dans la suite de cet article, nous allons étudier le comportement de la carboxybétaine fluorée représentée figure 5.

Cette étude débute par les mesures classiques de tension superficielle en

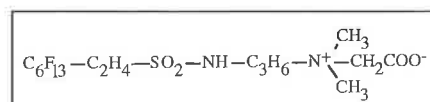


Figure 5 - Formule développée de la carboxybétaine fluorée utilisée pour cette étude.

solution aqueuse en fonction de la concentration en carboxybétaine fluorée. A partir de cette courbe, nous aurons accès à la concentration micellaire critique (CMC) ainsi qu'à l'aire par tête polaire (a). Cette dernière, nous permettra de calculer le paramètre d'empilement $[V/(a.l)]$. La valeur de la tension superficielle au-delà de la CMC nous permettra, quant à elle, d'évaluer le coefficient d'étalement en prenant l'exemple d'une simple solution aqueuse de carboxybétaine fluorée. Nous nous intéresserons ensuite au diagramme de phases de la carboxybétaine fluorée en solution aqueuse. Pour terminer, nous étudierons la perméabilité aux vapeurs d'hydrocarbures d'une solution aqueuse de carboxybétaine fluorée.

Mesures de tensions superficielles

Les mesures de tension superficielle, en fonction de la concentration en carboxybétaine fluorée, ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre Lauda par la méthode d'arrachement de l'étrier, à 25 °C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6.

Concentration micellaire critique (CMC)

La CMC de la carboxybétaine fluorée est déterminée lors du changement de pente de la courbe représentée figure 6. La valeur obtenue est de 5.10^{-2} g.L⁻¹ soit $8,8.10^{-5}$ mol.L⁻¹. Cette valeur est particulièrement faible, ce qui est le plus souvent le cas pour les tensioactifs fluorés.

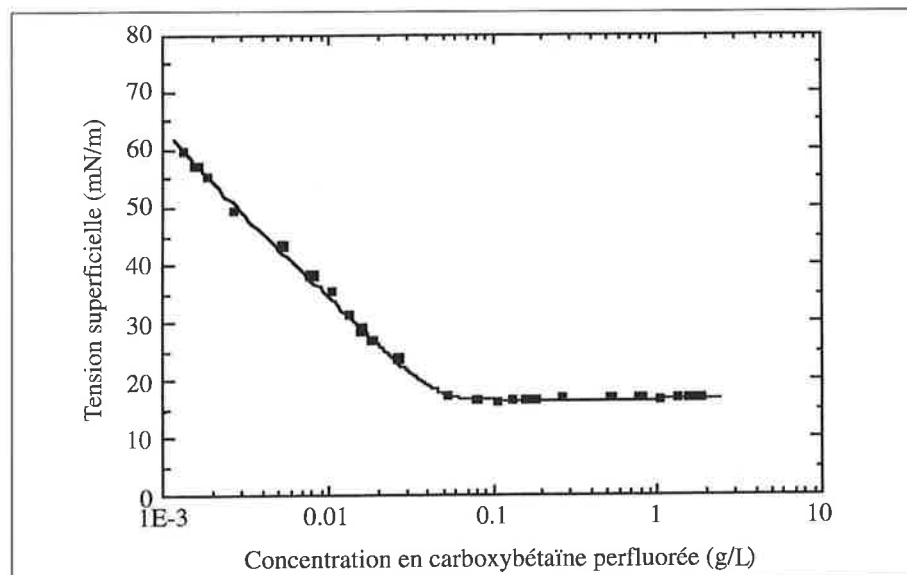


Figure 6 - Tension superficielle en fonction de la concentration en carboxybétaine fluorée.

On peut citer à titre de comparaison, la CMC du dodécyl sulfate de sodium (SDS) à 25 °C [16] qui est de $8,3.10^{-3}$ mol.L⁻¹. Pour des concentrations supérieures à sa CMC, ce tensioactif donne, en solution aqueuse, des valeurs de tensions superficielles [17] allant de 39 à 37 mN.m⁻¹ respectivement pour des concentrations de 10.10^{-3} et 70.10^{-3} mol.L⁻¹.

Aire par tête polaire et paramètre d'empilement

L'aire par tête polaire (a) est obtenue à partir de l'équation de Gibbs grâce à la pente de la courbe γ_1 vs. $\ln(C)$ avant la CMC :

$$d\gamma = -\Gamma d\mu_s \quad (2)$$

avec γ_1 : tension superficielle (en J.m⁻² ou N.m⁻¹)

Γ : excès de surface (en mol.m⁻²)

μ_s : potentiel chimique en solution diluée : $d\mu_s = R.T. \ln(C)$ (en J.mol⁻¹)

C : concentration en tensioactif

L'excès de surface est lié à l'aire par tête polaire selon la relation suivante :

$$a = 10^{20} . Na^{-1} . \Gamma^{-1} \quad (\text{en } \text{Å}^2 . \text{molécule}^{-1}) \quad (3)$$

avec Na : nombre d'Avogadro.

Les points expérimentaux présentés figure 6 donnent une aire par tête polaire de 34 Å² par molécule.

Pour pouvoir calculer le paramètre d'empilement, en plus de l'aire par tête polaire, il faut pouvoir estimer l et V. Ces valeurs sont obtenues à partir de données de la littérature [18] (pour V) et, grâce à l'utilisation d'un modèle moléculaire (pour l). Les valeurs obtenues sont : $V = 477 \text{ Å}^3 . \text{molécule}^{-1}$; $l = 18 \text{ Å} . \text{molécule}^{-1}$. Avec ces données,

le paramètre d'empilement $[V/(a.l)]$ est de 0,8 valeur qui correspond à la formation de phases lamellaires (voir tableau I).

Coefficient d'étalement

Pour une concentration en carboxybétaine fluorée supérieure à la CMC (1 g.L⁻¹), nous calculons ici à titre d'exemple, le coefficient d'étalement (CE) dans le cas où l'hydrocarbure à éteindre est le cyclohexane. Les données utilisées pour ce calcul ainsi que la valeur CE obtenue sont représentées dans le tableau III.

Tableau III - Calcul de CE pour une solution aqueuse (1 g.L⁻¹) de carboxybétaine fluorée en contact avec du cyclohexane. Tensions superficielles et interfaciales déterminées à $\pm 0,2$ mN.m⁻¹.

γ_s (cyclohexane)	25,3 mN.m ⁻¹
γ_{hc} (cyclohexane/solution aqueuse)	6 mN.m ⁻¹
γ_1 (1 g.L ⁻¹ carboxybétaine fluorée)	15,8 mN.m ⁻¹
CE = $\gamma_s - (\gamma_{hc} + \gamma_1)$	+ 3,5

Notons que, la tension interfaciale entre la solution aqueuse de carboxybétaine fluorée et le cyclohexane est mesurée à l'aide du même dispositif expérimental que celui utilisé pour les mesures de tension superficielle, si ce n'est que cette fois la barre horizontale de l'étrier est placée à l'interface solution aqueuse/cyclohexane et non plus solution aqueuse/air.

Le coefficient d'étalement obtenu est de + 3,5. La solution à 1 g.L⁻¹ de carboxybétaine fluorée peut donc former un film aqueux à la surface du cyclohexane. Par contre, le même calcul de coefficient d'étalement effectué avec une solution aqueuse à base d'un tensioactif hydrocarboné qui aurait une tension superficielle de l'ordre de 30 mN.m⁻¹ donne un coefficient d'étalement négatif et ceci quelle que soit la valeur de la tension interfaciale solution aqueuse/cyclohexane.

Cet exemple montre clairement le rôle clé du tensioactif fluoré dans le phénomène d'étalement du film d'eau à la surface du solvant en feu. Pour les hydrocarbures ayant une tension superficielle encore plus faible (c.-à-d. heptane : $\gamma_s = 20,3$ mN.m⁻¹ ; hexane :

$\gamma_s = 17,9 \text{ mN.m}^{-1}$), seul, un mélange tensioactif(s) fluoré(s)/tensioactif(s) hydrocarboné(s) permet l'obtention d'un tel film aqueux. En effet, les tensioactifs hydrocarbonés permettent d'abaisser fortement la tension interfaciale entre la solution moussante et l'hydrocarbure.

Agrégats formés en solution aqueuse par la carboxybétaïne fluorée

Diagramme de phases

Le diagramme de phases de la carboxybétaïne fluorée en solution aqueuse a été dressé en fonction de la température et de la concentration. Pour chaque concentration, la caractérisation des phases et la détermination des températures de transition de phases sont effectuées en capillaire scellé au microscope entre polariseurs croisés. Le capillaire est chauffé à l'aide d'une platine Mettler. Pour faciliter la caractérisation des phases, un recuit préalable des solutions à $74 \text{ }^\circ\text{C}$ a été effectué dans tous les cas.

Le diagramme de phases obtenu est représenté sur la figure 7. Pour des températures inférieures à $45 \text{ }^\circ\text{C}$, une phase lamellaire (notée L_α) est obtenue. Cette organisation en phase lamellaire subsiste à des concentrations relativement faibles (de l'ordre de 50 g.L^{-1}). Ce résultat est une des caractéristiques des tensioactifs fluorés car, à notre connaissance, aucun des tensioactifs hydrocarbonés monocaténières classiques utilisé seul ne donne de phase lamellaire à d'aussi faibles concentrations.

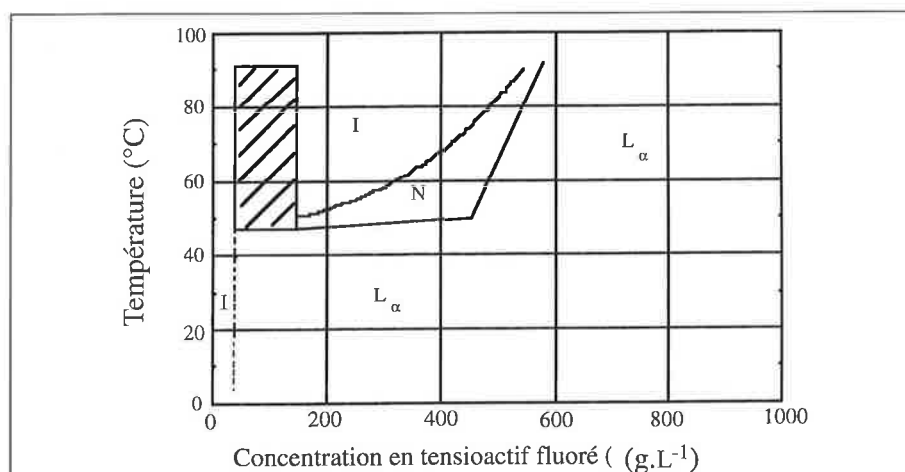


Figure 7 - Diagramme de phase de la carboxybétaïne fluorée en solution aqueuse. I : phase isotrope ; N : phase nématique ; L_α : phase lamellaire.

A température ambiante et pour une concentration de 30 g.L^{-1} , la microscopie optique par contraste interférentiel, type Nomarski, a permis de caractériser des objets pouvant être des vésicules. Cette observation est confirmée par les mesures de diffusion quasi élastique de la lumière qui montrent l'existence d'objets polydispersés dont la taille est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Des mesures complémentaires de microscopie électronique après cryofracture devraient pouvoir confirmer la présence de ces vésicules, ce que nous n'avons pas fait.

Sur la figure 7, la zone hachurée correspond à une zone diphasique. Pour l'utilisation de ce tensioactif dans un émulseur, l'existence de cette zone ne pose pas de problèmes particuliers car, en présence des autres composants (tensioactifs hydrocarbonés, solvants organiques), ce déphasage n'apparaît plus.

La phase nématique représentée sur la figure 7 est une phase isotrope dans laquelle on retrouve des fragments de phase lamellaire.

Pour des températures encore supérieures à celles où apparaît la phase nématique, nous observons enfin une phase isotrope où le tensioactif est organisé sous forme de micelles.

Pour des concentrations comprises entre 50 g.L^{-1} et 450 g.L^{-1} , la transition entre la phase L_α et la phase nématique est obtenue vers $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette température de transition relativement élevée illustre la grande stabilité de la phase lamellaire formée par la carboxybétaïne fluorée utilisée dans cette étude.

Mesures de paramètre d'ordre dans le diagramme de phases

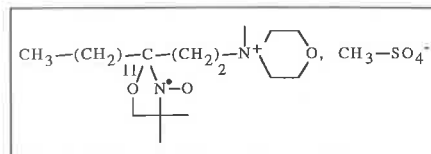


Figure 8 - Formule développée du tensioactif marqué d'un radical nitroxyde.

Les mesures effectuées sont des mesures locales de résonance paramagnétique électronique (RPE), obtenues en incorporant, à la solution aqueuse de carboxybétaïne fluorée, un tensioactif dont la chaîne est marquée d'un radical nitroxyde paramagnétique (figure 8).

Ces mesures ont été effectuées sur l'appareillage RPE du Collège de France (Varian E9-EPR spectrometer). Le spectre observé dépend de l'amplitude et de la fréquence des mouvements de la chaîne hydrocarbonée. On mesure habituellement un « paramètre d'ordre » S ($S = 0$ pour un système totalement liquide, $S = 1$ pour un système organisé rigide). Dans une phase lamellaire ou nématique, les molécules de tensioactifs s'alignent dans une direction préférentielle spécifiée par un vecteur unitaire \hat{n} . On caractérise l'ordre dans la solution de tensioactif par le taux d'alignement des molécules le long de \hat{n} . Si θ est l'angle entre \hat{n} et l'axe moléculaire, le paramètre d'ordre S est défini par :

$$S = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle \quad (4)$$

La figure 9 représente la variation du paramètre d'ordre en fonction de la température pour deux solutions aqueuses de carboxybétaïne fluorée (200 et 400 g.L^{-1}). Les résultats obtenus sont comparés aux mesures effectuées pour deux solutions d'un alcool éthoxylé (5 motifs oxyéthylène et 12 carbones perhydrogénés ; noté 5OE12C) ; une solution contient 730 g.L^{-1} de ce tensioactif (solution lamellaire) et la seconde 200 g.L^{-1} (solution micellaire).

Les résultats présentés sur la figure 9 montrent que de façon systématique, à même température, les paramètres d'ordre sont plus élevés pour le système fluoré, bien qu'il soit plus dilué. Ceci s'explique par la plus grande rigidité de la chaîne fluorée. Le comportement

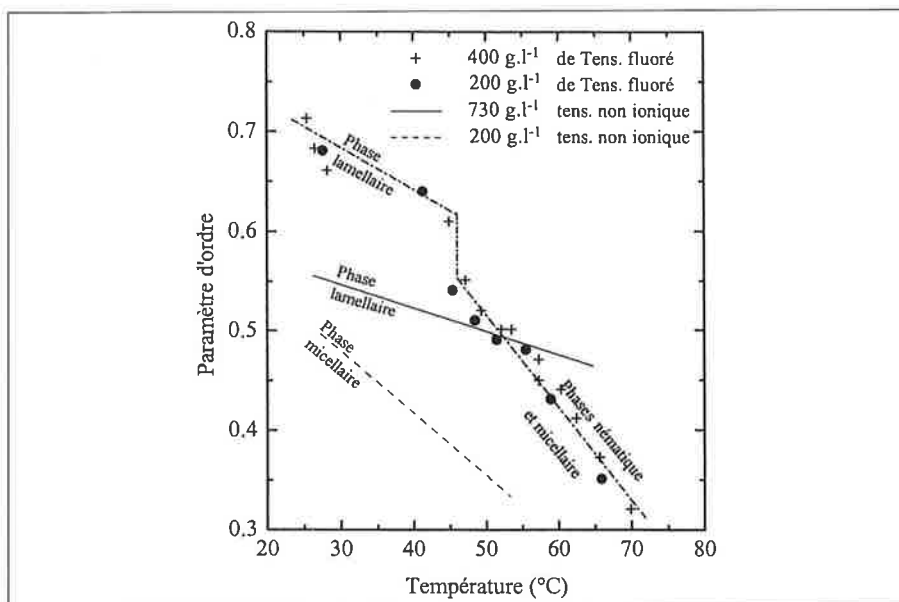


Figure 9 - Variation du paramètre d'ordre dans une solution aqueuse de tensioactif fluoré (carboxybétaine fluorée) et hydrogéné (SOE12C) en fonction de la température (mesures RPE).

d'ensemble des deux systèmes, est néanmoins similaire :

- les deux courbes correspondant aux phases lamellaires pour le tensioactif fluoré ($T^{\circ} < 45^{\circ}C$) et pour le tensioactif non ionique sont approximativement parallèles ;
- la courbe correspondant à la phase micellaire pour le tensioactif non ionique est quasiment parallèle à celle correspondant aux phases nématique puis micellaire pour le tensioactif fluoré ($T^{\circ} > 45^{\circ}C$).

Conclusions sur les agrégats formés par la carboxybétaine fluorée

Dans les deux paragraphes précédents, « diagramme de phases » et « mesures de paramètres d'ordre dans

le diagramme de phases », nous venons de montrer que la carboxybétaine fluorée étudiée forme des phases lamellaires dans certaines conditions de température et de concentration. Ce résultat est en bonne adéquation avec la valeur du paramètre d'empilement $[V/(a.l) = 0,8]$ déterminée au paragraphe précédent. En effet, Israelachvili *et al.* [2] indiquent qu'avec un paramètre de l'ordre de 1, un tensioactif a tendance à s'organiser sous forme de lamelles (cf. tableau I).

Le fait que ce tensioactif puisse former des lamelles est favorable à son utilisation dans les mousses. En effet, les tensioactifs sont organisés dans les membranes d'une mousse comme dans une phase lamellaire. Cette similitude est représentée sur la figure 10.

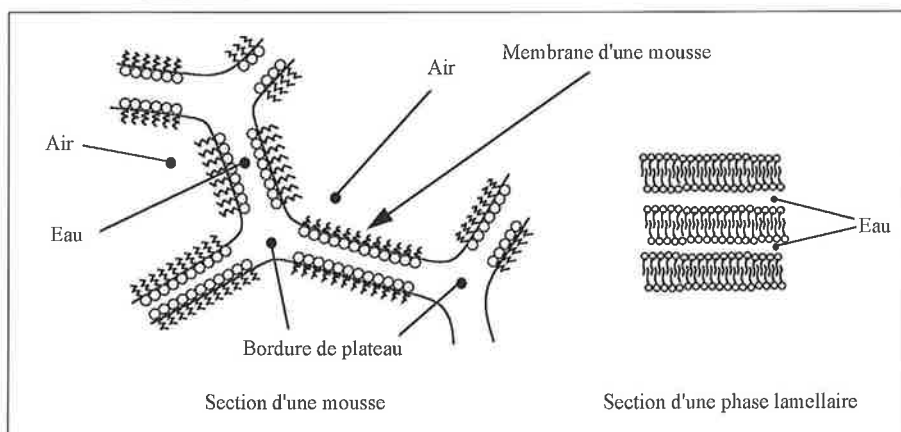


Figure 10 - Représentation schématique de l'organisation des molécules de tensioactifs à l'interface eau/air des membranes d'une mousse et dans une phase lamellaire.

Perméabilité d'une goutte de solution à la vapeur d'hydrocarbure

Comme nous l'avons vu dans la première partie de cet article, l'une des fonctions d'une mousse extinctrice est de stopper les vapeurs de solvant après extinction. La perméabilité d'une goutte constituée d'une solution aqueuse de carboxybétaine fluorée a été étudiée et comparée à celle d'une goutte constituée d'une solution de tensioactif hydrocarboné.

Une goutte de solution de tensioactif est déposée à l'intérieur d'un tube de PVDF (diamètre intérieur : 1,6 mm) dont l'une des extrémités est connectée à un réservoir contenant de l'heptane. D'un côté, la goutte est exposée aux vapeurs d'hydrocarbure et, de l'autre, on mesure la quantité de vapeur qui a traversé la goutte en dosant l'heptane de l'air par chromatographie en phase gazeuse.

Le dispositif expérimental qui permet de réaliser deux expériences simultanément est schématisé sur la figure 11, il est inspiré de celui développé par Cohen-Addad *et al.* [19]. On utilise une vanne de distribution quatre voies, en PVDF, disposée en « T ». Deux tubes en PVDF sont placés en sortie des deux voies horizontales de la vanne. Dans la direction verticale, on place le réservoir d'heptane. Il est immergé dans un bain thermostaté (25 °C). Les gouttes sont déposées à l'extrémité de chaque tube et éloignées de 25 mm de l'ouverture en aspirant lentement à l'aide d'une seringue reliée à la voie verticale de la vanne. La concentration en heptane dans l'air, C (cf. figure 11), est déterminée en prélevant un échantillon de celui-ci et en l'injectant dans un chromatographe gaz (Shimadzu C-R.3A, injecteur SPLIT, détecteur FID, colonne capillaire HP1 5m x 0,53 mm, épaisseur de film 2,65 µm).

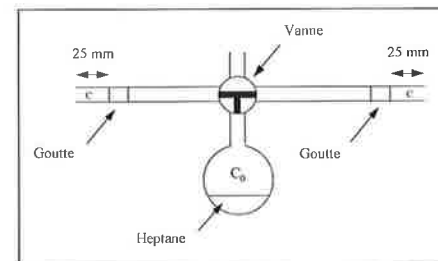


Figure 11 - Dispositif expérimental pour mesure d'étanchéité d'une solution de tensioactif. C : concentration en heptane dans l'air après la goutte. C₀ : concentration en heptane imposée par la pression de vapeur saturante de l'heptane.

Tableau IV - Valeur du rapport C/C_0 à 50 min après le début de l'expérience. SDS : CMC à 25 °C [16] est de $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 2,4 \text{ g.L}^{-1}$.

	Concentration	C/C_0
Eau pure		$< 5 \cdot 10^{-6}$
Solution aqueuse carboxybétaïne fluorée	1 g.L ⁻¹ (20 x CMC)	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Solution aqueuse SDS	8 g.L ⁻¹ (3,3 x CMC)	$2 \cdot 10^{-4}$

Afin de comparer la perméabilité aux vapeurs d'heptane de différentes solutions, nous considérons la valeur du rapport C/C_0 , 50 min après le début de l'expérience. Le *tableau IV* représente les résultats obtenus avec l'eau pure, une solution de carboxybétaïne fluorée et une solution de tensioactif hydrocarboné.

Les mesures réalisées avec ce dispositif montrent qu'une solution à 1 g/L de carboxybétaïne fluorée a une perméabilité à l'heptane extrêmement réduite. La valeur obtenue est du même ordre que celle de l'eau pure. Par contre, une solution aqueuse de tensioactif hydrocarboné est beaucoup plus perméable à l'heptane. Cohen-Addad *et al.* [19] ont montré que le transport d'heptane à travers les solutions de tensioactif hydrocarboné est due à la présence de micelles. Ce transport n'a pas lieu dans le cas d'une solution micellaire de carboxybétaïne fluorée du fait de l'oléophobie des chaînes fluorées.

En conclusion, ces résultats montrent que l'addition de tensioactif fluoré dans une formulation de mousse extinctrice n'augmente pas la perméabilité aux vapeurs d'heptane.

Conclusions

Les mousses extinctrices de hautes performances à base de tensioactifs fluorés sont utilisées pour combattre les feux de combustibles liquides. Elles agissent en s'étalant à la surface du solvant en flammes, le foyer est alors privé d'oxygène. Après extinction, elles doivent être le plus étanche possible aux vapeurs de solvants afin de minimiser les risques de réinflammation.

Dans la première partie de cet article, nous avons donné les règles de base pour la formulation de ce type particulier de mousses. Des tensioactifs

hydrocarbonés, plusieurs cosolvants ainsi que du polysaccharide, sont associés aux tensioactifs fluorés.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement en solution aqueuse d'une carboxybétaïne fluorée.

Celle-ci abaisse très fortement la tension superficielle de l'eau. Ainsi, une mousse à base de ce tensioactif s'étale parfaitement à la surface d'un hydrocarbure tel que le cyclohexane.

L'étude du diagramme de phases, montre que cette carboxybétaïne fluorée forme des phases lamellaires sur une large gamme de concentration et de température. Le paramètre d'ordre dans cette phase lamellaire est particulièrement élevé (mesures par résonance paramagnétique électronique). Le fait que ce tensioactif s'organise en lamelles est en adéquation avec le paramètre d'empilement $[V/(a.l)]$ calculé grâce à des mesures de tension superficielle. Nous pensons que la capacité qu'a ce tensioactif à former ce type de phases est très favorable à son utilisation dans les mousses.

Nous avons mesuré la perméabilité aux vapeurs d'heptane d'une solution aqueuse de ce tensioactif fluoré. Les résultats montrent que, contrairement au cas d'un tensioactif hydrocarboné, la présence du tensioactif fluoré dans la solution aqueuse n'augmente pas la perméabilité de celle-ci aux vapeurs d'heptane.

L'ensemble de ces résultats :

- faible tension superficielle en solution aqueuse,
 - formation de lamelles avec paramètre d'ordre élevé,
 - et non-augmentation de la perméabilité de l'eau aux vapeurs d'heptane,
- permet de justifier l'utilisation de la carboxybétaïne fluorée dans la formulation des mousses extinctrices.

Remerciements

Les auteurs ont rassemblé dans cet article un certain nombre de résultats qui doivent beaucoup aux personnes suivantes : Mme Barthelemy, M. Allain, M. Razet, M. Di Megglio, Mlle Aubert-Lafayette, Mlle Cohen-Addad. Que toutes ces personnes soient remerciées.

Références

- [1] Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1992.
- [2] Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1976, 72, p. 1525.
- [3] Fennel Evans D., Wennerstrom H., *The Colloidal Domain*, Advances in interfacial engineering Series, VCH Publ., États-Unis, 1994.
- [4] D.J. Mitchell, B.W. Niham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1981, 77, p. 609.
- [5] Everett D.H., *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, 1989.
- [6] *Surfactants Europa*, 3rd Edition, Royal Society of Chemistry, London, 1996.
- [7] Ash M., Ash I., *Handbook of Industrial Surfactants*, Gower, 1993.
- [8] Weast R.C., Astle M.J., Beyer W.H., *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 1985.
- [9] Kissa E., *Fluorinated Surfactants Synthesis-Properties-Applications*, Ed. Marcel Dekker, 1994.
- [10] Ravey J.C., Gherbi A., Stebe M.J., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1988, 76, p. 234.
- [11] Mukerjee P., Mysel K.J., *Pap. Symp., ACS Symp.*, Ser. 9, 1975, p. 239.
- [12] Hildebrand J.H., Praunitz J.M., Scott R.L., *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970, p. 204.
- [13] Borghi R., Destriau M., De Soete G., *La combustion et les flammes*, Technip, 1995.
- [14] March J., *Advanced in Organic Chemistry*, Ed. John Wiley, 1985.
- [15] Garcia G., *Speciality Chemicals*, vol. 14, 1994.
- [16] Jönson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons, 1998.
- [17] Elworthy P.H., Misels K.J., *J. Colloid and Interface Sc.*, 1966, 21, p. 339.
- [18] Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers*, Elsevier, New York, 1990.
- [19] Cohen-Addad S., Quéré D., *NATO ASI Ser.*, Ser. B, 323 (Soft Order in Physical Systems), 1994, 8, p. 195.

Les matériaux d'électrodes pour batteries au lithium

Où en est-on ? Où va-t-on ?

Dominique Guyomard* directeur de recherche CNRS

Summary : *Electrode materials for lithium batteries : present and future*

This paper gives an overview of present developments and new trends in the field of electrode materials for room temperature rechargeable lithium batteries. Present research activity on negative and positive electrode materials for Li-ion batteries, on positive electrode materials for Li-metal batteries and prospective research on new compounds with original electrochemical properties are summarized.

Mots clés : *Batteries au lithium, anodes, cathodes, composés d'insertion, oxydes d'éléments de transition*

Key-words : *Lithium batteries, anodes, cathodes, insertion compounds, transition metal oxides.*

Le formidable développement des équipements électroniques portables (téléphones mobiles, micro-ordinateurs, caméras vidéo, jeux électroniques, etc.) au cours de la dernière décennie a suscité une très forte demande en nouveaux systèmes électrochimiques rechargeables (batteries) à haute densité d'énergie. Parmi les batteries rechargeables, les plus répandues (plomb acide, nickel-cadmium, nickel-hydrure métallique, lithium), les batteries au lithium offrent les plus grandes énergies massiques et volumiques [1], supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des systèmes nickel-hydrure métallique. Les batteries au lithium ont fait l'objet d'une intense activité de recherche ces dernières années - à la fois fondamentale et industrielle - qui s'est traduite par la commercialisation en 1991, par Sony, de la première batterie aux ions lithium pour équiper ses téléphones portables. Par ailleurs, les batteries lithium-polymère sont actuellement en développement industriel pour la traction électrique en Amérique du Nord (3M - Hydro-Québec) et en France (EDF - Bolloré Technologies). Ces succès ont dynamisé la recherche fondamentale et appliquée au niveau des différents constituants de la batterie : électrodes (matériaux actifs et inactifs) et électrolyte (solvants, sels, séparateurs, polymères, plastifiants).

Cet article se propose de faire le point sur les récents développements et les perspectives dans le domaine des matériaux d'électrodes pour batteries au lithium. C'est une suite à l'article « matériaux d'électrodes pour accumulateurs électrochimiques plus performants » publié dans le numéro spécial CNRS/SFC de *L'Actualité Chimique* de

mars 1998 [2]. Cette revue est illustrée par des exemples généraux pris dans la littérature et des exemples plus précis concernant l'activité récente de l'IMN. Des revues plus complètes sur les matériaux d'électrodes peuvent être trouvées dans [3-7]. Le présent document s'articule de la manière suivante :

- la première partie concerne des rappels, d'abord sur le principe des deux types de batteries au lithium, puis sur les caractéristiques intrinsèques demandées aux matériaux d'électrodes de telles batteries,
- la seconde traite des développements actuels sur les matériaux d'électrodes négative et positive de batteries aux ions lithium et sur les matériaux d'électrode positive de batteries au lithium métal,
- la troisième partie s'intéresse à des développements récents sur des matériaux présentant un principe de fonctionnement nouveau ou original,
- les perspectives de développements futurs font l'objet de la dernière partie.

Quelques caractéristiques des batteries au lithium et des matériaux d'électrodes

Les deux types de batteries au lithium

Il existe deux types de batteries au lithium, schématisés sur la *figure 1*. Les systèmes basés sur une électrode négative en lithium métallique sont appelés batteries « au lithium métal ». Ceux basés sur une électrode négative à insertion de lithium sont appelés batteries « aux ions lithium » car il n'y a pas de lithium métallique dans la batterie. Les deux types de batteries utilisent une électrode positive à insertion de

* Institut des Matériaux de Nantes, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3.
Tél. : 02.40.37.39.39. Fax : 02.40.37.39.95.
E-mail : Dominique.Guyomard@cnsr-imn.fr

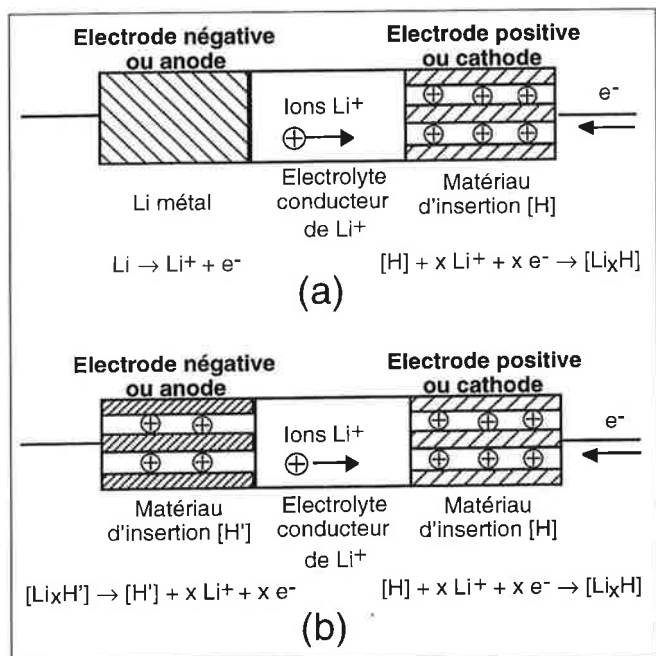


Figure 1 - Principe des deux types de batteries au lithium : (a) au lithium métal et (b) aux ions lithium. Cas d'une décharge.

lithium et un électrolyte conducteur d'ions Li^+ , qui peut être liquide ou solide (polymère « sec », polymère gélifié ou composé inorganique vitreux).

Le type de matériau d'électrode positive utilisable dépend de la largeur de la fenêtre de potentiel de l'électrolyte du côté des potentiels oxydants. Actuellement, on ne peut pas dépasser 3,9 V en milieu polymère sec et 4,8 V en milieu liquide ou gel (voir figure 2). Il existe donc 3 grandes catégories de matériaux d'électrodes : les négatives, les positives fonctionnant à 4 V et les positives fonctionnant à 3 V.

Le domaine de température d'utilisation dépend de la stabilité et de la conductivité de l'électrolyte. Il se situe typiquement autour de la température ambiante sauf pour les polymères secs qui n'ont une conductivité suffisante qu'au-dessus de 60 °C (tableau I).

Le type d'applications est indiqué dans le tableau I pour les principales combinaisons possibles. Les batteries aux ions lithium à électrolyte liquide sont maintenant largement commercialisées, alors que les autres types de systèmes

Tableau I - Différents types de batteries au lithium, domaine de température d'utilisation et domaine d'application.

Technologie	Électrolyte	Domaine de température	Application
Li métal	Vitreux	-20 - 60°C	Micro-électronique
	Polymère gélifié	-20 - 60°C	Électronique portable
	Polymère sec	60 - 120°C	Véhicule électrique
Aux ions lithium	Vitreux	-20 - 60°C	Micro-électronique
	Liquide	-20 - 60°C	Électronique portable. Véhicule électrique
	Polymère gélifié	-20 - 60°C	Électronique portable. Véhicule électrique

sont en développement industriel. Le développement de la technologie au lithium métal a été retardé du fait des problèmes de sécurité posés par la haute réactivité de l'interface Li/électrolyte liquide.

Relations entre performances de la batterie et caractéristiques intrinsèques des matériaux d'électrode

On demande d'abord à une batterie d'être bon marché, non toxique et sans danger, ce qui doit être vérifié pour chacun de ses constituants.

Au niveau des performances, la batterie doit fournir une énergie massique et volumique importante, une puissance disponible suffisante et fonctionner longtemps avec une faible autodécharge et une longue durée de vie en cyclage.

L'énergie de la batterie dépend de la capacité (Q) et du potentiel moyen (E_m) de chaque matériau d'électrode (positive et négative) par la relation :

$$W_{\text{batt}} = (1/Q^+ + 1/Q^-)^{-1} (E_m^+ - E_m^-) \quad (1)$$

La capacité des matériaux dépend de la quantité d'électrons Δx stockée par groupement formulaire et de leur masse molaire M (loi de Faraday) :

$$Q_m^+ (\text{mAh/g}) = 26806 \Delta x^+ / M^+ (\text{g}) \quad (2)$$

Le potentiel moyen, lié au potentiel chimique du lithium dans la structure, contient une contribution ionique, liée à l'énergie de site de l'ion Li^+ , et une contribution électronique, liée au niveau de Fermi. Pour les oxydes d'éléments de transition, le niveau de Fermi est fixé par la position des orbitales d de l'élément de transition. On s'attend donc à ce que le potentiel moyen augmente quand on passe des éléments $5d$ aux $4d$, et aux $3d$, et quand on se déplace vers la droite de la classification périodique pour une série donnée. On connaît maintenant des matériaux ayant un potentiel moyen dans la gamme 0,1 V à 5 V (par rapport à Li^+/Li ; tous les potentiels sont donnés par rapport à cette référence aussi notée Li). Les matériaux actuellement les plus étudiés sont représentés par leur domaine de potentiel de fonctionnement sur la figure 2.

La puissance dépend de la cinétique de la réaction d'insertion, donc de la conductivité électronique du matériau et de la mobilité de Li^+ dans la structure (vitesse de diffusion ionique ou de déplacement du front de biphasage, suivant le type, monophasé ou biphasé, de la réaction). D'autres paramètres extrinsèques, tels que la taille des grains et le taux de noir de carbone de l'électrode composite, interviennent également.

Enfin, la longévité de la batterie dépend de la stabilité des interfaces électrode/électrolyte, la cyclabilité étant liée au degré de réversibilité de la réaction d'insertion.

Les développements actuels

La sélection des matériaux d'électrode pour tel ou tel type de batteries est en fait basée sur un compromis entre les différentes propriétés intrinsèques de ces composés. Il n'existe pas de matériau idéal et il reste encore beaucoup à faire pour l'amélioration du comportement électrochimique des matériaux d'électrodes. Ces améliorations peuvent intervenir à

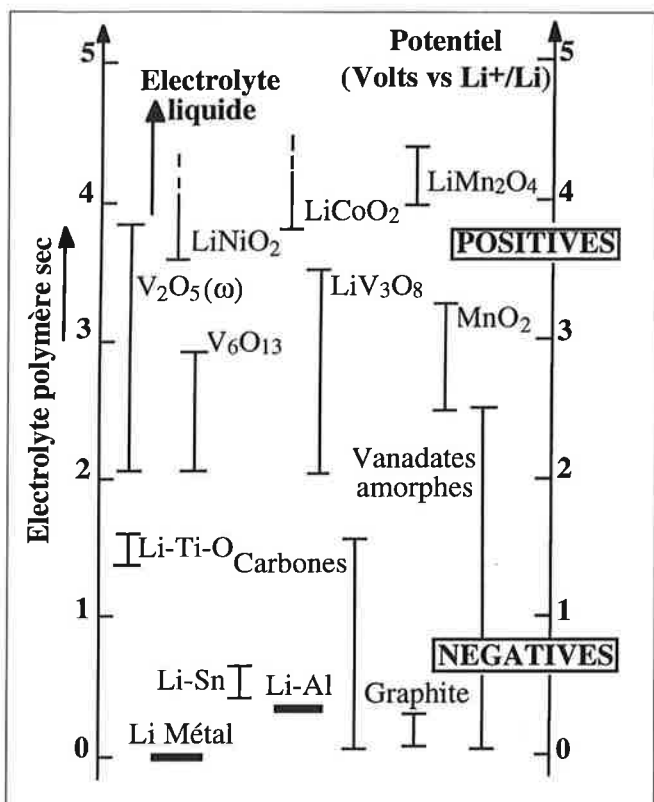


Figure 2 - Domaine de potentiel de fonctionnement des matériaux d'électrodes les plus étudiés et domaines de stabilité des électrolytiques classiques.

différents niveaux : recherche technologique (mise en forme des matériaux, optimisation des différents constituants de la batterie...), recherche appliquée (modification de matériaux connus : substitutions, traitements thermiques...) et recherche fondamentale (recherche de nouveaux matériaux, de nouvelles structures, de nouveaux principes de stockage de l'énergie...).

Les matériaux d'électrode négative des batteries aux ions lithium

Les matériaux d'électrode négative des batteries aux ions Li fonctionnent à bas potentiel (voir figure 2). Ce sont essentiellement les alliages avec le lithium, les composés d'insertion du carbone, les oxydes mixtes de vanadium amorphes, les oxydes mixtes à base d'étain et les oxydes mixtes à base de titane.

Les alliages avec le lithium

Les composés donnant un alliage avec le lithium par réaction électrochimique à température ambiante (Si, As, Al, Sn, Sb, Pb, etc.) ont été très étudiés [8, 9]. Les capacités massiques et volumiques obtenues sont extrêmement intéressantes (300 à 2 000 mAh/g et 1 500 à 2 200 mAh/mL), de même que les potentiels de fonctionnement (0,15 à 0,9 V). Cependant, le comportement en cyclage de ces composés est médiocre dans le cas de profondeurs de décharge importantes, ce qui exclut actuellement leur utilisation pour l'application.

Les composés carbonés

Les composés carbonés ont fait l'objet du plus grand nombre d'études de ces dernières années (voir par exemple [10]). Très schématiquement, les composés les plus performants sont le graphite, les carbones hydrogénés et les carbones durs (non graphitisables). Les carbones hydrogénés et durs présentent une capacité irréversible très importante lors du premier cycle insertion-désinsertion, ce qui est défavorable ; cependant, ils insèrent réversiblement beaucoup plus de Li que la composition maximale LiC_6 du graphite, ce qui est un avantage. Leur capacité réversible est donnée en fonction de la température de synthèse sur la figure 3 [11] et leur comportement électrochimique type est indiqué sur la figure 4 [11]. Le phénomène de stockage de l'énergie diffère suivant le type de carbone [11] : insertion réversible de Li dans le cas du graphite, adsorption de Li au voisinage des atomes H dans les carbones hydrogénés et adsorption de Li dans les nanopores des carbones durs.

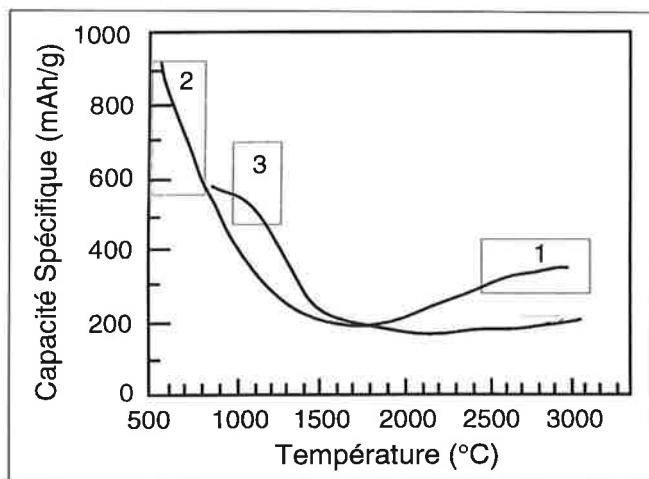


Figure 3 - Capacité réversible (2^e cycle) en fonction de la température de traitement thermique [11] pour : 1 : le graphite, 2 : les carbones hydrogénés et 3 : les carbones durs.

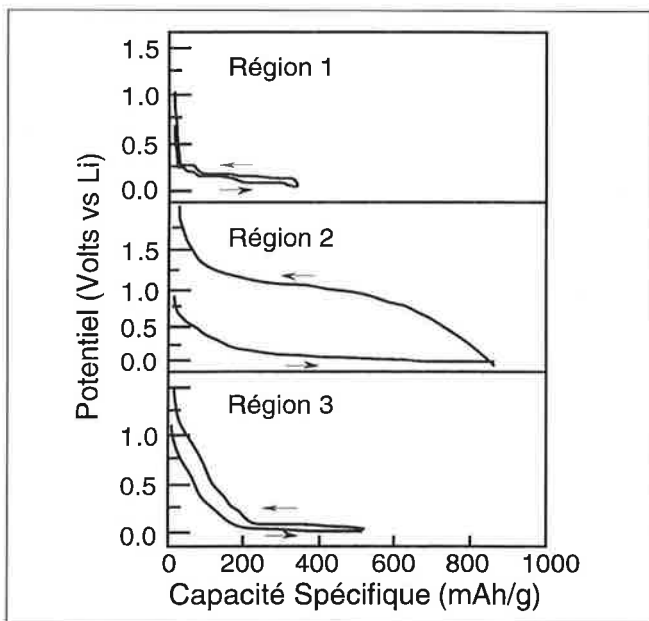


Figure 4 - Comportement potentiel-capacité type (2^e cycle) [11] pour : 1 : le graphite, 2 : les carbones hydrogénés et 3 : les carbones durs.

Les oxydes mixtes de vanadium amorphes

De nombreux oxydes mixtes de vanadium amorphes présentent des propriétés intéressantes pour l'application électrode négative. Les composés amorphes Li_xMVO_4 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Zn}$) [12] et $\text{M}'\text{V}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($M' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $0 < \delta < 1$) [13] présentent des capacités réversibles initiales supérieures à 800 mAh/g ou 3 500 mAh/mL (plus de 3 Li par élément de transition) à des potentiels moyens de l'ordre de 1 V (voir figure 5). La capacité réversible décroît au cours des premières dizaines de cycles, puis augmente pour se stabiliser, après environ 100 cycles, à des valeurs comprises entre 400 et 800 mAh/g selon les matériaux [12, 13].

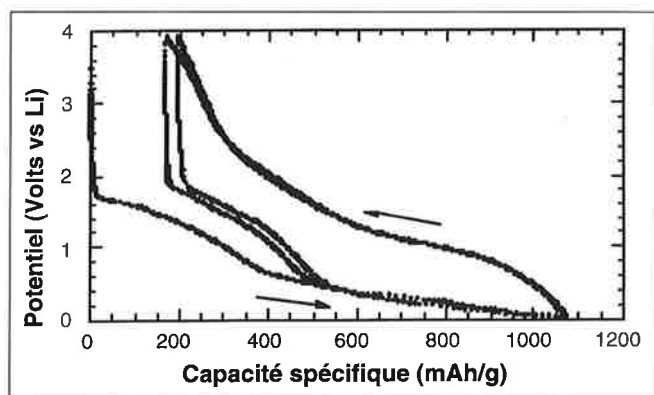


Figure 5 - Comportement potentiel-capacité type obtenu pour les oxydes mixtes de vanadium amorphes au cours des premiers cycles de décharge (cas du composé $\text{MnV}_2\text{O}_{6,96}$ à C/15).

L'étude des composés $\text{Li}_x\text{MnV}_2\text{O}_{6,96}$ par spectroscopies d'absorption X et de perte d'énergie des électrons transmis (EELS) [13] indique que le degré d'oxydation du vanadium passe réversiblement de +5 à +3 alors que son environnement, pyramidal à base carrée dans le composé de départ $\text{MnV}_2\text{O}_{6,96}$, devient octaédrique au cours de la décharge, puis tétraédrique au terme de la première charge. La réduction du manganèse au cours de la première décharge est en partie irréversible ; son degré d'oxydation passe de +4 à +2, alors que au cours des cycles suivants, il varie réversiblement entre +2 et +2,6. Son environnement reste octaédrique. La détermination d'un coefficient α permettant d'apprécier l'évolution du transfert électronique du lithium vers la matrice hôte met en évidence une nette diminution de ce transfert lorsque la teneur en lithium augmente. L'ensemble des résultats indique un mécanisme de stockage de l'énergie différent d'une réaction classique d'insertion du lithium [14].

Les oxydes mixtes à base d'étain

L'annonce en 1996, par la société japonaise Fuji Photo Film Co., du développement et de la production de nouvelles batteries aux ions lithium plus performantes et moins dangereuses, utilisant un oxyde d'étain comme électrode négative, a suscité un intérêt considérable pour de nouveaux oxydes à base d'étain (SnO , SnO_2 , SnSiO_3 , Li_2SnO_3 , etc.). Ces composés délivrent des capacités réversibles de l'ordre de 500-600 mAh/g à un potentiel moyen de l'ordre de 0,5 V (figure 6) [15].

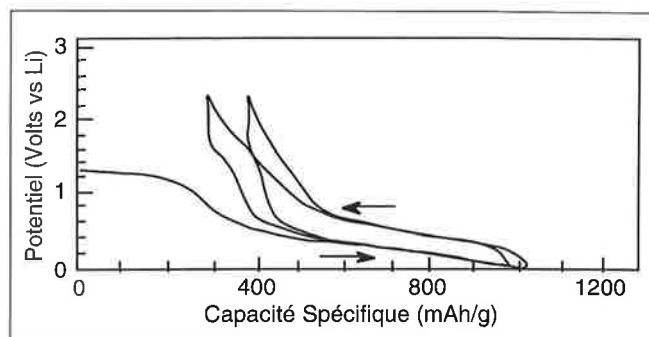


Figure 6 - Comportement potentiel-capacité obtenu pour le composé SnSiO_3 .

Schématiquement, la réaction de stockage de l'énergie dans ces matériaux fait intervenir 2 étapes : la réduction de l'étain à l'état métallique puis la formation d'un alliage entre le lithium et l'étain. Des résultats récents d'EXAFS et de RMN montrent que le mécanisme est en réalité plus complexe [16]. Seule la seconde étape est réversible, mais elle présente une cyclabilité médiocre. Si on part de l'étain métallique, l'alliage ne cycle pas du tout : la matrice oxygénée entourant les particules de Sn métallique a réellement une influence particulière sur la cyclabilité en empêchant l'agrégation de ces particules.

Les oxydes mixtes à base de titane

De nombreux oxydes mixtes à base de titane (ex : différentes formes de TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) insèrent réversiblement le lithium à des potentiels de l'ordre de 1,5 V. Compte tenu de ce potentiel très élevé pour une électrode négative, les batteries aux ions lithium construites avec ces composés délivrent des potentiels plus bas.

Les matériaux d'électrode positive des batteries aux ions lithium

De très nombreuses études portent actuellement sur LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiMnO_2 et LiFeO_2 , matériaux fonctionnant à des potentiels élevés de l'ordre de 4 V compatible avec un électrolyte liquide (figure 2). Les progrès recherchés visent principalement à diminuer le coût du matériau et à améliorer les performances (augmenter la capacité et diminuer l'autodécharge).

Les composés à structure en couches LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)

Le matériau standard pour cette application est LiCoO_2 . Il cycle réversiblement 0,5 Li/Co (140 mAh/g à un potentiel moyen de 3,9 V ; plus de 1 200 cycles), voir figure 7. C'est un matériau cher en raison du prix du cobalt.

Comparé à LiCoO_2 , LiNiO_2 est plus difficile à synthétiser, moins cher et aussi performant (son potentiel moyen est plus bas : 3,7 V, voir figure 7). Le composé $\text{Li}_{0,5}\text{NiO}_2$ obtenu en charge, présente une décomposition exothermique à 200 °C, qui pourrait nuire à la sécurité de la batterie [17]. Pour cette raison, les études récentes se focalisent plutôt sur les composés substitués $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$.

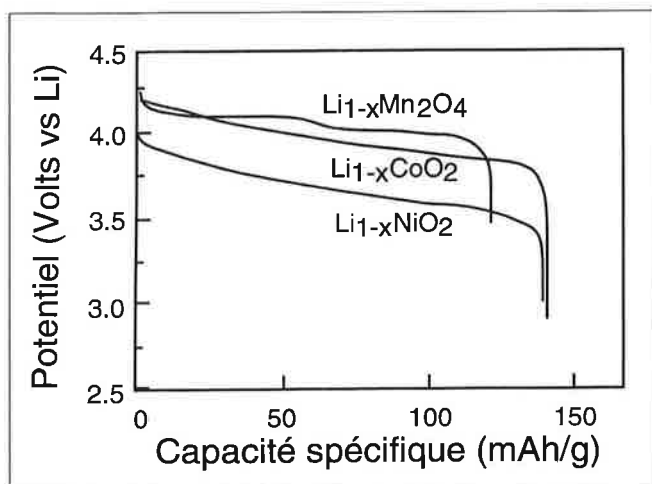


Figure 7 - Comparaison du comportement potentiel-capacité de LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMn_2O_4 lors de la première décharge suivant une charge initiale.

Les composés à structure spinelle, dérivés de LiMn_2O_4

Le spinelle LiMn_2O_4 présente un potentiel moyen plus élevé (4,1 V) que LiCoO_2 et LiNiO_2 et une capacité plus faible (120 mAh/g), voir figure 7. Il est bon marché et non toxique. Il est très difficile à préparer avec un comportement électrochimique optimisé. Il souffre d'une perte plus rapide de capacité en cyclage que les composés en couches LiMO_2 et d'une autodécharge plus importante, surtout aux températures de fonctionnement élevées (50-60 °C) [18].

Les problèmes de cyclabilité et d'autodécharge sont liés à une dissolution partielle du manganèse [18]. Plusieurs groupes ont maintenant montré que la substitution partielle de Mn par un cation monovalent (Li^+ , conduisant aux formulations $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4\pm\delta}$ avec $y = 0,05-0,1$ et $\delta \approx 0$), bivalent ou trivalent conduisent à un comportement électrochimique acceptable. Des systèmes utilisant des composés LiMn_2O_4 ainsi modifiés sont actuellement commercialisés par Moli Energy (Canada) et en développement industriel dans de nombreuses sociétés.

LiMnO_2

LiMnO_2 orthorhombique, facile à préparer, se transforme en spinelle lors des premiers cycles charge-décharge (figure 8). L'existence de 2 plateaux de potentiels, 4 V et 3 V, sur la courbe de décharge est un inconvénient pour l'application. De plus, le plateau à 3 V diminue beaucoup le potentiel moyen de la batterie. La capacité réversible initiale élevée (1 Li/Mn théorique, 0,65 Li/Mn expérimentale, soit près de 200 mAh/g) est un avantage. La cyclabilité est meilleure que celle obtenue avec un spinelle (comme composé de départ) cyclant sur les 2 plateaux à 4 V et 3 V, mais moins bonne que celle obtenue avec les composés LiMO_2 à structure en couches et les spinelles optimisés $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4\pm\delta}$ cyclant à 4 V.

LiMnO_2 monoclinique, du type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (à structure en couches), est difficile à préparer. Il a été obtenu par échange ionique à partir de NaMnO_2 par différents groupes (par exemple [20]). Il se transforme en spinelle lors de la première charge et présente des performances électrochimiques médiocres.

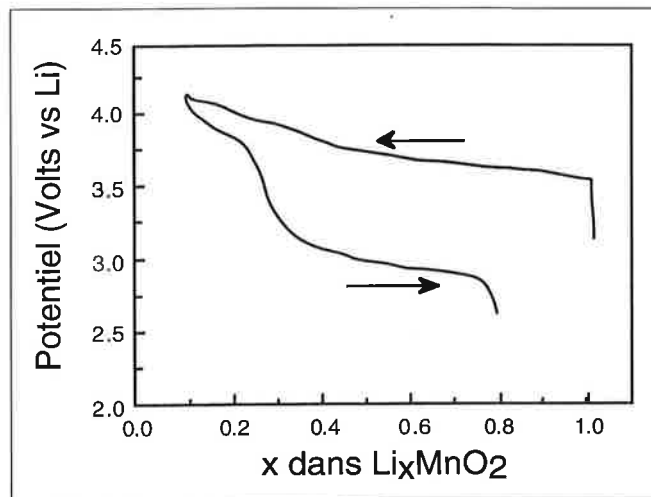


Figure 8 - Comportement potentiel-capacité type obtenu pour LiMnO_2 orthorhombique lors du premier cycle charge-décharge [19].

LiFeO_2

Les divers composés de formulation LiFeO_2 pourraient être intéressants en raison du faible coût de la matière première et de leur non-toxicité. Ils sont difficiles à préparer purs. De nombreuses synthèses (hydrothermale, échange ionique à partir d'un précurseur $\text{AFeO}_2\dots$) ont été mises en œuvre dans ce but. LiFeO_2 du type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ est presque inactif électrochimiquement. D'autres phases, isotypes de LiMnO_2 orthorhombique et à structure ramsdellite, intercalent le lithium à un potentiel peu élevé, environ 2-2,5 V après une charge initiale. Aucun résultat encourageant n'a été obtenu pour le moment sur les systèmes Li-Fe-O.

Les matériaux d'électrode positive des batteries au lithium métal

Les matériaux d'électrode positive des batteries au Li métal sont typiquement des oxydes de vanadium et des oxydes de Mn opérant autour de 3 V et compatibles avec un électrolyte polymère sec (voir figure 2). Cette partie traite des matériaux présentant un potentiel moyen entre 2,3 V et 3,5 V, pour lesquels le potentiel de fin de charge peut être fixé inférieur à 4 V.

Les oxydes de vanadium

Les oxydes de vanadium sont en général faciles à préparer, délivrent des capacités réversibles élevées (de 0,6 à 1,2 Li/V, soit de 180 à 360 mAh/g) à un potentiel moyen bien inférieur à 3 V (2,3 à 2,7 V suivant la structure) et présentent un bon comportement en cyclage [7].

Les composés donnant des performances intéressantes [7] sont : V_6O_{13} , LiV_3O_8 , V_2O_5 (α , ω , amorphe, xérogel, électrolytique), les bronzes $\text{M}_y\text{V}_2\text{O}_5$ (β , ϵ) et les vanadates $\text{M}_y\text{V}_2\text{O}_{5+y/2}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$). Le bronze $\text{Cu}_{0,2}\text{V}_2\text{O}_5$ (ϵ) (figure 9) et V_2O_5 (ω) (figure 10) délivrent les capacités les plus élevées de l'ordre de 350 mAh/g. LiV_3O_8 et V_2O_5 (ω) semblent les plus performants en terme de compromis entre capacité élevée et bonne cyclabilité. LiV_3O_8 et certaines formes anhydres de V_2O_5 sont en développement industriel

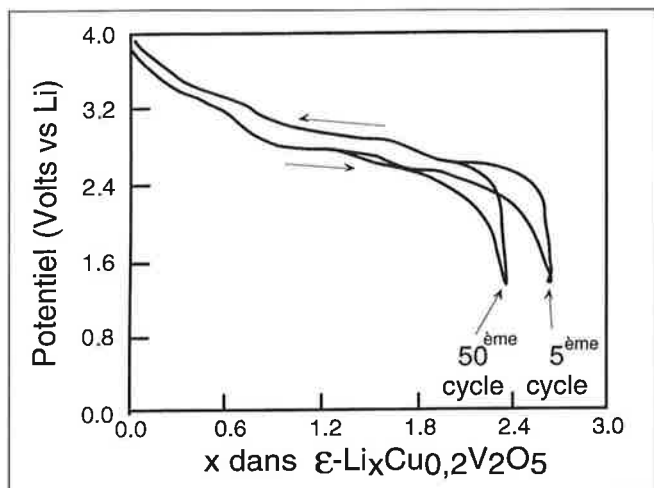


Figure 9 - Comportement potentiel-capacité obtenu pour $\text{Cu}_{0,2}\text{V}_2\text{O}_5$ (ϵ) [21].

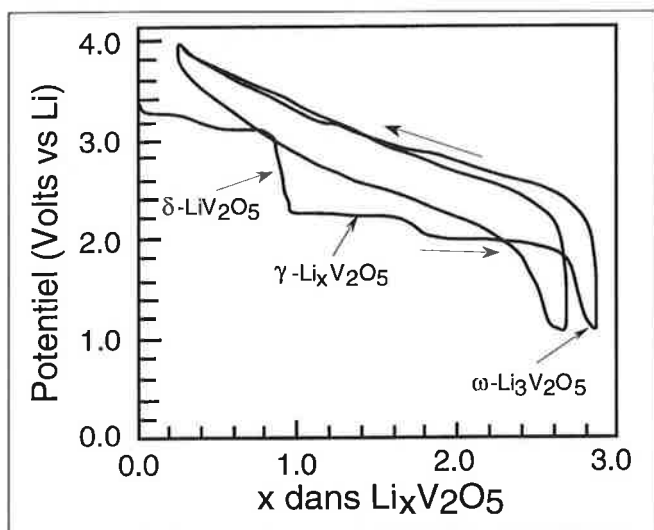


Figure 10 - Comportement potentiel-capacité obtenu pour V_2O_5 (ω) [22].

pour des applications batteries de réserve et traction électrique, respectivement.

Les oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse délivrent des capacités réversibles en général plus faibles que les oxydes de vanadium (0,5-0,6 Li/Mn, soit 150-180 mAh/g), ils sont moins performants en cyclage, mais fonctionnent à un potentiel moyen plus élevé (2,8-3 V) et sont moins toxiques [7].

Les composés qui semblent actuellement les plus intéressants [7] sont : $\text{Li}_{0,3}\text{MnO}_2$ (γ), dit CDMO (composite dimensional manganese oxide) et Li_xMnO_2 (α). $\text{Li}_{0,3}\text{MnO}_2$ (γ) est utilisé dans des batteries en développement industriel par la société israélienne Tadiran. Les composés MnO_2 (γ) et les spinelles de Mn^{IV} pourraient également se montrer prometteurs. Les phyllo-manganates (à structure en couches) présentent les capacités initiales les plus favorables mais les cyclabilités les moins bonnes.

Des phyllo-manganates synthétiques, possédant la charpente anionique du minéral ranciéite, ont été synthétisés par échange ionique en solution à partir du précurseur au

potassium, préparé par réduction de KMnO_4 en solution acide [23]. Ces matériaux, de formulation $\text{A}_y\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$), sont stabilisés par la présence de cations A^+ entre les couches. Du fait de la méthode de préparation, ils présentent l'avantage d'un degré d'oxydation initial du manganèse très élevé (proche de IV), favorable à l'obtention d'une capacité spécifique élevée, mais l'inconvénient d'une structure mal cristallisée difficile à caractériser. L'insertion électrochimique du lithium dans ces ranciéites synthétiques a été systématiquement examinée et discutée, en fonction de la teneur en eau, du degré d'oxygène actif et du type de cation A^+ . Les matériaux échangés au lithium et au sodium, puis déshydratés, présentent des performances tout à fait intéressantes : capacités massiques élevées correspondant à l'insertion réversible de 0,7 Li par Mn et potentiels moyens d'insertion proches de 3 V [23] (voir figure 11). Cependant, ils souffrent d'une perte de capacité en cyclage trop rapide. La modification des conditions de synthèse a permis de jouer sur la morphologie du composé en diminuant sa surface spécifique. Il a été montré que la cyclabilité dépend directement de la surface spécifique [24] (figure 12), ce qui est en accord avec une réaction parasite de dissolution du matériau.

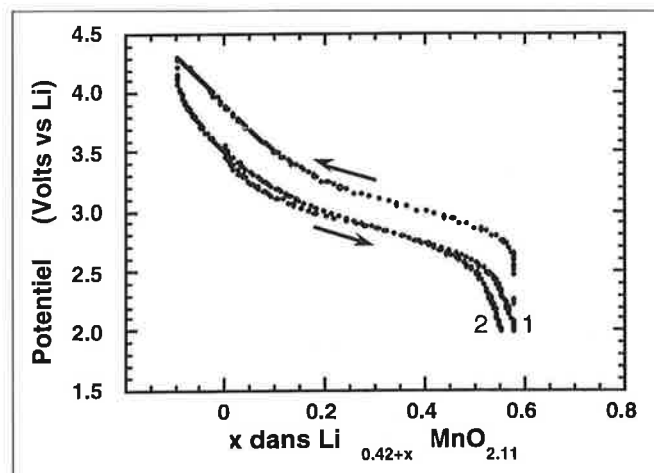


Figure 11 - Comportement potentiel-capacité obtenu aux premiers cycles pour $\text{Li}_{0,42}\text{MnO}_{2,11}$ de type ranciéite.

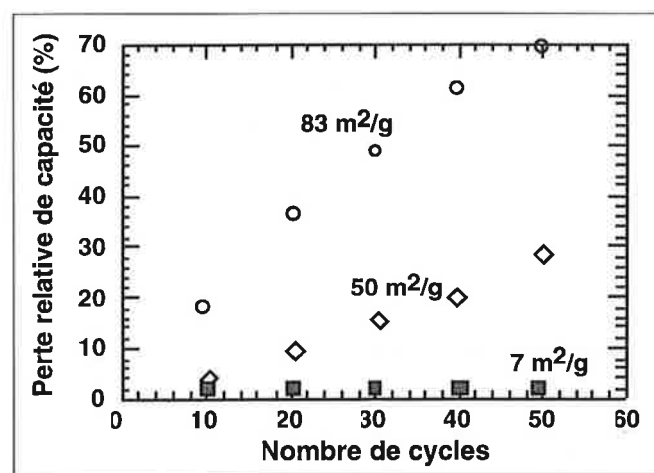


Figure 12 - Influence de la surface spécifique sur le comportement en cyclage de composés Li-Mn-O de type ranciéite.

Les résultats de la littérature relatifs à l'insertion de lithium dans des composés de type MnO_2 (γ) semblent peu reproductibles. Ceci résulte vraisemblablement de la difficulté liée à la caractérisation structurale de tels échantillons : les différents groupes travaillent sur des matériaux différents, mal caractérisés. La structure MnO_2 (γ) consiste en une intercroissance aléatoire de pyrolusite (taux P_r) dans la structure ramsdellite, comportant un taux de micromaillage Mt. La caractérisation structurale de ces composés implique donc le recours aux simulations des diagrammes de diffraction sur poudre. Une étude a été entreprise récemment dans le but de comprendre le lien entre les caractéristiques physico-chimiques et structurales et le comportement électrochimique des MnO_2 (γ) vis-à-vis de l'insertion du lithium [25].

L'une des voies de synthèse des MnO_2 (γ) est l'oxydation anodique à forte densité de courant à partir de solutions bouillantes de $MnSO_4$, suivie d'une déshydratation par chauffage. En jouant sur les conditions de synthèse, une large gamme de MnO_2 (γ), présentant des caractéristiques très variées, a été préparée. La capacité réversible d'insertion est d'autant plus grande que les taux de défauts de De Wolff (P_r) et de micromaillage (Mt) sont faibles, à l'exception de quelques pyrolusites dites « fautées » ($Pr > 90\%$) ayant les taux Mt les plus faibles (figure 13). Le comportement électrochimique type d'un composé MnO_2 (γ) est montré sur la figure 14. Les matériaux issus de MnO_2 (γ) avec un degré d'oxygène actif égal à 2 sont ceux qui conservent la plus grande capacité tout au long du cyclage.

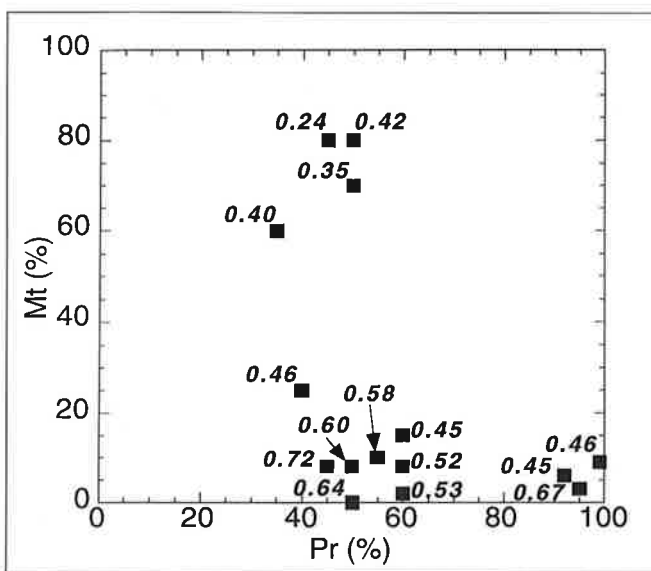


Figure 13 - Influence des paramètres structuraux Pr et Mt sur la capacité réversible maximale obtenue pour un composé MnO_2 (γ) (avec $y = 2$ dans MnO_2) à un régime de $C/100$.

Les polymères conducteurs

Des polymères conducteurs (polyaniline, polythiophène, polypyrrole, polydisulfures, et dérivés) ont aussi été proposés comme électrode positive. Ces composés présentent des potentiels moyens élevés (3,2-3,5 V) mais des capacités volumiques faibles et des cyclabilités médiocres.

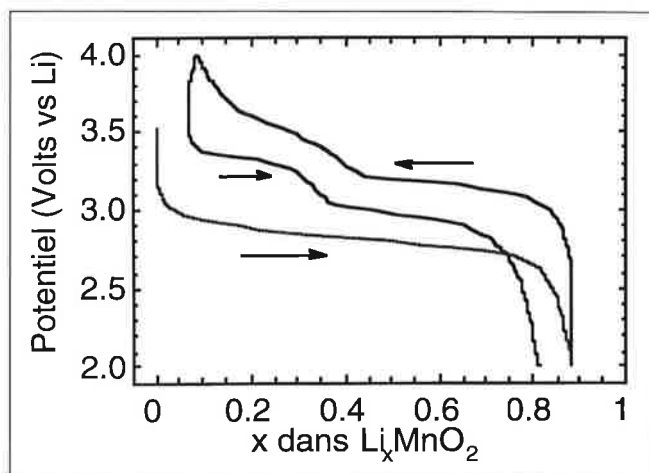


Figure 14 - Comportement potentiel-capacité type obtenu pour un composé MnO_2 (γ) (mesuré en volt-ampérométrie cyclique à 20 mV/h).

Les nouvelles classes de matériaux

Les matériaux « à 5 V »

La découverte récente de compositions d'électrolyte hautement résistantes à l'oxydation a ouvert la voie à des composés d'insertion fonctionnant à des potentiels voisins de 5 V. Ces composés sont des oxydes de manganèse à structure spinelle : $LiNiVO_4$, $LiMn_{2-y}M_yO_4$ avec $M = Ni, Co, Cr$. Les composés $LiMn_{2-y}M_yO_4$ ($M = Ni, Co$) présentent des capacités d'insertion réversibles élevées atteignant 100 mAh/g. Les composés au cobalt fournissent le potentiel le plus élevé de 5,1 V.

Les oxydes de métaux de transition à polyanions

Ces oxydes sont construits à partir de polyèdres (MO_n) ($M =$ élément de transition) et de polyanions (XO_p)^{m-} faisant intervenir un cation très polarisant X ($X = P, S, V, As, Mo, W...$). Ils présentent un potentiel de fonctionnement en général largement supérieur à celui du système redox $M^{\alpha+}/(M^{\alpha-1}+)$ dans un oxyde (anions O^{2-}) et d'autant plus élevé que le cation X est plus polarisant. Cette propriété s'explique par le principe des liaisons concurrentielles : l'effet polarisant de X dans la liaison X-O-M affaiblit la liaison M-O, ce qui diminue le niveau de Fermi et donc augmente le potentiel.

Le résultat est spectaculaire dans le cas des phosphates et sulfates de fer [26], comme indiqué sur la figure 15, et ces composés peuvent être maintenant considérés pour l'application électrode positive de batterie au lithium. Cependant, ils présentent l'inconvénient d'une conductivité électronique faible qui nuit bien sûr à leurs performances.

Les matériaux nanocomposites

Il a été montré récemment que les nanocomposites hybrides polymère/oxyde d'élément de transition présentent des propriétés électrochimiques meilleures que celles des constituants pris séparément. Ce principe d'un « mélange »

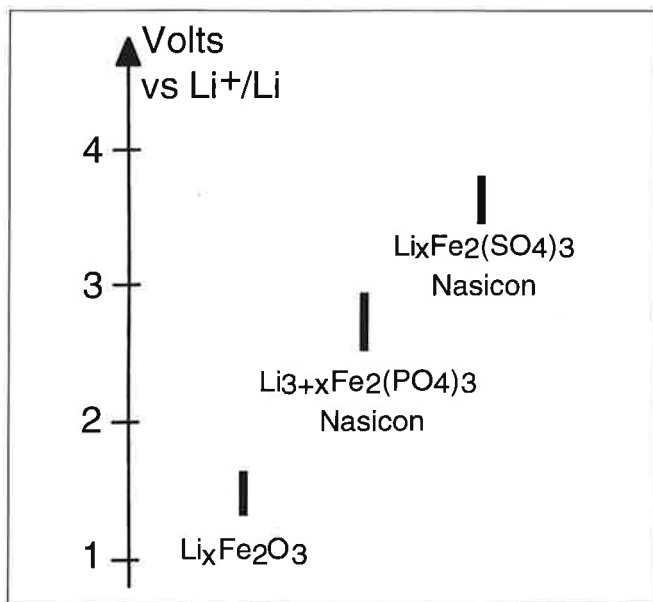


Figure 15 - Potentiel de fonctionnement des composés $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (de type nasicon) et $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (de type nasicon) comparé à celui du composé $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$.

à l'échelle microscopique pourrait conduire à de nouveaux composés hybrides à comportement macroscopique original.

Perspectives de développements futurs

La capacité des batteries aux ions lithium est limitée actuellement par celle de la positive. C'est donc du côté de la positive que l'effort de recherche doit être le plus important. Il faudrait atteindre des capacités proches de 1 Li par élément de transition tout en conservant une bonne cyclabilité. On peut penser que les oxydes Li-Mn-O représentent à terme une solution aux problèmes de coût, de toxicité et d'environnement des batteries aux ions lithium. Cependant, la chimie des systèmes Li-Mn-O est complexe et demande encore beaucoup de travail au niveau de la compréhension des phénomènes structuraux et interfaciaux intervenant lors des réactions électrochimiques.

Une augmentation supplémentaire de la capacité des carbones n'augmentera pas de manière sensible la capacité totale de la batterie aux ions lithium. La course aux plus grandes capacités ne semble donc pas un enjeu pour l'électrode négative. Par contre, des progrès restent à faire au niveau de la compréhension des mécanismes réactionnels dans les oxydes de vanadium et d'étain et de l'optimisation de leur comportement en cyclage.

Dans le cas des matériaux d'électrode positive de batteries au lithium métal, le but serait d'obtenir un autre matériau de positive plus performant, présentant un compromis entre les bonnes capacité et cyclabilité des meilleurs oxydes de vanadium d'une part, et le potentiel élevé et la non-toxicité des oxydes de manganèse d'autre part. Il est nécessaire de poursuivre les recherches sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxydes mixtes d'éléments de la première série de transition à base de vanadium, manganèse ou fer.

De manière plus générale [27], pour pouvoir optimiser le

comportement électrochimique des matériaux d'électrodes, il est essentiel de bien comprendre le rôle de divers paramètres intrinsèques (texture, morphologie, porosité, composition, structure, défauts, chimie de surface... du matériau actif) et extrinsèques (morphologie, composition, structure, teneur... des constituants dits inactifs de l'électrode composite) sur ce comportement. D'où la mise en œuvre de techniques de caractérisation variées, si possible dans des expériences in situ.

Les méthodes de calcul ab initio permettent maintenant de prévoir dans certains cas le comportement électrochimique (potentiel, transformations de phase...) de divers matériaux à partir de leur structure. Cet outil est précieux pour guider l'électrochimiste du solide dans la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes mais ne remplacera pas complètement la synthèse systématique de nouveaux matériaux. L'obtention de nouvelles phases est en effet tributaire de la synthèse. Des techniques originales doivent être mises en œuvre, conduisant à des matériaux métastables, mais présentant tout de même une stabilité parfaite dans les conditions opératoires requises (température, composition en lithium...). Les synthèses par voie sol-gel, en solution, par modification d'un précurseur, par voie hydrothermale, électrochimique, mécano-chimique, en sont des exemples actuellement en développement dans divers laboratoires.

La conception de matériaux d'électrodes différents des composés habituels doit également être considérée. Les développements récents semblent montrer certaines potentialités pour les composés à polyanions et les matériaux nanocomposites.

Conclusion

Les problèmes liés à l'amélioration des performances des batteries au lithium, opérationnelles à ce jour, sont pour une large part des problèmes de matériaux. Au cours des quinze dernières années, beaucoup de progrès ont été faits au niveau de la technologie des batteries au lithium, mais peu de nouveaux matériaux ont été proposés. Les principales caractéristiques du cahier des charges d'un bon matériau pour batteries au lithium sont connues. Des efforts doivent donc être poursuivis au niveau de la recherche fondamentale et appliquée dans le domaine des matériaux dans le but de découvrir des composés plus performants ou présentant de nouveaux mécanismes réactionnels originaux pouvant conduire à de nouveaux systèmes de stockage. Pour être efficace, cette recherche doit se situer à l'interface entre la chimie du solide et l'électrochimie.

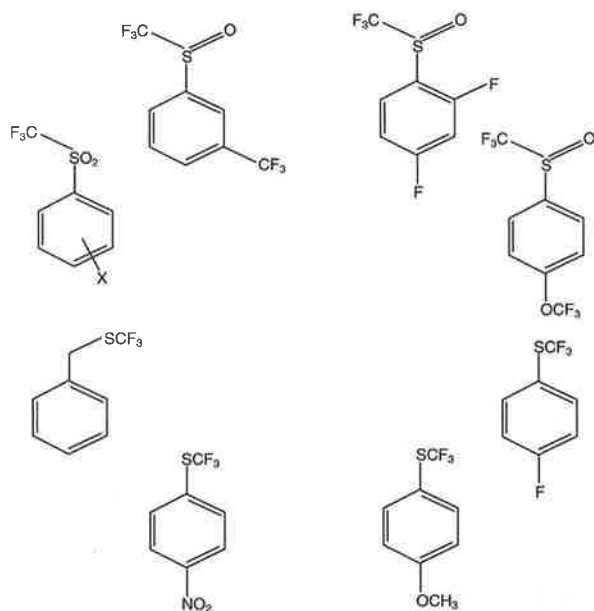
Références

- [1] de Guibert A., *Lettre des Sciences Chimiques* n° 65/L'Actualité Chimique, **1998**, 3, p. 15.
- [2] Tarascon J.-M., Percheron-Guégan A., *Lettre des Sciences Chimiques* n° 65/L'Actualité Chimique, **1998**, 3, p. 12.
- [3] Ohzuku T., Ueda A., *Solid State Ionics*, **1994**, 69, p. 201.
- [4] Thackeray M.M., *Mat. Res. Soc. Proc.*, vol. 369, **1995**, p. 17.
- [5] Koksang R., Barker J., Shi H., Saidi M.Y., *Solid State Ionics*, **1996**, 84, p. 1.
- [6] Bruce P.G., *Chem. Commun.*, **1997**, p. 1817.
- [7] Guyomard D., in *New Trends in Electrochemical Technology* :

- Energy Storage Systems for Electronics*, Editeurs : T. Osaka & M. Datta, Gordon & Breach, chapitre C1-9, accepté.
- [8] Huggins R.A., *J. Power Sources*, **1989**, 26, p.109.
- [9] Besenhard J.O., Yang J., Winter M., *J. Power Sources*, **1997**, 68, p. 87.
- [10] Dahn J.R., Sleigh A.K., Shi H., Way B.M., Weydanz W.J., Reimers J.N., Zhond Q., von Sacken U., dans *Lithium Batteries : New Materials, Developments and Perspectives*, Ed.: G. Pistoia, Industrial Chemistry Library, Elsevier, **1994**, vol. 5, p. 1.
- [11] Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S., *Science*, **1995**, 270, p. 590.
- [12] Guyomard D., Sigala C., Le Gal La Salle A., Piffard Y., *J. Power Sources*, 68, 692 (1997).
- [13] Piffard Y., Leroux F., Guyomard D., Mansot J.-L., Tournoux M., *J. Power Sources*, **1997**, 68, p. 698.
- [14] Leroux F., Guyomard D., Ouvrard G., Mansot J.-L., *Chem. Mater.*, submitted.
- [15] Courtney I.A., Dahn J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, p. 2045.
- [16] Goward G.R., Power W.P., Nazar L.F., Proceedings of MRS Fall Meeting 1998 (résumé EE5.6 p. 572), à paraître.
- [17] Dahn J.R., Fuller E.W., Obrovac M., von Sacken U., *Solid State Ionics*, **1994**, 69, p. 265.
- [18] Blyr A., Sigala C., Amatucci G., Guyomard D., Chabre Y.,

- Tarascon J.-M., *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, p. 194.
- [19] Croguennec L., Deniard P., Brec R., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, p. 3323.
- [20] Capitaine F., Gravereau P., Delmas C., *Solid State Ionics*, **1996**, 89, p. 187.
- [21] Garcia-Alvarado F., Tarascon J.-M., *Solid State Ionics*, **1993**, 63-65, p. 401.
- [22] Delmas C., Bretes S., Menétrier M., *J. Power Sources*, **1991**, 34, p. 113.
- [23] Leroux F., Guyomard D., Piffard Y., *Mat. Res. Soc. Proc.*, **1995**, vol. 369, p. 47.
- [24] Gascoin S., Sarciaux S., Guyomard D., Piffard Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1998**, 311, p. 57.
- [25] Sarciaux S., Le Gal La Salle A., Verbaere A., Piffard Y., Guyomard D., *J. Power Sources*, sous presse.
- [26] Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Masquelier C., Goodenough J.B., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, p. 2581.
- [27] Delmas C., Guyomard D., Sanchez J.-Y., Tarascon J.-M., dans *Matériaux pour le Stockage et la Transformation de l'Énergie*, Cahiers de Synthèse en Science et Génie des Matériaux, CNRS, **1997**, p. 289.

RHODIA ORGANIQUE FINE PROPOSE UNE NOUVELLE FAMILLE DE PRODUITS



EXEMPLES DE MOLECULES :

- TRIFLUOROMETHYL SULFURES
- TRIFLUOROMETHYL SULFOXYDES
- TRIFLUOROMETHYL SULFONES

RHODIA ORGANIQUE FINE
LEADER DANS LES INTERMEDIAIRES ORGANOFLOURES

Pour un enseignement de la chimie organique sans formules de Lewis ni orbitales hybridées

Serge David* professeur émérite à l'université d'Orsay

Summary : *Teaching organic chemistry without Lewis formulae and hybrid orbitals*

The author examines the historical and theoretical background which still maintains the Pauling theory of hybrid orbitals in the teaching of organic chemistry, while frontier orbitals are somewhat ignored or considered as only useful in the discussion of cycloaddition. He suggests proposals for their introduction at the elementary level.

Mots clés : *Formules de Lewis, orbitales hybridées, orbitales moléculaires, orbitales frontières.*

Key-words : *Lewis formulae, hybrid orbitals, molecular orbitals, frontier orbitals.*

Someone once remarked that « trying to bring change to an institution of higher learning is like moving a graveyard—the residents don't help you very much ».

Anonyme, cité par J. Bristol, *Chem. Eng. News*, 9 mars 1998.

Introduction

La théorie des orbitales moléculaires est vieille de plus de 60 ans. L'article fondamental de Fukui sur les orbitales frontières [1] date de 1952 et son auteur a reçu la distinction mondiale la plus éclatante. Sur cette théorie, on ne manque pas de livres et d'articles pour chimistes non théoriciens mais expérimentateurs compétents [2-8], ou pour enseignants [9, 10]. Mais ici, j'envisage le premier enseignement de la chimie organique après le baccalauréat.

D'une façon générale, la description concurrente d'une molécule organique par les orbitales hybridées sp^3 et sp^2 reste très populaire dans les manuels, les interprétations d'expériences nouvelles et les conversations entre chimistes. Pour ne citer qu'un exemple, les mots « orbitales frontières » ne se trouvent nulle part, ni dans l'index, ni dans les 1 270 pages de texte du traité de chimie organique de niveau deuxième cycle de Vollhardt. Certains auteurs se demandent encore quelles sont les vraies orbitales de l'oxygène des éthers [11]. Il faut bien admettre que, sauf dans le cas d'une étape comportant une réaction concertée, le modèle traditionnel ne gêne pas du tout le chimiste, et que son adoption universelle n'a pas nui aux grands progrès de la synthèse. Mais peut-être que ceux-ci reposent plus sur un effort expérimental intensif. Cependant, on ne peut pas limiter la chimie organique à un livre de recettes, si géniales soient-elles, et la fidélité aux orbitales hybridées creuse alors un fossé qui la sépare du reste de la chimie. L'étudiant de premier cycle

apprend les orbitales sp^3 du méthane pour son examen de chimie organique, mais devra décrire la molécule d'oxygène par les orbitales moléculaires à son examen de chimie minérale. A vrai dire, le fossé passe par le milieu de la discipline organique. Ainsi, pour exposer les règles de Woodward et Hoffmann, que l'on ne peut plus ignorer, les auteurs de manuels sont obligés de remplacer deux liaisons C-C disposées symétriquement dans la molécule par les combinaisons $\sigma^1 + \sigma^2$ et $\sigma^1 - \sigma^2$. Les manuels commencent par « l'explication » (!) de la structure des hydrocarbures saturés par les orbitales sp^3 , mais changent insidieusement de théorie en décrivant ensuite la double liaison par le système $p_z - p_z$ qui est typiquement une orbitale moléculaire. Comme expérimentateur, je suis parfaitement convaincu qu'un certain vague dans les idées ne nuit pas au développement de la recherche, mais je pense aussi que l'enseignement, surtout au début, doit être cohérent. Dans cet article, j'examinerai d'abord les conditions historiques qui ont conduit au présent état des choses, puis la position des théoriciens, avant d'en venir aux conclusions.

Rappels historiques

C'est en 1916 que Lewis publie son célèbre article sur l'interprétation de la liaison covalente par la mise en commun de deux électrons [12]. Peut-être n'a-t-il connu le modèle de Bohr [13] qu'après la rédaction de cet article. Mais dès l'année suivante, en 1917, il exprime son scepticisme sur ce modèle [14]. La mobilité des électrons sur les orbites de Bohr lui semble incompatible avec la permanence de configuration évidente des molécules organiques. Cependant, il cherche une conciliation avec la physique en développement. Dans un article de 1923 [15], il propose de placer au centre de sa théorie de la liaison non plus l'électron, mais l'orbitale entière.

Apparemment, le dernier article de Lewis sur la liaison chimique [16] est celui de 1932. On y retrouve les célèbres

* Laboratoire de chimie organique multifonctionnelle, Université de Paris-Sud, bât. 420, 91405 Orsay Cedex.
Tél. : 01.69.15.52.69. Fax : 01.69.15.47.15.
Email : Serdavid@icmo.u-psud.fr

formules où deux points remplacent le trait de valence, aujourd'hui encore si populaires dans les travaux dirigés universitaires, mais avec un avertissement. Beaucoup plus remarquable est sa prise de position vigoureuse contre les orbitales sp^3 que venait d'introduire Pauling. On y reconnaît une évolution de sa pensée vers la théorie des orbitales moléculaires. Selon Lewis, la théorie des orbitales hybrides brise la continuité fondamentale qui va depuis le méthane jusqu'au néon. Sa formulation est sans ambiguïté :

« ...the tetrahedral character of methane is not caused by a promotion to a different quantum state from that represented by neon... ».

C'était une prémonition qui devait être confirmée plus tard par la spectroscopie photoélectronique. Peut-être Lewis aurait-il déploré l'usage intensif qui a été fait de sa théorie de 1916. Il est amusant de noter que Pauling a dédié son célèbre livre, *The Chemical Bond*, à Lewis qui n'approuvait pas sa théorie. En bref, Lewis a fondé sa théorie de 1916 sur une division $8 : 4 = 2$. Il aurait pu en conclure que la liaison reposait sur deux unités de charge en moyenne, mais cela aurait contredit la physique de son temps : l'électron ne peut être fragmenté. Par ailleurs, on reconnaît dans ses articles successifs une certaine volonté de s'adapter à l'évolution de la physique.

On ne peut pas en dire autant de Pauling, au moins pour ce qui nous concerne ici. Le traitement des orbitales hybrides, dans l'édition de 1967 de son livre, est une reproduction *verbatim* de celui de l'édition de 1939, parue 28 ans plus tôt. Les grands succès de Pauling dans d'autres domaines, ses connaissances étendues, et une certaine intransigeance ont certainement pesé d'un poids très lourd sur l'adoption de ses idées, et probablement contribué à la marginalisation de Erich Hückel, condamné à une existence précaire presque jusqu'à sa retraite [17].

On peut se demander si la théorie de Pauling aurait vu le jour sans l'introduction préalable de celle de Lewis, dont elle se présente comme un habillage superficiel avec de la physique quantique. En effet, comme nous venons de le voir, Lewis avait remplacé, dès 1923, la paire électronique par l'orbitale entière, qui, dans son esprit, ne pouvait qu'être axée sur le trait de valence. Or, les orbitales atomiques constituent la base d'un espace vectoriel orthonormé : n'importe quelle fonction $f(x,y,z)$ peut être représentée comme un vecteur de cet espace. Dès lors que l'on adoptait la forme générale suggérée par les idées de Lewis, la démarche était aussi banale que le développement d'une fonction en série de Fourier. D'ailleurs, la composition sp^3 , apparemment choisie intuitivement, correspond à une densité électronique dans le méthane assez différente de la réalité, comme on le verra ci-dessous. Le livre *The Chemical Bond* inaugure une ère de laxisme conceptuel et verbal qui dure encore. Les découvreurs de la physique quantique ont forgé le mot orbitale pour désigner une fonction qui décrit le comportement d'un électron soumis à des contraintes déterminées. On doit pouvoir lui associer une énergie. Il aurait été préférable de ne pas employer le mot orbitale pour désigner une fonction qui n'a pas, au moins approximativement, toutes les propriétés des vraies orbitales. Ainsi, il n'est question que de recouvrement dans la théorie de la liaison C-H.

Or, on sait bien que l'efficacité de l'interaction entre deux orbitales ne dépend pas que du recouvrement, mais aussi de la différence des énergies et d'un facteur lié à la symétrie.

La théorie de la liaison de valence bâtit les molécules par interaction d'atomes (c'est-à-dire noyaux atomiques plus électrons). Ceci ne pose pas de problème dans le cas de la molécule d'hydrogène. D'ailleurs, mon article ne se propose pas de critiquer la théorie de la liaison de valence qui tient une place non négligeable dans les recherches théoriques contemporaines. Pour le méthane, il faudrait prendre l'atome de carbone dans son état fondamental. On a écrit, je l'ai enseigné, et bien d'autres aussi, que l'état fondamental du carbone, $2s^22p^2$, ne permettait pas d'expliquer la structure tétraédrale du méthane. A ce stade, il est utile de comparer le diagramme des niveaux d'énergie du méthane avec celui du carbone (*figure 1*). Ces diagrammes sont strictement vérifiés expérimentalement par la spectroscopie photoélectronique et de rayons X, aussi bien en énergie qu'en occupation d'orbitales. Le méthane apparaît quelque peu stabilisé parce que l'effet des quatre protons nouveaux est plus élevé que celui des quatre nouveaux électrons, mais l'analogie entre le méthane et le carbone est frappante. Il apparaît que la molécule est bâtie sans problème sur les orbitales $2s$ et $2p$ du carbone fondamental, à peine perturbé. Pauling pensait qu'il fallait « préparer » un atome pour la combinaison, et a introduit « l'énergie de promotion », un des électrons $2s$ passant au niveau $2p$. Ceci est parfaitement inutile, et je suggère que le concept d'énergie de promotion disparaisse des cours.

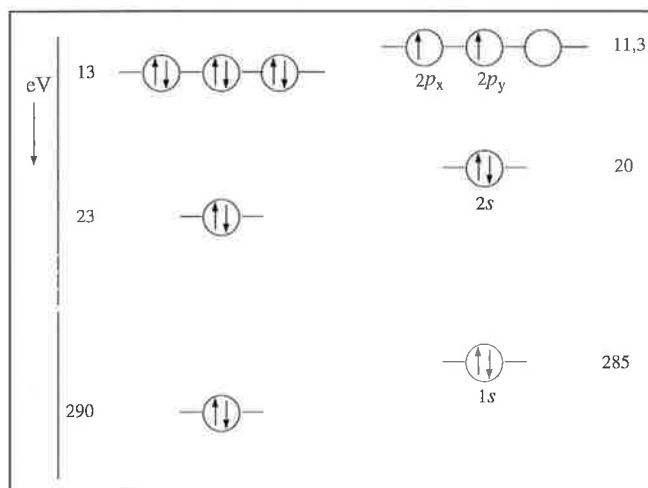


Figure 1 - Comparaison des niveaux d'énergie du méthane (à gauche) et du carbone (à droite).

Ces théories, de Lewis et de Pauling, ont été facilement adoptées par les chimistes dans l'enseignement, on serait presque tenté de dire, avec enthousiasme. Chaque liaison semble autonome : il est naturel d'admettre que le phénomène physique qui assure cette liaison est localisé entre les atomes liés. Remarquons qu'il n'y a rien de nécessaire dans cette hypothèse. Imaginons un solide suspendu au plafond par trois fils de même longueur liés aux trois sommets d'un triangle équilatéral. Nous avons appris au lycée que la résultante des tensions est une force unique passant par la verticale du solide. Nous n'en sommes pas pour autant fondés à dire qu'il y a un fil matériel en ce site. C'est pourtant ce que font les chimistes qui remplacent le trait de valence par une

paire électronique. Bien sûr, la dépendance entre propriétés géométriques et répartition électronique existe, mais elle n'est pas si simple.

Les progrès récents de la spectroscopie de rayons X viennent au renfort de la théorie des orbitales hybrides. On a pu observer les électrons des couches de valence sur un nombre encore limité de molécules. On observe effectivement une accumulation de charge entre atomes, et des paires libres de géométrie sp^3 sur l'oxygène éthéré. On pourrait considérer ceci comme un puissant argument expérimental en faveur des orbitales hybrides. Mais on remarquera que cette technique mesure la densité électronique totale, qui apparaît dans la théorie des orbitales moléculaires comme la somme $2\sum_i \phi_i^2$, fonction dont la distribution calculée est conforme à l'expérience.

Orbitales localisées

Certains théoriciens amènent du renfort au camp des orbitales hybrides. Il y a peut-être des motivations extra-scientifiques, par exemple la peur d'avoir édifié une construction théorique sans rapport avec la réflexion quotidienne des expérimentateurs. Les auteurs de la plupart des ouvrages théoriques généraux ont jugé qu'ils devaient rendre compte de ces efforts et ont consacré quelques pages à la « localisation » des orbitales moléculaires. A vrai dire, le développement du sujet est limité : 3 pages sur 400 dans l'ouvrage de Rivail, 18 pages sur 610 dans celui de Levine [18], 5 pages sur 658 dans celui de Christoffersen [19], 2 pages sur 456 et 2 pages sur 406 dans les deux ouvrages d'Atkins [20, 21], l'un destiné au « grand public » des chimistes. La rubrique « localized orbitals » ne figure plus sur l'index de l'ouvrage en collaboration de Atkins et Friedman, paru en 1997 [22]. Cependant, la localisation a réapparu dans deux articles de revue récents [23, 24] destinés à un public de chimistes non spécialisés et qui, par là même, peuvent avoir un impact non négligeable sur ces lecteurs.

Pour apprécier cette démarche, reprenons les hypothèses au départ : les coordonnées d'un électron particulier (x, y, z , spin) n'interviennent dans la fonction d'onde de la molécule que par l'intermédiaire d'une « orbitale » monoélectronique $\phi_i(x, y, z, \text{spin})$, appelée spinorbitale. Depuis 1929, on représente la fonction d'onde par un déterminant, dit de Slater, dont les termes sont les spinorbitales. La méthode de construction de ce déterminant est telle que la fonction d'onde satisfait au principe de Pauli, grâce aux propriétés bien connues des déterminants (nul pour deux colonnes identiques, etc.). Les formules de récurrence de Hartree-Fock qui permettent le calcul approximatif des ϕ_i supposent au départ que cette forme de déterminant est une expression correcte de la fonction d'onde. La résolution de ces équations donnerait une infinité de jeux d'orbitales moléculaires, chacun solution approximative de l'équation de Schrödinger de la molécule, mais un jeu est privilégié au cours des calculs de récurrence, celui des orbitales dites canoniques. Ayant bâti le déterminant de Slater des orbitales canoniques dont le calcul donne la fonction d'onde sous la forme d'un polynôme en ϕ_i , on observe naturellement que l'on peut, comme avec tous les

colonnes sans changer le polynôme final, à un facteur près. On a remplacé le déterminant en ϕ_i par un déterminant en $\Sigma_i a_i \phi_i$. Naturellement, le calcul de ce nouveau déterminant donnerait, après normalisation, le même polynôme en ϕ_i que précédemment, on n'a donc rien changé à sa valeur prédictive. Mais, cette fois-ci, les éléments viennent d'un jeu différent d'orbitales moléculaires. Cette ambiguïté correspond au fait que l'on a négligé des solutions au cours de l'application des formules de récurrence, pour ne retenir que les orbitales canoniques. Il y a en fait une infinité de solutions, et l'expression en orbitales canoniques pourrait n'être qu'une transformation mathématique permettant de mieux suivre certains calculs, par exemple, celui des potentiels d'ionisation. De même, des opérateurs adéquats permettent de calculer les coefficients a_i de façon à ce que les nouvelles orbitales satisfassent à tel ou tel critère de localisation. Voici, par exemple, l'expression de l'une des quatre orbitales censées réaliser la séparation maximale des paires d'électrons dans le méthane, visualisée comme une structure de Lewis :

$$\Psi(\text{C-H1}) = 0,024 1s(\text{C}) + 0,0292 2s(\text{C}) + 0,277 [2p_x(\text{C}) + 2p_y(\text{C}) + 2p_z(\text{C})] + 0,569 1s(\text{H1}) - 0,066 [1s(\text{H2}) + 1s(\text{H3}) + 1s(\text{H4})]$$

La participation - minime - des orbitales $1s$ des trois autres hydrogènes montre qu'elle n'est pas strictement localisée. Négligeant ce détail, on voit que le carbone intervient effectivement par une combinaison linéaire d'une orbitale $2s$ et de trois orbitales $2p$, mais le rapport des populations correspond à $sp^{2,7}$ et non à sp^3 . Remarquons aussi que cette orbitale localisée est encore une orbitale moléculaire, combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Par contre, Pauling voit la promotion à la configuration sp^3 comme une préparation à un calcul par liaison de valence, où c'est l'atome entier qui intervient.

La localisation décrite ci-dessous n'a pas un caractère général, elle suppose que la fonction d'onde peut être représentée par un seul déterminant de Slater, donc qu'il s'agit d'un édifice à couches complètes. La fonction d'onde des molécules à couches incomplètes comporte plusieurs déterminants de Slater. La localisation n'est donc pas rigoureusement possible pour les édifices radicalaires et les états excités. Enfin, le déterminant de Slater, vastement utilisé, n'est pas la vraie fonction d'onde, mais seulement une approximation. Est-ce que la forme mathématique de la vraie fonction d'onde se prêterait aux manipulations de localisation ?

Problèmes d'enseignement

On comprend que le praticien de la synthèse organique, confronté à des mathématiques particulièrement abstraites, des calculs bourrés d'approximations, et des conclusions parfois contradictoires, refuse de s'engager. La bonne vieille théorie électronique, complétée, il est vrai, par des vérifications expérimentales impliquant un travail parfois démentiel, suffit à ses besoins - mais, est-ce une « théorie » ou une collection d'excellents procédés mnémotechniques ? Quoi qu'il en soit, l'enseignant, lui, doit présenter un système ayant une cohérence interne, et non contradictoire avec la physique de son temps.

Un théoricien a classé les propriétés chimiques et physico-chimiques en deux groupes, selon qu'elles s'interprètent

au mieux avec les orbitales localisées, ou avec les orbitales délocalisées (ce qui signifie ici canoniques).

1) *localized appropriate* : énergies de liaison, constantes de force, longueur de liaison, acidité de Bronsted, théorie VESPR ;

2) *delocalized appropriate* : spectres électroniques, photoionisation, attachement électronique, magnétisme, orbitales de Walsh, potentiels d'oxydoréduction.

Cette classification est très contestable. Je me bornerai à examiner le cas de la théorie VSEPR (valence shell electron pair repulsion) [25] en raison de sa popularité. On dit parfois que son succès est un argument en faveur de la théorie des orbitales localisées. Par exemple, la forme tétraédrique du méthane est celle qui minimise les répulsions entre paires électroniques localisées. Les paires libres, où les électrons occupent des orbitales hybrides, auraient le même effet que les électrons liés. Remarquons qu'il est naturel que la structure d'équilibre d'une molécule corresponde à la minisation des répulsions entre zones de forte densité électronique, sans que pour autant, cela signifie que ces zones correspondent à deux électrons localisés. On peut noter une évolution de la pensée de Gillespie dans cette direction :

« *The basic postulate of the VSEPR model that the geometry of a molecule is determined by the arrangement of pairs that maximizes their separations has to be replaced by the postulate that the most stable geometry of a molecule is that which maximizes the separation between the local charge concentrations. No rigorous proof has yet been given of this basic postulate* » ([25], p. 226).

Par contre, le chimiste s'étonnera de ne pas voir signalée, sous la rubrique *delocalized appropriate*, la théorie des orbitales frontières. Les livres de chimie quantique généraux pour théoriciens se bornent le plus souvent à donner les définitions. On observe aussi une fâcheuse tendance à limiter l'exposé aux règles de Woodward-Hoffman, et à ignorer le caractère général de cette théorie de la réactivité. Bien sûr, j'ai cité, au début, des traités entièrement consacrés aux orbitales frontières, mais ils s'adressent à un public d'organiciens niveau recherche.

Le plus souvent, les arguments en faveur de la localisation sont généralement plutôt vagues. Le plus souvent donné est le désir de ne pas se couper de « l'intuition » des chimistes. Ceci nous amène à nous demander quelle est « l'intuition » des chimistes en cette fin de siècle.

La délocalisation dans les molécules aromatiques ne nous choque plus depuis longtemps, même s'il s'agit de molécules de très grand volume, comme l'heptacène, et même pour un feuillet de graphite. Nous avons du mal à l'accepter pour une chaîne d'hydrocarbure saturé, qui ne présente pas les propriétés habituellement liées à l'aromaticité.

Pourtant, le modèle délocalisé ne contredit pas du tout notre expérience quotidienne. La notion de fonction, base de la chimie organique, suppose une certaine indépendance entre le groupement fonctionnel et son support que je supposerai saturé. Or, dans la théorie des orbitales moléculaires, les fonctions nucléophiles, -OH, -NR₂, C=C, O-R, etc. correspondent à des orbitales HO, et sont le plus souvent bien localisées sur les atomes réactifs. Les fonctions électrophiles correspondent aux orbitales BV. Ces orbitales n'ont pas de

sens physique, puisqu'elles sont vides, mais ce terme désigne une fonction qui s'introduit tout naturellement dans le calcul de l'interaction entre deux molécules. Elles sont aussi fortement localisées sur les sites électrophiles. D'autre part, nous sommes habitués depuis longtemps à la délocalisation de certaines fonctions, par exemple la fonction énoate, mais alors nous lui donnons d'autres noms, mésomérie ou résonance. Une critique ici de sa représentation traditionnelle nous entraînerait trop loin.

Le refus de la part de certains auteurs de traités théoriques de privilégier les orbitales canoniques (tout en les utilisant presque exclusivement dans leur ouvrage) pose un problème sur le fond. L'existence d'orbitales moléculaires, associées à un ou deux électrons, est une hypothèse fondamentale pour la construction du déterminant de Slater et la dérivation, à partir de ce déterminant, des formules de récurrence de Hartree-Fock. Si nous acceptons, comme les mathématiques l'indiquent au cours de la résolution de ces équations, qu'il y a une infinité de jeux d'orbitales moléculaires, parmi lesquelles nous pouvons faire le choix qui nous convient selon notre fantaisie du moment, cela jette un flou désagréable sur la notion même d'orbitale associée à deux électrons et possédant un niveau d'énergie donné. L'orbitale apparaît comme l'échafaudage que l'on démolit une fois la maison construite. *Qu'est-ce qui est procédé de calcul, et qu'est-ce qui est réalité physique ?* (Cette question est aussi posée par le regain de popularité des calculs fondés sur la théorie de la liaison de valence, que l'on observe actuellement). Par exemple, les calculs de localisation sont-ils une façon commode, visuellement très parlante, de représenter la densité de charge entre atomes liés, ou doivent-ils conduire à la conclusion que le système à deux électrons occupant chaque « orbitale » localisée est aussi valable que le système à deux électrons occupant chaque orbitale moléculaire ? Cette deuxième position est-elle une conséquence des postulats fondamentaux de la physique quantique ? Nous attendons une réponse nette des théoriciens, car dans ce cas, le caractère arbitraire des orbitales devrait figurer dès le premier chapitre du cours de chimie organique, même le plus élémentaire.

On peut certes considérer que l'existence de niveaux d'énergie dans une molécule (ou dans un atome) est une illusion provenant d'une interprétation trop positive de l'effet de « l'opérateur » correspondant à l'expérience sur la fonction d'onde. Par exemple, les potentiels d'ionisation du méthane, égaux à la différence d'énergie entre CH₄ et les différentes configurations de CH₄⁺ apparaissent plus directement dans les calculs si les fonctions d'onde correspondantes sont exprimées au moyen des orbitales canoniques, mais l'existence du spectre de photoionisation ne signifierait pas que la répartition des électrons du méthane en couches ayant les niveaux d'énergie des orbitales canoniques pré-existait aux mesures. De même, les orbitales frontières seraient une illusion fortifiée par la forme mathématique de l'interaction entre deux molécules. A ceci, l'expérimentateur répondra que, pour les spécialistes de la spectroscopie atomique, les transitions existent, et même remplissent de volumineux catalogues, et que le principe Aufbau de reconstruction de la classification périodique repose sur les niveaux

d'énergie. Le chimiste accepterait difficilement que la couche de valence d'un atome, qui correspond à la plus haute orbitale occupée d'une molécule, n'ait pas de réalité physique. Pour cette raison, considérant que la théorie des orbitales moléculaires est la plus générale, je propose de l'adopter comme armature théorique de l'exposé des réactions, en supprimant dans l'enseignement de la chimie organique l'exposé des formules de Lewis et la théorie de l'hybridation. On peut garder sp^3 , sp^2 , comme termes de nomenclature, signifiant que telle orbitale moléculaire contient une orbitale s et trois orbitales p , etc. Prendre garde alors à la confusion possible avec la spectroscopie atomique : $2s 2p^3$ est un état excité du carbone qui n'a pas de rapport avec l'orbitale hybride sp^3 . Par contre, évidemment, il faut enseigner la théorie des acides et bases de Lewis, mais avec une modification appropriée du langage.

Propositions pour l'enseignement

Une multitude d'étudiants étudient la chimie en premier cycle parce que certaines connaissances de base dans ce domaine sont présumées utiles dans des professions bien différentes de celle de chimiste. Il y a aussi les futurs techniciens de laboratoire qui n'ont besoin que de l'aspect pratique du métier. C'est une tentation pour les auteurs, éditeurs et enseignants d'adapter leur message à cette masse pour des raisons variées et légitimes. Les propositions qui suivent concernent les étudiants qui se destinent à des études prolongées en sciences exactes. Ces jeunes gens sont sans doute, en moyenne, plus forts en mathématiques que leur homologues américains - trop forts, peut-être, mais les choses étant ce qu'elles sont, autant en profiter. Notons que le dernier programme de chimie des classes préparatoires, valable aussi pour le Deug-2, demande l'introduction de la notion d'orbitale frontière, à propos des alcènes et du carbonyle [10]. La démarche suivante s'inspire de la pratique habituelle des calculs d'orbitales moléculaires sans optimisation.

Remarquons d'abord la grande stabilité, le caractère définitif des découvertes de chimie organique qui s'expriment par une propriété géométrique. Viennent immédiatement à l'esprit l'énantiométrie, l'hexagone benzénique, le carbone tétraédral, la planéité de l'éthylène et la linéarité de l'acétylène, l'état de transition SN_2 , et la conformation du cyclohexane. Bien qu'il ait été possible de retrouver la structure de quelques molécules simples seulement à partir des données atomiques, je propose de considérer à ce niveau la structure géométrique des molécules comme une donnée fondamentale, indépendamment de toute explication. Mais il faut éviter de donner au trait de valence, juste un dessin, une réalité physique autre que purement géométrique. Après le choix d'un repère orthonormé, on positionne les orbitales atomiques sur les atomes et on définit correctement l'orbitale moléculaire comme un vecteur de l'espace vectoriel défini par les orbitales atomiques.

Il s'agit maintenant de regrouper ces orbitales atomiques en orbitales moléculaires avec le moins de calculs possibles. On traitera donc à ce stade le cas de l'interaction de deux

orbitales atomiques. On construit le diagramme correspondant à deux orbitales d'énergie différente. Ce calcul introduit les intégrales de recouvrement, $S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ et d'échange $\beta = \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle$. Le diagramme bien connu permet de poser un certain nombre de notions : niveaux d'énergie, orbitales liantes et anti-liantes, répulsion des orbitales pleines, recombinaison radicalaire. Le rôle de la symétrie et de la différence d'énergie des orbitales atomiques composantes apparaîtra dans la discussion de l'équation qui donne l'énergie :

$$(E-E_1)(E-E_2) = (\beta-ES)^2$$

On admettra sans démonstration que les principes dégagés dans cette étude élémentaire ont une valeur générale. Chaque fois que c'est possible, on relie les quantités introduites par le calcul à des données expérimentales comme les potentiels d'ionisation ou les transitions en ultraviolet.

Pour traiter une fonction dans le cours, on prend un représentant simple, par exemple l'éthylène ou le formaldéhyde. On classe les orbitales atomiques en fonction de leurs propriétés de symétrie par rapport à celles de la molécule (par exemple, symétriques ou antisymétriques par rapport au plan de symétrie de la molécule dans le cas de l'éthylène). On combine ensemble les orbitales de même symétrie et on arrive sans peine aux orbitales frontières à partir desquelles on peut classer les réactions. Signaler au passage que la théorie revient à considérer la molécule comme un superatome où l'orbitale la plus haute occupée joue le rôle de la couche de valence d'un atome. De même que la molécule est construite par l'interaction d'orbitales atomiques, l'état du système en début de réaction est construit en utilisant les orbitales moléculaires.

On introduira la réactivité par la forme simplifiée [26, 27] de la variation d'énergie lorsqu'un nucléophile s'approche d'un électrophile, donnée sans démonstration :

$$-\Delta W = 2 \times (\beta c_e c_n)^2 / (E_e - E_n)$$

On peut signaler que, en toute rigueur, le calcul fait apparaître aussi un terme répulsif proportionnel à la somme des charges électroniques totales des atomes des sites réagissant, qui contrarie la réaction, et dans certains cas un terme d'attraction (ou de répulsion) électrostatique qui peut favoriser (contrarier) la réaction. Il ne faut pas donner à l'étudiant l'impression que le calcul va désormais remplacer l'expérimentation. On peut souligner qu'il ne s'applique qu'à des édifices isolés et que, dans la pratique, il faut aussi tenir compte d'un grand nombre de paramètres dont l'effet n'est pas toujours prévisible. L'avantage de cette formule, c'est qu'elle fait apparaître les facteurs de réactivité, et qu'elle permet, en conséquence, classification et discussion qualitative. En plus des conclusions évidentes sur les facteurs favorables à une réaction, $E_e > E_n$, et la différence $E_n - E_e$ pas trop élevée, et une population électronique élevée des orbitales frontières au niveau des atomes en contact, on peut montrer que la présence du facteur β , nul pour des orbitales de symétrie différente, introduit avec clarté le rôle de la symétrie dans les interactions.

J'ai soumis un cours fondé sur ces propositions à des enseignants de mathématiques et de physique du premier cycle, deuxième année, à Orsay, et ils ont jugé qu'il n'y avait aucune notion mathématique de niveau supérieur à ce que doivent savoir leurs élèves.

Références

- [1] Fukui K., Yonezawa Y., Shingu H., *J. Chem. Phys.*, **1952**, 20, p. 722.
- [2] Bigot B., Volatron F., *L'Act. Chim.*, **1984**, p. 43.
- [3] Nguyen Tron Ahn, Bui Tho Thanh, *L'Actualité Chim.*, **1987**, p. 1.
- [4] Ohanessian G., Maitre P., Hiberty P.C., *L'Act. Chim.*, **1989**, p. 33.
- [5] Rivail J.L., *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, InterEdition/CNRS, Paris, **1989**, 426 p.
- [6] Ahn N.T., *Orbitales Frontières*, InterEditions/CNRS Editions, Paris, **1995**, 265 p.
- [7] Flemming I., *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley & Sons, Londres, **1976**, 247 p.
- [8] Jean Y., Volatron F., *Les orbitales moléculaires en chimie*, McGraw Hill, Paris, **1991**, 343 p.
- [9] Chaquin P., *Bull. Union Phys.*, **1984**, p. 9.
- [10] L'auteur remercie l'un des arbitres de lui avoir signalé la référence [9] et le programme des classes préparatoires.
- [11] Wiberg K.B., Marquez M., Castejon H., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, p. 6817.
- [12] Lewis G.N., *Science*, **1917**, 46, p. 297.
- [13] Bohr N., *Phil. Mag.*, **1913**, 26, p. 1.
- [14] Lewis G.N., *Science*, **1917**, 46, p. 297.
- [15] Lewis G.N., *Trans. Faraday Soc.*, **1923**, 19, p. 452.
- [16] Lewis G.N., *J. Chem. Phys.*, **1933**, 1, p. 17.
- [17] Berson J.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 2750.
- [18] Levine I.N., *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1991**, 629 p.
- [19] Christofferson R.E., *Basic Principles and Techniques of Molecular Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, New York, **1989**, 573 p.
- [20] Atkins P.W., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, **1983**, 471 p.
- [21] Atkins P.W., *Quanta*, Oxford University Press, Oxford, **1991**, 433 p.
- [22] Atkins P.W., Friedman R.S., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, **1997**, 545 p.
- [23] Burdett J.K., *New J. Chem.*, **1997**, 21, p. 289.
- [24] Kutzelnigg W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 573.
- [25] Gillespie R.J., Hargittai I., *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, **1991**, p. 226.
- [26] Klopman G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p. 223.
- [27] Salem L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1968**, 90, p. 543 et 553.

- **La sécurité dans les laboratoires**
- **Produits chimiques et danger**
- **Chimie et environnement**

A l'occasion des 15^e Jirec (Besançon, mai 1998), des articles parus dans *L'Actualité Chimique* de 1980 à 1998 ont été sélectionnés et regroupés (317 pages), et sont maintenant disponibles à la SFC au prix de 100 F (+ 30 F de frais de port).

Réalisation : Nicolas Cheymol, Bernard Montfort.

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

Comment organiser les Doctoriales ?

Les Doctoriales 1997 du « Grand Sud » d'Aix-Marseille III

Émile Jean Vincent* responsable des Doctoriales à l'université d'Aix-Marseille, **Marie-France Sarion**** responsable de la communication à l'université d'Aix-Marseille

Les universités, en collaboration avec l'Association Bernard Gregory, sont invitées à organiser, pour les étudiants préparant une thèse, un séminaire intitulé « Doctoriales » afin de leur faire découvrir les potentialités qu'ils acquièrent en dehors du domaine strict de leurs recherches finalisées et en quoi celles-ci peuvent être appréciées par les milieux professionnels ; en quelque sorte, ces Doctoriales devraient modifier la mentalité des doctorants en leur révélant la formation humaine et générale acquise en thèse et donc faire évoluer leurs « demandes d'emploi vers des offres de services ».

Ce changement de perspective nécessite la rupture du « cocon » universitaire et une ouverture au monde professionnel ; dans la pratique, cette double mutation est mieux comprise si on s'appuie sur la dynamique de l'innovation qui est une caractéristique commune aux laboratoires de recherche et aux entreprises, mais aussi une condition impérative de leur reconnaissance et de leur survie. Faire découvrir, par les doctorants, les qualités acquises et, par voie de conséquence, leur rôle possible dans l'amélioration de la compétitivité des entreprises, constitue l'essentiel du message de ces Doctoriales.

Les quelques paragraphes suivants s'appuient sur l'expérience des Doctoriales du « Grand Sud » 1997 organisées par l'université d'Aix-Marseille dont les responsables ont bénéficié de l'aide très efficace de MM. Texier et Desthuilliers.

Le premier bilan est encourageant, pas seulement par son ambiance sym-

pathique mais par un début de prise de conscience sur les nouveaux rapports « maîtres-doctorants » ; c'est dans cette perspective d'éveil des doctorants aux réalités intérieures et extérieures à l'université que réside la « rentabilité » d'un tel séminaire sans laquelle il ne vaudrait pas de se lancer dans une réalisation difficile, lourde et, disons le clairement, pas toujours reconnue...

Doctorants intéressés

Compte tenu de l'organisation sur 3 ans du travail d'un doctorant, ce séminaire doit se situer assez tôt dans cette période pour permettre à l'étudiant de penser son projet personnel et de le murir tout en faisant progresser son sujet de recherche. C'est pourquoi les Doctoriales s'adressent préférentiellement aux étudiants attaquant leur deuxième année de thèse et sont organisées plutôt en début d'année universitaire.

Principe du séminaire

Fil directeur

Les raisons d'un fil directeur affiché et connu sont :

- connecter et coordonner logiquement les diverses interventions de la semaine : l'ensemble est ainsi plus lisible pour les participants,
- donner un référentiel aux intervenants
- formaliser le but poursuivi : faire comprendre que la thèse est, dans le projet professionnel, l'interface entre le temps des études et le temps du travail en entreprise,
- justifier la tactique adaptée à ce but : équipes pluridisciplinaires ayant à inventorier des informations sur certaines pratiques caractéristiques du

monde industriel et à en dégager une ligne de conduite dans le cadre d'une activité bien précise : le projet innovant.

Lieu du séminaire

Pour des raisons d'efficacité, la Doctoriale est du type séminaire résidentiel, ce qui implique sa tenue dans un établissement hôtelier pouvant assurer l'hébergement (logement et restauration) d'environ 110 personnes, soit 100 doctorants et 10 organisateurs et intervenants pendant 5 jours et 4 nuits.

Compte tenu de son utilisation, l'établissement retenu doit pouvoir mettre à la disposition des organisateurs :

- une grande salle de conférences pour les réunions plénières et la réalisation d'un plateau TV,
- un centre logistique (ressources, liaisons, matériels),
- une dizaine de pièces permettant d'accueillir les équipes et de favoriser les rencontres et les échanges,
- dans chaque salle réservée au travail d'équipes, une ligne téléphonique permettra, par installation d'ordinateurs multimédia, d'accéder à des interlocuteurs extérieurs ou aux ressources d'Internet
- la proximité de sites industriels nombreux et diversifiés est hautement souhaitable car elle permet de proposer un choix très divers pouvant convenir au plus grand nombre de doctorants et cela en minimisant le temps et la fatigue du transport.

Structure opérationnelle

Chef de projet

Le chef de projet est le président de l'université organisatrice ou son délé-

* Aix-Marseille III, Faculté de Saint-Jérôme.
Tél. : 04.91.28.85.88.

** Aix-Marseille III, communication de l'université, rue Robert Schumann.
Tél. : 04.42.17.27.91. Fax : 04.42.17.27.94.

gué, assisté d'un ou deux universitaires délégués par lui.

Comité de parrainage

Pour assurer la reconnaissance et l'ouverture régionale et professionnelle de notre séminaire, il est constitué un comité de parrainage comportant des acteurs économiques et sociaux institutionnels ou reconnus.

Il est nécessaire, en particulier, de prendre contact avec les personnalités régionales et les acteurs économiques régionaux afin qu'ils participent à ce comité de parrainage (conseil régional, conseil général, mairies, union patronale, direction régionale de l'Industrie et de la Recherche).

Comité interuniversitaire de programme

Ce comité, composé d'universitaires ayant des responsabilités au niveau des écoles, des formations doctorales ou des relations entre l'université et le milieu industriel, a en charge l'élaboration, l'équilibre du programme et le choix des intervenants : il est composé paritairement de représentants des universités associées et de l'Association Bernard Gregory.

Le comité d'organisation

Le comité d'organisation, élément opérationnel, est composé en majeure partie d'universitaires, de professionnels et d'étudiants de l'université organisatrice : il est complété par des observateurs des universités associées.

Répartition des tâches

Les tâches matérielles à assumer sont les suivantes avec la désignation, pour chaque poste, d'un ou deux universitaires ou étudiants de l'université organisatrice :

- coordination générale,
- coordination des intervenants : industriels, docteurs, juniors et seniors,
- évaluation et compte rendu,
- relations avec les entreprises,
- budget (chef du service du budget de la faculté),
- secrétariat,
- communication interne et interuniversitaire,
- presse et communication (respon-

sable communication de l'université organisatrice),

- responsable de la session affiches (posters),
- délégation à la réalisation vidéo,
- édition des documents,
- gestion matériel informatique.

Organisation pratique

Dès leur arrivée, les doctorants sont affectés à une « équipe d'activité » ; composées de 8 à 10 personnes, ces équipes, qui constituent les cellules de base pour les réalisations, conférences, rapports, durant le stage, ont pour but de mettre en pratique une coopération imposée, ce qui est souvent le cas dans la réalité. Enfin, les organisateurs doivent veiller à obtenir dans chaque équipe la plus grande diversité géographique et disciplinaire, le but poursuivi étant que chacun apprenne à trouver sa place dans un groupe.

Préévaluation

Quelques mois avant la doctorale, un document est envoyé aux doctorants qui se sont signalés au comité d'organisation après l'annonce par voie d'affiches, de circulaires et de courrier électronique. Les réponses sont analysées par l'intervenant extérieur à l'université chargée de l'évaluation et le résultat de cette analyse est présenté dès la 1ère rencontre du séminaire.

Rencontre avec les entreprises

Le site où a lieu le séminaire est choisi en fonction de la proximité et de la diversité des entreprises qui y sont implantées, usines, grands groupes, zones industrielles et activités de service. (Pour les doctorales du « Grand Sud », on a choisi le triangle Fos, Aix-Les Milles, Marseille).

Rencontres avec des docteurs recrutés par des entreprises

Les équipes d'activité reçoivent, pendant une demi-journée, des jeunes docteurs ayant maintenant un emploi de cadre qui leur exposent la trajectoire qu'ils ont suivie, leurs motivations et leurs conditions d'insertion. Une séance générale permet de confronter les

diverses expériences des intervenants et les préoccupations des doctorants.

Intervenants

Les intervenants sont, par principe, extérieurs aux universités et leurs CV ainsi que les synopsis de leurs interventions sont distribués au début de la rencontre.

Séance de présentation des doctorants par affiches (posters)

Chaque doctorant doit présenter son travail de recherche, non pas comme pour une réunion scientifique, mais de manière à être compris et apprécié par les autres participants d'origines très diverses.

Emploi du temps des Doctoriales

Dans la perspective choisie pour les doctoriales, l'emploi du temps est organisé de la manière suivante :

- 1,5 jour sur la connaissance de l'entreprise,
- 2 jours sur l'innovation,
- 1,5 jour sur le projet personnel et le bilan du stage.

Dans la conjoncture actuelle, l'image classique du chercheur enfermé dans son laboratoire et coupé du monde a besoin d'être dépoussiérée et de laisser enfin la place à la réalité : des jeunes hommes et femmes dotés d'une formation solide, de compétences étendues, du goût de chercher et de trouver, de la possibilité de se remettre en question, de la capacité d'innovation et, bien souvent, de qualités exceptionnelles pour le travail en équipe et pour relever les défis.

Les docteurs des universités françaises ont des atouts que les entreprises négligent. Les universités vont donc aider leurs futurs docteurs à les faire se manifester et reconnaître dans le cadre des Doctoriales.

Les diverses évaluations effectuées à partir des Doctoriales de 1997 ont montré l'utilité de ce programme. L'université comble un besoin et une attente. Fortes de l'expérience passée, les Doctoriales suivantes devraient être encore plus performantes.

Les responsables de formations doctorales et les directeurs de recherche peuvent être assurés que les étudiants qui assisteront à ce séminaire n'auront pas perdu leurs temps.

A propos de l'utilisation des bases de données de réactions

Jacques Coste* maître de conférences, Olivier Gien** ingénieur, Andreas Dietz* post-doct, Claude Laurenço* directeur de recherche CNRS

Summary : *About using reaction databases*

Reaction databases are very useful tools for the synthetic chemist. However, some aspects such as completeness, retrieval of synthetic methods or mapping have to be taken into account in view to use them successfully. This note discusses these problems on the basis of some examples taken from the interrogation of both MDL (ISIS) and Beilstein CrossFireplusReactions databases.

Mots clés : *Bases de données de réactions, exhaustivité, méthodes de synthèse, mapping.*

Key-words : *Reaction databases, completeness, synthetic methods, mapping.*

L'interrogation des bases de données de réactions chimiques (BDR) trouve différentes applications en synthèse organique. Ces bases permettent, en particulier, de retrouver des réactions ou des méthodes de synthèse inconnues de l'utilisateur, de valider une idée en vérifiant que des réactions similaires sont connues ou encore de retrouver des conditions expérimentales pour une réaction particulière. Enfin, faute d'avoir à sa disposition des systèmes informatiques d'aide à la synthèse performants, le chimiste peut se servir de ces bases lors de l'établissement du plan de synthèse d'une molécule cible.

Les BDR sont des outils couramment employés par les chimistes organiciens. Si, en 1994, E. Zass [1] pouvait regretter qu'elles soient peu utilisées dans le cadre universitaire, la situation a considérablement évolué. Grâce à des tarifs académiques, l'interrogation des bases des sociétés MDL (exploitées par le système ISIS) [2] et Beilstein (CrossFireplus Reactions) [2] est possible sur Titane [3], serveur national de bases de données chimiques ; des situations semblables existent dans de nombreux pays [4].

Nous nous intéressons aux BDR pour plusieurs raisons : d'une part, dans le cadre de la construction de la base de connaissance d'un système d'aide à la conception de plans de synthèse (RESYN) [5] ; d'autre part, en tant que laboratoire partenaire du serveur Titane ; enfin, pour l'un d'entre nous, dans le cadre de l'enseignement de la synthèse organique.

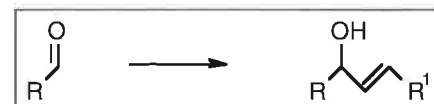
Les BDR sont constituées de la description (schéma réactionnel) de réactions particulières auxquelles sont associées des informations (conditions réactionnelles, résultats expérimentaux, références bibliographiques). Notre propos sera limité aux bases de données de réactions ISIS [2b] et Beilstein [2b] qui sont accessibles sur le serveur Titane [3]. ISIS est constituée de réactions sélectionnées (actuellement 750 000) ; Beilstein a une vocation exhaustive [6], cette base contient 10 millions de réactions dont 5 millions sont accessibles par des requêtes par schéma réactionnel (graphical reactions) et 5 millions (nongraphical reactions) ne le sont pas encore par ce type de requête.

Les requêtes peuvent avoir différents objets (réaction, réactant, produit, réactif, catalyseur, conditions, résultats expérimentaux, etc.) et être formulées de différentes façons (schéma réactionnel par structure exacte ou sous-structure, formule brute, nom, valeurs numériques).

Nous n'aborderons ici que le cas des requêtes sous-structurales par schéma réactionnel. Si la puissance des BDR est, en grande partie, due à cette possibilité d'interrogation, la pratique des bases montre l'existence de certaines contraintes et limites dont l'utilisateur doit être averti. La documentation disponible étant peu explicite à ce sujet, notre but est de faire part de quelques problèmes auxquels nous avons été confrontés. A notre connaissance, seul un ouvrage récent aborde, dans un de ses chapitres [7], certains des points qui sont soulignés dans ce manuscrit [8]. Concernant Beilstein, il ne sera pas question de l'utilisation de cette base pour la recherche des composés définis, de leur préparation ou de leurs propriétés : de ce dernier point de vue, Beilstein est une base de données unique.

Nous allons, sur un exemple, mettre en évidence les problèmes qui seront ensuite étudiés plus en détails. Considérons la recherche d'exemples de la réaction figurée sur le schéma 1 [9].

Schéma 1 ^(a)



^(a) Ce schéma ne comporte ni le mapping [10] ni les contraintes qui ont été précisées dans les requêtes [9].

* GDR 1093 - UPR 9023, CCIPE, 141, rue de la Cardonille, 34094 Montpellier Cedex 5. Fax : 04.67.54.24.32.

E-mail : coste@ficco.ccipe.montp.inserm.fr

** Sanofi Chimie, Route de Gap, 04200 Sisteron.

On obtient pratiquement le même nombre de réponses avec les deux bases (tableau I) et, sur les 5 méthodes de synthèse retrouvées dans chaque base, 4 sont présentes dans les deux listes de réponses. Cependant, alors que 7 références retrouvées avec Beilstein (base à vocation exhaustive) ne le sont pas avec ISIS (réactions sélectionnées), il est plus inattendu de retrouver, avec ISIS, 7 références qui ne le sont pas avec Beilstein. Deux de ces références concernent des « nongraphical reactions » ; une est extraite du journal *Synlett* ; une autre concerne une réaction multi-étapes. Enfin, pour les trois dernières références, les réactions correspondantes sont indexées dans Beilstein sans mapping [10], elles ne sont pas retrouvées car le mapping était précisé dans la requête.

Ces résultats mettent en évidence trois problèmes : (i) l'exhaustivité des bases, (ii) la présence (ou l'absence) des réactions multi-étapes, (iii) les problèmes de mapping.

Exhaustivité des bases

Aucune source de données (informatisée ou papier) n'est exhaustive au sens strict. C'est, par nature, le cas d'ISIS qui est constituée d'une sélection de réactions, mais c'est aussi le cas de Beilstein. En effet, Beilstein contient 7 millions de composés alors que 13 millions de composés organiques sont indexés dans les *Chemical Abstracts* [11]. Par ailleurs, lors d'une requête par schéma réactionnel, on ne pourra accéder qu'aux 5 millions de « graphical reactions ». De plus, s'il est indiqué dans la documentation de Beilstein que depuis 1980 la plupart des composés organométalliques ne sont pas indexés mais le sont dans la base Gmelin, on est par contre mal informé du nombre et des titres des journaux qui sont analysés pour constituer la base. Warr donne les indications suivantes [12] : jusqu'en 1980, Beilstein tentait de couvrir toute la littérature ; dans les années 80, 85 journaux étaient analysés ; ce nombre a augmenté, après 1990, pour atteindre actuellement 180. Sans tenir compte du problème de l'indexation des brevets, il est clair que tous les journaux intéressants la chimie organique ne sont pas analysés, ou ne l'ont pas été dans le passé. Par exemple, il

n'y a pas de référence postérieure à 1979 pour *Int. J. Pept. Protein Res.*, on trouve une seule référence antérieure à 1996 pour *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (publié depuis 1990) et il n'y a pas de référence antérieure à 1997 pour *Synlett* (publié depuis 1990) [13].

Types des réactions qui sont décrites dans les bases

Un des intérêts des bases devrait être de permettre de retrouver non seulement des réactions particulières, mais aussi des méthodes de synthèse, une méthode de synthèse étant caractérisée par la transformation structurale générique qu'elle permet d'opérer, indépendamment du nombre d'étapes et du mécanisme des réactions impliquées. La question se pose de savoir comment cette notion de méthode de synthèse est prise en compte dans les BDR : peut-

on, par exemple, accéder au bilan global d'une séquence réactionnelle, ou seulement aux étapes intermédiaires ?

Dans l'exemple ci-dessus (schéma 1, tableau I), une réaction multi-étapes retrouvée dans ISIS ne l'est pas dans Beilstein où elle n'est décrite qu'étape par étape.

La méthode bien connue de Corey-Seebach (schémas 2-a,b) permet le passage d'un aldéhyde à une cétone [14]. La recherche d'exemples de cette méthode (schéma 2-b), formulée par la requête du schéma 2-c, fournit une seule réponse dans ISIS [15a], réponse qu'il faut retrouver dans une liste de 1 130 réponses [15b]. Dans Beilstein, avec une formulation semblable ($R' = \text{alkyl}$), on n'obtient pas de réponse correspondant à la méthode recherchée. Cependant, dans les deux bases, on trouve de nombreux exemples pour chacune des étapes de la méthode.

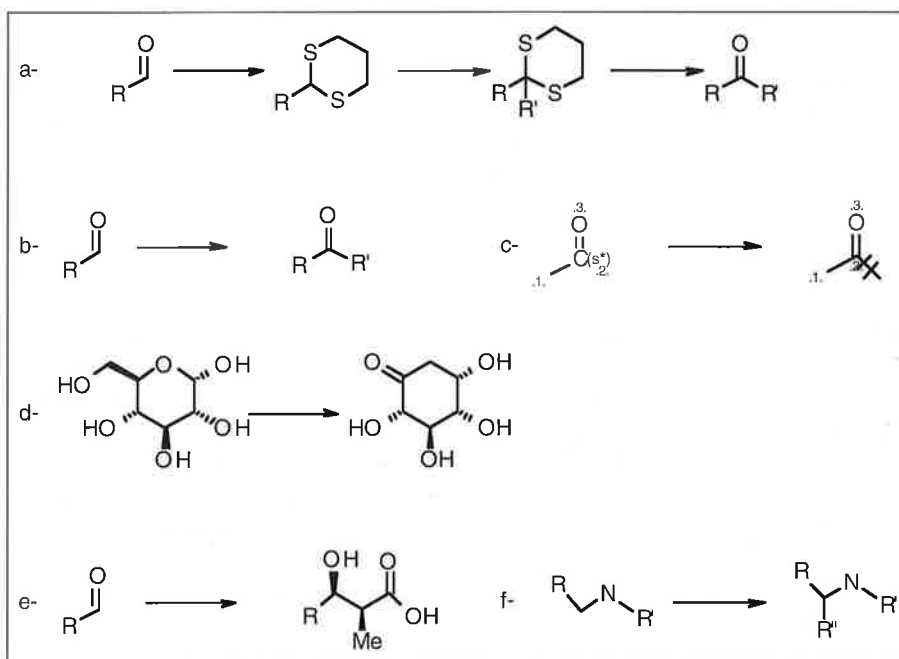
La méthode (multi-étapes) du schéma 2-d, basée sur la réaction de Ferrier

Tableau I.

Base	Réponses	Références	Recouvrement des références ^(a)	Méthodes de synthèse
ISIS	13	12	5	5
Beilstein	12	12		5

^(a) Nombre des références identiques qui sont présentes dans les deux bases.

Schéma 2^(a).



^(a) Dans le schéma 2-c, toutes les substitutions sont permises, sauf pour l'atome de carbone noté C(s*) qui porte un atome d'hydrogène. Les atomes qui sont mappés portent le même numéro.

⊕ : indique que la liaison doit être formée.

[16], n'est décrite, dans les deux bases, qu'étape par étape. La méthode (multi-étapes) d'Evans (*schéma 2-e*) [17] n'est présente, en tant que telle, que dans ISIS. A une requête concernant l'alkylation en α d'amines secondaires (*schéma 2-f*), Beilstein donne 2 méthodes multi-étapes au lieu de 7 retrouvées avec ISIS.

ISIS est qualifiée de « database of synthetic methodology » [18] et est réputée pour contenir des « synthetic methods » [18]. La documentation de Beilstein est peu explicite. Pour les données jusqu'en 1959, la construction de la base [19] a été faite à partir du Beilstein Handbuch dont l'objet principal est la molécule ; on conçoit que, jusqu'à cette date, la base ne contienne, principalement ou exclusivement, que des réactions mono-étape. Après cette date, et plus particulièrement depuis 1980, date à partir de laquelle les informations ont été directement tirées de la littérature primaire [19], on peut par contre concevoir que des réactions multi-étapes aient été indexées : effectivement, c'est parfois le cas.

Les exemples ci-dessus montrent que, lors de la recherche de méthodes de synthèse dans les BDR, il faut tenir compte de ce que les méthodes multi-étapes peuvent ne pas être indexées, en tant que telles, en particulier dans Beilstein, mais aussi dans ISIS.

Problème du mapping

Dans les deux bases, lorsqu'on indique dans le schéma de la requête un (des) réactant(s) et un (des) produit(s) de réaction, il faut, en principe, mapper [10]. Dans le cas d'ISIS, on peut utiliser la fonction de mapping automatique (Automap) ou faire un mapping manuel total ou partiel. Pour Beilstein, le mapping est uniquement manuel et est laissé au choix de l'utilisateur.

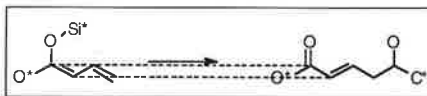
Faut-il mapper ou ne pas mapper ? Les deux modes sont possibles, cependant, dans le cas d'une requête par sous-structure, ne pas mapper conduit le plus souvent à l'obtention d'un ensemble de réponses très important et globalement non pertinent (*cf.* ci-dessous). Toutefois, la question du mapping se pose car, comme nous allons le voir, les réactions sont parfois indexées sans mapping et parfois avec un mapping chimiquement non pertinent.

Absence de mapping

Dans l'exemple donné ci-dessus (*schéma 1, tableau I*), 3 des réactions trouvées avec ISIS ne l'étaient pas avec Beilstein faute d'être indexées dans la base avec indication du mapping. Une interrogation sans mapping ne résout pas le problème car on obtient alors une liste de 311 réponses dont la plupart ne correspondent pas à la question que l'on souhaitait poser. Il est fastidieux de rechercher les bonnes réponses dans cette longue liste : dans un tel cas, l'utilisateur fera probablement une requête avec mapping et il perdra de l'information.

Dans d'autres cas, une requête sans mapping s'impose. Par exemple, dans Beilstein, on n'obtient pas de réponse à la requête correspondant au *schéma 3*, si elle est posée en précisant le mapping tel qu'il est indiqué. Par contre, sans le mapping, on obtient 6 réponses pertinentes. Dans la base, aucune de ces 6 réactions n'est mappée.

Schéma 3^(a).



^(a) Les atomes qui sont mappés sont joints par un trait pointillé. Sur les atomes affectés d'une étoile (*), toutes les substitutions sont permises.

Le problème d'absence de mapping se retrouve également dans ISIS. Une exploration des bases donne les résultats suivants [20]. Dans ISIS, l'absence de mapping n'apparaît que dans la base ChemInform (la plus importante des sous-bases d'ISIS) où elle peut être estimée à 14,5 % ; cela conduit à un taux de 9 % pour l'ensemble de la base. Dans le cas de Beilstein, on peut estimer ce taux à 30 %.

Mapping « faux »

Un autre problème lié au mapping concerne l'existence de réactions qui ont été saisies dans les bases avec un mapping qui ne reflète pas le mécanisme de la réaction qui est décrite.

Considérons la recherche de méthodes de synthèse de céral à partir d'une cétone. Si, dans ISIS, la requête est faite sans mapping, comme sur le *schéma 4-a*, on obtient 3 104 réponses dont un grand nombre, comme celle du

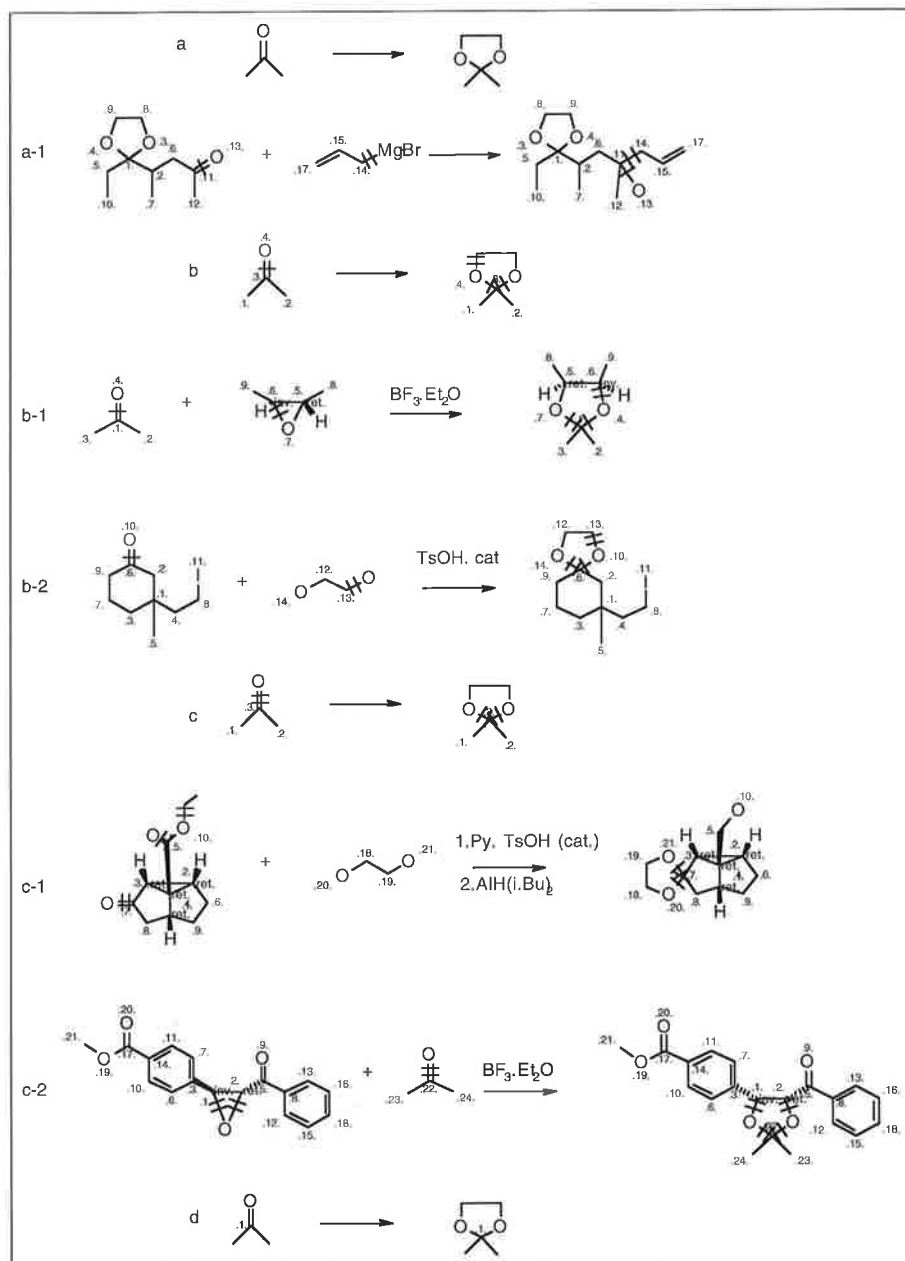
schéma 4-a-1, ne concerne pas la formation d'un céral à partir d'une cétone. Il est normal d'obtenir cette réponse : un des réactants contient une cétone, le produit de la réaction une fonction céral et la requête ne précisait pas que le céral devait provenir de la cétone. Il convient donc de mapper.

A partir de 4-a, par utilisation, de l'Automap, on obtient le mapping indiqué sur le *schéma 4-b*. Avec cette requête, on accède à une liste de 495 réponses (liste 1) contenant des réactions de formation d'un céral par réaction entre une cétone et un époxyde (39 réponses, par ex., *schéma 4-b-1*) et, principalement, des réactions entre une cétone et un diol (*schéma 4-b-2*). Si les réactions cétone + époxyde sont indexées avec un mapping en accord avec le mécanisme de réaction, cet accord n'existe pas pour les réactions cétone + diol. Avec un mapping manuel correspondant au mécanisme de la réaction d'acétalisation d'une cétone par un diol (*schéma 4-c*) [21], on obtient une liste de 401 réponses (liste 2). Cette liste contient principalement des réactions cétone + diol (*schéma 4-c-1*), indexées dans la base avec un « bon mapping » mais aussi 6 réactions céral + époxyde (*schéma 4-c-2*) qui ont été indexées avec un mapping *a priori* « faux » (d'après ce mapping, les quatre liaisons carbone-oxygène du céral seraient formées et les atomes d'oxygène du céral ne proviendraient ni de la cétone ni de l'époxyde).

En utilisant la fonction Logic, on constate qu'une seule réponse est commune aux deux listes. Pour avoir toutes les réponses, il faut donc interroger successivement avec les deux types de mapping (4-b et 4-c), puis faire la somme des réponses des deux listes. Appelons liste 3 (895 réponses) la liste ainsi obtenue.

On pourrait penser accéder à la liste 3 en ne précisant qu'un « mapping minimum ». Avec une requête selon le *schéma 4-d*, où seul le carbone du carbonyle est mappé, on obtient une liste de 1 282 réponses. Cette dernière liste contient, outre les réponses de la liste 3, 388 nouvelles réactions dont 16 sont mappées et 372 ne le sont pas ; il s'agit de réactions d'acétalisation non mappées, de réactions d'acétalisation avec mapping erroné et, principalement, de

Schéma 4 (a).



(a) Les atomes qui sont mappés portent le même numéro. Pour les schémas a, b, c et d, toutes les substitutions sont permises sur les atomes de carbone. Les schémas a-1, b-1, b-2, c-1 et c-2 correspondent à ceux qui ont été obtenus dans les réponses ; en outre, les réactifs et catalyseurs ont été rajoutés sur les flèches de réaction. Les notations ret. et inv. indiquent une rétention ou une inversion de configuration.

⊕ : liaison rompue ou formée ⊖ : liaison transformée

réactions non mappées qui ne concernent pas la formation d'un cétal.

Ainsi, concernant l'obtention d'un cétal à partir d'une cétone, il ne semble pas y avoir de façon directe d'accéder à une liste exhaustive de réponses pertinentes.

Une remarque supplémentaire paraît s'imposer : lors de la recherche de méthodes permettant le passage d'une cétone à un cétal, on trouve, en particulier, les deux méthodes : cétone + diol (schémas 4-b-2 et 4-c-1) et cétone +

époxyde (schémas 4-b-1 et 4-c-2). Il semble satisfaisant que ces méthodes soient retrouvées quel que soit le mapping utilisé pour la requête (mapping proposé par l'Automap (schéma 4-b) ou mapping manuel (schéma 4-c)). Toutefois, ce succès est paradoxalement dû à la présence de réactions indexées dans la base avec des erreurs de mapping. Inversement, dans le cas où le mapping reflète bien le mécanisme de la réaction, il faudra connaître le mapping, donc la réaction elle-même, pour la

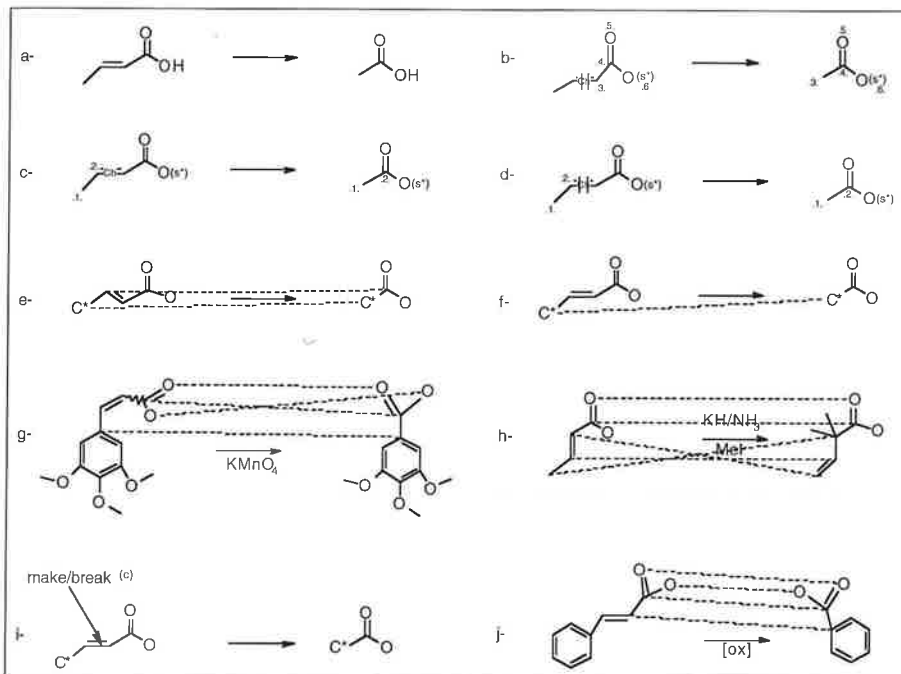
retrouver. Ce problème structurel des BDR doit être pris en compte par les utilisateurs.

Avec Beilstein, on rencontre des problèmes semblables lors de la recherche de réactions de cétylation des cétones. En outre, dans cette base, il semble que les réactions cétone + époxyde soient indexées sans mapping. Si l'utilisateur ne connaît pas cette méthode, il n'en trouvera des exemples que par exploration de la longue liste de réponses (17 960) obtenue par une requête sans mapping.

La recherche de méthodes permettant d'effectuer la réaction du schéma 5-a (oxydation de la double liaison) donne une autre illustration du problème des mappings chimiquement non pertinents. Dans ISIS, à partir de 5-a, l'Automap fournit 5-b. Ce mapping ne correspond pas à celui qui aurait été fait par un chimiste ; cependant, avec cette requête, on obtient une réponse pertinente parmi les 6 réponses (liste A) qui sont obtenues. Avec un mapping manuel selon 5-c, on obtient une liste (liste B) de 58 réponses dont 52 ne sont ni pertinentes ni mappées. Les 6 réponses pertinentes de la liste B (où l'on retrouve la réponse pertinente de la liste A) sont les seules qui sont obtenues lorsque la requête précise que la double liaison est rompue (schéma 5-d). C'est donc le mapping manuel complet 5-d qu'il convient d'utiliser.

Dans Beilstein, on peut vérifier que la requête sans mapping (schéma 5-a) conduit à des réponses (4 936) dont la plupart ne sont pas pertinentes. Avec une requête selon le schéma 5-e, on obtient seulement 2 réponses, d'ailleurs pertinentes. En précisant le mapping pour un seul atome, schéma 5-f, on obtient une liste de 99 réponses. Certaines (49 réactions) sont pertinentes, comme celle du schéma 5-g ; elles n'ont pas été trouvées précédemment car elles sont indexées avec un mapping faux qui est reproduit sur le schéma 5-g tel qu'il apparaît dans la réponse. D'autres réponses ne sont pas pertinentes et correspondent, soit à des réactions semblables à celle du schéma 5-h (21 réactions), soit à d'autres types de réactions. Pour les 21 réactions semblables à celle du schéma 5-h, le mapping est évidemment faux. Ces réactions viennent encombrer la liste des

Schéma 5 (a, b, c).



(a) Dans les schémas a-d (ISIS), les substitutions sont permises sur tous les atomes de carbone. O(s*) = OH. Les atomes qui sont mappés portent le même numéro, la notation Ch précise que la double liaison doit être dans une chaîne.

⊕ : liaison rompue ou formée ⊕ : liaison transformée

(b) Dans les schémas e-j (Beilstein), les atomes qui sont mappés sont joints par une ligne pointillée ; en l'absence de la notation C* les substitutions ne sont pas permises. Pour les schémas g, h et j, le mapping est la reproduction, totale ou partielle, de celui qui est indiqué dans les réponses ; les réactifs ont été rajoutés sur les flèches de réaction.

(c) Dans la requête correspondant au schéma i, make/break a été indiqué avec la notation ad hoc.

réponses et, surtout, elles ne seront pas retrouvées lorsqu'on recherchera des réactions de leur type en formulant une requête avec un mapping en accord avec le mécanisme réactionnel. On constate enfin qu'avec les requêtes 5-e et 5-f, on n'a pas retrouvé toutes les réactions correspondant au schéma 5-a qui sont présentes dans la base. En effet, avec la requête 5-i, c'est-à-dire en précisant seulement la liaison qui est affectée par la réaction, on accède à une liste de 61 réponses dont 6 répondent à notre problème mais ont été indexées avec un autre type de mapping faux (cf. schéma 5-j).

En conséquence, concernant la réaction du schéma 5-a, dans le cas d'ISIS, il faut faire un mapping *manuel* des atomes et indiquer la liaison qui est modifiée. Dans le cas de Beilstein, il faudrait faire plusieurs requêtes avec, en particulier, des formulations basées sur les intuitions que l'on peut avoir quant aux erreurs de mapping dans la base, ce qui n'est évidemment pas une solution raisonnable.

Zass [7] a noté le problème de l'absence de mapping et recommande, en

règle générale, de mapper dans le cas d'ISIS et de ne pas mapper dans celui de Beilstein. Au moins dans ce dernier cas, cette proposition ne semble pas satisfaisante.

Le mapping étant généralement indispensable lors de recherches sous-structurales, la question se pose de savoir quel type de mapping il convient d'utiliser. Dans l'aide d'ISIS, il est indiqué que : « Atom-atom maps in MDL reaction databases are usually assigned based on the apparent change in the reaction, rather than the actual reaction mechanism » et Zass [7] indique que le mapping ne doit pas être confondu avec un mécanisme de réaction. Le problème est que l'utilisateur ignore quelles sont les réactions pour lesquelles le changement apparent correspond au mécanisme et celles où ce n'est pas le cas. La documentation de Beilstein ne donne pas d'indication sur la façon dont le mapping des réactions est saisi ; dans le cas de cette base, le problème est très mal résolu : on est bien loin des critères de qualité dont se prévalent les concepteurs de la base [22].

En conclusion, pour une même question, on est conduit à faire des requêtes sans mapping *et* des requêtes avec différents mappings. Cette situation n'est pas satisfaisante, il conviendrait que toutes les réactions soient mappées et qu'elles le soient avec un mapping chimiquement pertinent.

Conclusion

L'intérêt des BDR ISIS et Beilstein en synthèse organique est indéniable, il n'est besoin, pour s'en convaincre, que de considérer le nombre des utilisateurs du serveur Titane et celui des interrogations qu'ils font quotidiennement. Il est notamment clair que l'interrogation par sous-structure permet un accès rapide à des informations qu'il peut être très long, voire impossible, d'obtenir par la documentation papier.

Si les utilisateurs ne peuvent être que convaincus de l'intérêt de ces outils, ils doivent aussi être avertis de l'existence de différents problèmes qu'ils sont susceptibles de rencontrer en les employant. C'est ce dernier point qui était l'objet de notre propos.

Nos observations montrent que ces BDR devraient être améliorées en vue de mieux répondre aux besoins des chimistes. Ainsi, il serait nécessaire (et facile), de mieux informer les utilisateurs quant à la littérature qui est couverte (Beilstein) ; il serait utile de présenter plus explicitement la philosophie qui préside au choix des réactions (ISIS) et à l'indexation (ou non) des méthodes de synthèse (ISIS, Beilstein) ; il serait enfin important de résoudre les problèmes de mapping. Par ailleurs, on peut noter, sans le développer ici [8b], le fait que, avec les BDR, on accède directement à des réactions particulières alors que le chimiste raisonne aussi (d'abord) à des niveaux généraux de description des réactions ; cela suppose une hiérarchisation et un classement des réactions contenues dans les bases. Cette catégorisation permettrait d'éviter certains des problèmes rencontrés, en particulier, de restreindre le volume des réponses [23].

Certains utilisateurs du serveur national Titane se posent la question de savoir s'il est utile de disposer des deux bases ISIS *et* Beilstein. Il nous semble, en accord avec Zass [7], que ces deux

bases sont complémentaires et doivent être utilisées conjointement.

Enfin, dans le cadre d'un accès des chercheurs et des étudiants français à des moyens d'information efficaces, d'autres bases de données chimiques pourraient être évaluées, en particulier, des bases de données de réactions parmi lesquelles on peut citer celles qui sont proposées par CAS [11], Infochem [24a], ISI [24b], et Synopsys [24c].

Références et notes

- [1] Zass E., *Chimia*, **1994**, *48*, p. 109.
- [2] a) Par commodité, nous utiliserons « ISIS » pour désigner les bases MDL exploitées par le système ISIS et « Beilstein » pour la base Beilstein Cross FireplusReactions ; b) Par la suite, ISIS désignera la base RXL132.DB (constituée des sous-bases ChemInform 98-92, Orgsyn, REACCS-JSM, CHC, RefLib) et Beilstein désignera Beilstein CrossFire plusReactions BS 9801 PR.
- [3] Titane (<http://vulcain.u-3mrs.fr>) est un serveur national (CNRS/MENRT) qui permet aux chercheurs académiques et étudiants français d'accéder aux bases suivantes : MDL Information System (Chem Inform RX, CHC, ORGSYN, REACCS-JSM, RefLib, SPORE, METBRO, ACD, NCI, MDDR, CMC) ; Beilstein Cross FireplusReactions ; Cambridge Structural Database ; Chirbase. Renseignements : A. Baldy (balddy@titane.u-3mrs.fr).
- [4] C'est le cas depuis de nombreuses années en Grande-Bretagne (<http://www.dl.ac.uk/CDS/cds.html>), aux Pays-Bas (<http://www.caos.kun.nl>), en Suisse, en particulier à l'ETH Zurich (<http://www.infochem.ethz.ch>), et dans un nombre de plus en plus grand de pays : voir Beilstein Brief II/1996 et I/1998 et le site <http://www.beilstein.com>
- [5] Vismara P., Régis J.-C., Quinqueton J., Py M., Laurenço C., Lapiéd L., *Actes des 12^e journées internationales sur les systèmes experts et leurs applications*, **1992**, p. 305 ; Vismara P., Jambaud P., Laurenço C., Quinqueton J., *Langages et modèles à objets : états et perspectives de la recherche*, Ducourneau R., Euzenat J., Masini G., Napoli A. (Eds), Collection didactique de l'INRIA, **1998**, vol. 19, p. 397.
- [6] La documentation de Beilstein (<http://www.beilstein.com/products/xfire/xfplusrxns.html>) qualifie CrossFireplusReactions de « Fully integrated reaction database : the performance of CrossFire, with the comprehensive coverage and quality only Beilstein can deliver »
- [7] Zass E., *The Beilstein System Strategies for Effective Searching*, S. R. Heller, Ed., ACS, Washington DC, **1998**, p. 99.
- [8] a) L'essentiel de ces résultats a été présenté par l'un d'entre nous (J.C.), en février 1998, lors d'une formation sur les bases de données en chimie organisée par P. Gerbier à l'UMII (Montpellier) ; b) Un article complet va être soumis pour publication.
- [9] Dans la requête, faite dans ISIS et dans Beilstein, on a indiqué le mapping [10] et les contraintes suivantes qui n'apparaissent pas sur le schéma 1 : la double liaison de configuration E se trouve dans une chaîne et la partie R de l'aldéhyde contient une fonction ester qui ne doit pas réagir dans les conditions de la réaction.
- [10] Lors de l'interrogation des BDR, le terme mapping est utilisé pour indiquer une relation de correspondance entre les réactants et les produits de la réaction. Cette relation concerne : l'appariement des atomes, l'indication des centres réactionnels et les changements de statut des liaisons. Dans ce manuscrit, afin d'éviter l'utilisation de périphrases (et faute de termes français adaptés), nous utiliserons les termes « mapping » et « mapper ».
- [11] <http://www.cas.org>
- [12] Warr W., *The Beilstein System, Strategies for Effective Searching*, S. R. Heller, Ed., ACS, Washington DC, **1998**, p. 149.
- [13] On trouve ces renseignements en questionnant par le mode « Facts » dans les champs jt et py.
- [14] March J., *Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4^e Edition, John Wiley & Sons, New York, **1992**, p. 474.
- [15] a) On retrouve cette réponse pertinente (R' = allyl) en faisant une requête (mode By Form) dans laquelle figure, outre le schéma 2-c, la précision que du propane dithiol doit être utilisé en tant que réactant ou en tant que réactif ; b) On pourrait réduire ce nombre de réponses en précisant mieux la requête quelle ne l'est sur le schéma 2-c ; cependant, le problème demeurerait.
- [16] Ferrier R.J., Middleton S., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, p. 2779.
- [17] Carey F.A., Sundberg R.J., *Advanced Organic Chemistry, Part B : Reactions and Synthesis*, 3^e Edition, Plenum Press, New York, **1993**, p. 73.
- [18] <http://www.mdli.com/dats/synthdb.html>
- [19] Jochum C., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1994**, *34*, p. 71.
- [20] Dans les deux bases, nous avons exploré un certain nombre de réactions afin de constituer un échantillonnage représentatif. Dans le cas d'ISIS, chaque sous-base a été explorée ; pour la sous-base Chem Inform, dans chacune des actualisations annuelles, nous avons exploré 3 échantillons de 50 réactions, à savoir, les réactions 1-50, 30001-30050 et 60001-60050 (sauf dans le cas de ChemInform 98.4.1.3 qui ne contient que 56 231 réactions et pour laquelle le troisième échantillon a été constitué par les réactions 50001-50050). Le nombre de réactions non-mappées est le suivant : ChemInform 98.1 (respectivement, pour les 3 échantillons, 8, 1 et 10 réactions non mappées), Chem Inform 97.1.1 (4, 9, 11), ChemInform 96.1.1 (0, 6, 9), ChemInform 95.1.2 (3, 9, 13), ChemInform 94.1.3 (0, 12, 12), ChemInform 93.1.3 (7, 16, 5), Chem Inform 9 (4, 0, 12); pour les autres sous-bases nous n'avons pas observé d'absence de mapping. Dans le cas de Beilstein, en interrogeant par le Fact Editor dans le champ rx.id (numéro de réaction), nous avons exploré des échantillons de 50 réactions dans les domaines suivants (et obtenu les résultats notés entre parenthèses) : 101-150 (5 réactions indexées sans mapping), 1000001-1000050 (16), 2000001-2000050 (29), 3000001-3000050 (15), 4000001-4000050 (11), 4810001-4810050 (15).
- [21] Carey F.A., Sundberg R.J., *Advanced Organic Chemistry, Part A : Structure and Mechanisms*, 3^e Edition, Plenum Press, New York, **1993**, p. 442.
- [22] Luckenbach, R., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1996**, *36*, p. 923.
- [23] Dans Beilstein, il n'y a pas de fonction permettant le classement des listes de réponses. Dans ISIS, la fonction « clusterisation » peut être utile mais elle ne répond souvent que mal à ce problème.
- [24] a) <http://www.infochem.de> ; b) <http://www.isinet.com> ; c) <http://www.synopsys.co.uk>

Titane : serveur national des bases de données en chimie

André Baldy* ingénieur de recherche hors classe

Summary : *Titane : national chemistry databases server*

The national chemical databases server is the result of a cooperation between the CNRS and the Ministry. 12 millions molecules, 2 300 users under contract in the academic world. Help, training, help for new databases development, are the tools given to chemists.

Mots clés : *Bases de données en chimie.*

Key-words : *Chemical databases.*

Partenariat stratégique

Le Centre d'Ingénierie et de Modélisation Moléculaire (CIMM) a deux pôles essentiels d'activité : la modélisation moléculaire et les bases de données en chimie. C'est ce deuxième aspect que nous nous proposons de développer.

Le CIMM entend favoriser le développement de l'utilisation des grandes bases de données chimiques dans les laboratoires, et souhaite apporter un appui logistique aux équipes voulant développer ou valoriser leurs propres bases de données.

Cette idée découle de la constatation que la recherche française en chimie dépend, de façon cruciale, de l'utilisation des grandes bases de données (de structures, de réactions, de bibliographies...). Il était donc primordial d'intégrer ces bases de données dans l'environnement de travail du chercheur scientifique.

En mai 1994, au sein du GDR 1093 « Traitement informatique de la connaissance en chimie organique », était prise l'initiative d'une enquête (réalisée en collaboration avec Françoise Girard

de Polytechnique, Claude Laurenço et Jacques Coste de Montpellier) auprès de laboratoires intéressés par la synthèse organique, afin d'évaluer l'intérêt pour les systèmes d'information moderne en chimie.

Cette initiative s'intégrait au plan d'action 1994-1996 du département des Sciences chimiques du CNRS.

- Accord CNRS-MDL, en septembre 1995, reconduit en 1996 et conforté par le ministère en 1997, 1998 et 1999.

- Accord ministère-CNRS-Beilstein, en novembre 1996, reconduit en 1997, 1998 et 1999.

- Accord ministère-CNRS-Cambridge, en avril 1998, stipulant que le CIMM devient le centre national affilié et assume la gestion complète de ces bases gérées par le département des Sciences chimiques du CNRS depuis 1994, reconduit en 1999.

Vitalité du système

Un serveur national, de type G30 IBM, a été installé à Marseille en décembre 1995 et a subi, depuis, les extensions nécessaires à l'exploitation et à la gestion de ces bases. Deux stations RISC 6000 assurent les fonctions de sécurité Fire-Wall et de serveur de listes.

En ce début d'année, un nouveau serveur vient conforter ce complexe.

Pour assurer à l'information le degré de sécurité voulu, il faut protéger les systèmes utilisés contre les manœuvres captatoires ou les intrusions susceptibles de la trahir, de l'altérer ou de la détruire. Nous y veillons et avons demandé à chaque utilisateur de signer une charte de sécurité.

Un poste d'ingénieur d'étude CNRS et un poste de technicien de l'enseignement supérieur viennent, tout récemment, d'assurer la pérennité de l'opération.

Actuellement, plus de 2 300 accès aux différentes bases sont ouverts sous contrat, au travers de près de 1 400 logins, douze millions de molécules sont accessibles, plus de mille personnes sur 29 villes ont reçu une formation.

Les formations académiques et industrielles sont possibles au CIMM ou sur site, en premier niveau ou en niveau avancé.

Ces actions de formation faisaient partie des priorités fortes du département, et se plaçaient au cœur de son plan de formation. En juin 1997, le Bureau national de formation du CNRS nous accordait un label national avec mise en œuvre déconcentrée en région Provence.

Ce transfert des connaissances, par les personnes formées, est assuré suivant le principe de la démultiplication de la formation, ou essaimage.

* Faculté des sciences, ESA Q6009/CIMM case D62, avenue Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20. Tél./Fax : 04.91.28.81.93.
E-mail : baldy@titane.u3mrs.fr

Bases de données disponibles

Des journées d'informations et de négociations nous ont conduits chronologiquement à mettre à la disposition des chercheurs académiques français les bases suivantes, regroupées en quatre contrats selon leurs distributeurs :

1. Bases de MDL : bases spécialisées réactionnelles et moléculaires.

2. Chirbase : aide à l'optimisation des séparations chirales par chromatographie.

3. Bases de Cambridge : base de structures 3D.

4. Bases de Beilstein : bases à vocation exhaustive de structures, propriétés chimiques et physiques, et de réactions.

Toutes ces bases possèdent une interface graphique et sont interrogeables par mots clefs et par structure chimique ainsi que par sous-structure.

MDL

Ces bases peuvent être regroupées en deux catégories : les bases réactionnelles, interrogeables ensemble sous une même interface comme une base unique, et les bases moléculaires thématiques.

Les bases réactionnelles

Cette base est constituée de différentes composantes dont *Cheminform*, *Theilheimer*, *Current Literature File*, *Core*, *Chiras*, *Metalysis*, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (version électronique des manuels *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* publiés en 1984), *OrgSyn* (version électronique de la revue *Organic Synthesis*), *Reaccs-JSM* (version électronique de la revue *Journal of Synthetic Methods*) et *Spore* (réactions faisant intervenir une phase solide). Cette base contient plus de 800 000 réactions chimiques filtrées novatrices ou sélectives. Il s'agit d'une base réactionnelle de type exemplaire : elle a pour vocation de rassembler un exemple de chaque type de réaction. Elle est donc très utile pour des études de réactivité : rechercher l'effet du changement des conditions d'un type de réaction sur le rendement, rechercher l'effet des substituants sur la réactivité d'une famille de composés, l'utilisation de groupements protecteurs...

Les bases moléculaires

- *La base NCI* du National Cancer Institute contient les molécules dont l'activité cancérogène a été testée.

- *Avalaible Chemical Directory* est le catalogue électronique des produits commerciaux. Cette base permet de retrouver les prix et les adresses des fournisseurs pour plus de 120 000 molécules. Elle fournit aussi une structure 3D pour la plupart des produits commerciaux.

- *MDL Drug Data Report* (version électronique du Drug Data Report) et *Comprehensive Medicinal Chemistry* (version électronique des manuels *Comprehensive Medicinal Chemistry*), contenant des informations de type structure-activité sur plus de 30 000 molécules ; la structure tridimensionnelle des molécules est incluse. Cette base est dédiée aux molécules actuellement en cours d'études et dont l'activité biologique n'est pas encore déterminée de manière certaine, ainsi que les molécules déjà commercialisées.

- *Metabolite* contient les réactions métaboliques publiées. Il s'agit principalement des informations sur des substances employées en médecine, mais aussi en agriculture, industrie chimique, et des contaminants de l'environnement.

ENSSPICAM Chirbase Office

- *ChirBase* : cette base utilise l'interface ISIS de MDL et est un complément à ce groupe de bases. Elle contient les caractéristiques de colonnes chromatographiques chirales, et permet d'optimiser la séparation d'énantiomères chiraux par chromatographie.

Cambridge

- *Cambridge Structural Database* : structures cristallines de plus de 180 000 substances organiques. Toutes les structures ont été déterminées par des techniques de diffraction de neutrons ou de rayons X. Chaque entrée comprend les références bibliographiques et les informations expérimentales de la structure du cristal, la structure 2D et 3D de la molécule, et leur organisation dans la maille cristalline.

- *Protein Data Bank* : archive de structures tridimensionnelles de macromolécules biologiques déterminées expérimentalement.

- *Interface Iso Star* : informations sur les interactions préférentielles de certaines de groupements chimiques. Cette information a été obtenue d'après les interactions dans les cristaux de petites molécules (base CSD), les interactions entre des protéines et de petits ligands (base PDB), et les interactions de paires de molécules en phase gazeuses (données sur les orbitales moléculaires).

Beilstein

- *Cross Fire Plus Abstracts* : la plus grande base de données de propriétés chimiques. Elle contient la structure, les propriétés physiques et chimiques répertoriées et les références bibliographiques associées à ces propriétés pour plus de 7 millions de molécules, ainsi que plus de 10 millions de réactions organiques. Cette base à vocation exhaustive indexe toutes les données publiées dans les principaux journaux de chimie organique. Etant donné son étendue, elle se prête mieux à des recherches assez précises : retrouver rapidement les propriétés connues d'une molécule, rechercher des molécules répondant à des critères sur leur réactivité ou leurs propriétés physique ou chimique, retrouver les conditions d'une réaction assez précise ou les réactions de préparation d'un composé donné. Elle peut également être très utile pour commencer une bibliographie.

- *Gmelin* : 1 million de composés organométalliques et inorganiques.

Résultats d'enquête

Une enquête diffusée à l'ensemble des utilisateurs (au travers de près de 1 400 logins) nous permet, par l'étude des 222 réponses reçues, de dégager les points forts suivants :

1. Répartition de l'utilisation des bases.

2. Détail de l'utilisation des autres bases.

3. Informations recherchées.

4. Répartition des souhaits de nouvelles bases.

5. Bases de données utilisées pour l'enseignement.

Bien que n'ayant pas CAS sur notre serveur, il nous a semblé utile, à titre comparatif, de l'inclure dans notre enquête. Les autres bases et serveurs cités sont les

seuls qui ont été mentionnés par nos utilisateurs. Ces résultats indiquent donc les bases qu'utilisent ou ont utilisées les laboratoires abonnés au serveur Titane.

Répartition de l'utilisation des bases

La base Beilstein est largement la plus utilisée (figure 1) car elle est, avec CAS, la plus polyvalente. Elle est consultée aussi bien pour des propriétés de molécules, pour une ébauche de bibliographie, que pour l'aide à l'élaboration d'une synthèse.

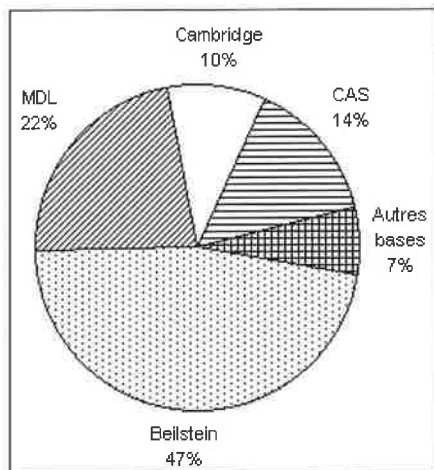


Figure 1 - Répartition de l'utilisation des bases.

Le handicap de la base CAS est le mode de facturation des serveurs qui l'abritent : selon le temps de consultation. Il est difficile de l'inclure dans le budget prévisionnel d'un laboratoire, et l'accès ne peut être laissé à la libre disposition sous peine de surcoûts importants. En effet, même avec les réductions académiques, une recherche de réaction par structure ou sous-structure dans CASREACT coûte rarement moins de 300 francs. Or, il s'agit du mode de recherche le plus utilisé par nos abonnés. Le forfait pour la consultation du Beilstein, pour quatre postes de consultation et pour une université, se monte en 1999 à 16 000 F HT.

Les bases spécifiques s'adressent à un nombre plus restreint d'utilisateurs, correspondant à leur spécialité, ce qui explique qu'elles soient consultées moins régulièrement. Mais elles n'en sont pas moins capitales, rassemblant en une seule source, pratique à manipuler, une grande quantité d'informations sur un domaine précis. D'ailleurs, la demande en nouvelles bases de données concerne surtout des bases spécialisées.

Détail de l'utilisation des autres bases

Les bases consultées en plus de Titane (figure 2) sont principalement bibliographiques (CAS 33 % + Current Contents 20 % afin de compléter une bibliographie) ou biochimiques. Il est vrai que ce domaine est peu couvert par les bases servies par Titane.

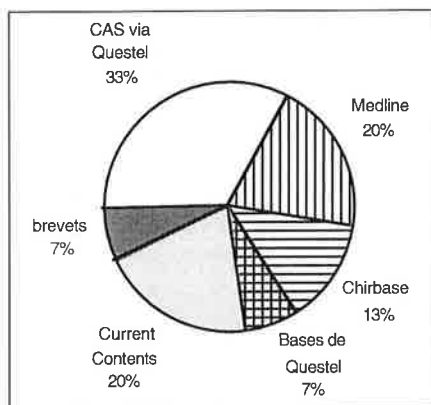


Figure 2 - Détail de l'utilisation des autres bases.

On peut noter la présence à ce titre de Medline, principale base biochimique disponible gratuitement sur un serveur aux États-Unis, malgré une localisation posant de sérieux problèmes d'encombrement réseau. Les Current Contents ont également été fréquemment cités comme sources d'information. Permettant un suivi de la littérature, ils sont un complément utile aux bases bibliographiques.

En outre, on peut noter que les bases citées sont, à part CAS, gratuites ou à paiement forfaitaire ; et l'utilisation de CAS via Questel est le résultat de

réductions avantageuses de la part de ce serveur. Il semble donc bien que le problème du financement soit pour les laboratoires le facteur déterminant dans le choix des sources d'information.

Informations recherchées

La vocation première de chaque type de bases se retrouve dans la façon dont elles sont utilisées (figure 3). Les recherches dans CAS se font avant tout par auteur, et par molécule. Mais le champ d'investigation s'étend à toutes les propriétés. Les recherches structurales, beaucoup plus chères, restent minoritaires.

Beilstein est également utilisé comme base bibliographique, avec des recherches par auteurs, molécules ayant des propriétés particulières, réactions. Son principal mode d'interrogation reste, de loin, la molécule. Il est vrai que c'est le mode d'interrogation le plus riche. Il permet, soit de rechercher les propriétés connues d'une molécule dont sa réactivité, soit de rechercher et d'évaluer les voies de synthèses qui peuvent conduire à cette molécule.

Quand aux bases MDL, ce sont la base ACD, permettant de rechercher les produits commerciaux, et l'ensemble des bases réactionnelles qui sont les plus consultées. Malgré le fait que les bases réactionnelles soient de type exemplaire et non exhaustive, 47 % des utilisateurs font régulièrement des recherches de réaction exacte. Ce mode de recherche n'est pourtant pas le plus approprié pour

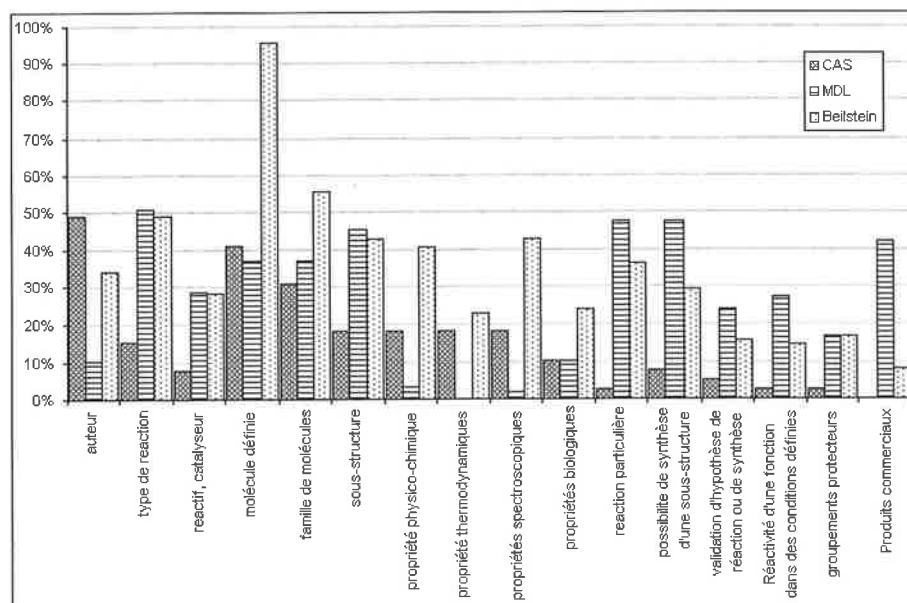


Figure 3 - Informations recherchées dans les principales bases concernant la chimie organique.

ce type de bases. En effet, ces bases sont essentiellement adaptées à l'étude de la réactivité des fonctions. Dans cette optique, il est plus intéressant de pouvoir comparer un nombre raisonnable de réactions très différentes, couvrant un large domaine de conditions expérimentales. Il sera ainsi plus aisé d'étudier l'effet des substituants et des conditions opératoires sur la réactivité. Par opposition, les bases dites exhaustives ont pour vocation de regrouper toutes les informations disponibles dans la littérature dans le domaine qu'elles couvrent.

Répartition des souhaits de nouvelles bases

Les souhaits concernant de nouvelles bases reflètent la diversité des domaines d'activité des laboratoires (figure 4). On note une forte préférence pour les bases dans le domaine de la synthèse organique, mais les deux bases les plus citées sont aussi les seules bases pour lesquelles une documentation était accessible. La plupart des utilisateurs ne connaissent pas d'autres bases de données en dehors de celles qu'ils consultent sur Titane ou les bases bibliographiques les plus répandues dans les bibliothèques (CAS, Current Contents, Science Citation Index...). Nous avons vu, au début, que 7 % des utilisateurs seulement consultaient d'autres bases, essentiellement CAS, Current Contents ou MedLine. Il est probable qu'une meilleure appréciation des besoins des laboratoires serait obtenue en leur proposant une documentation sur une large collection de bases spécialisées.

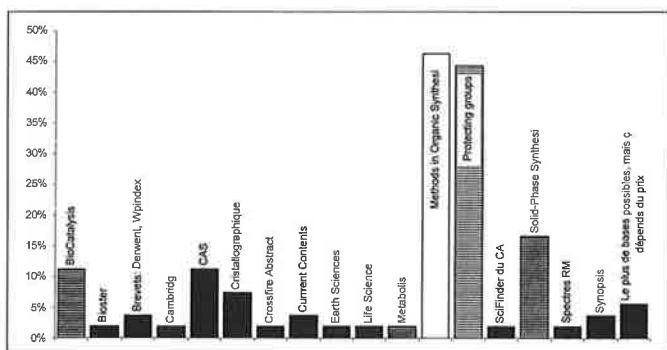


Figure 4 - Répartition des souhaits de nouvelles bases.

Bases de données utilisées pour l'enseignement

48 % des utilisateurs ayant répondu à cette enquête se déclarent concernés

par l'enseignement. Les statistiques suivantes portent sur ce sous-ensemble :

- Il semblerait qu'une forte proportion des utilisateurs enseignants utilise les bases de données de MDL, et surtout Beilstein (figure 5). Les bases de données peuvent être l'objet même de l'enseignement (nous pouvons accorder ponctuellement des postes supplémentaires), ou tout simplement l'outil pour la préparation de cours ou d'exercices.

- Ce sont essentiellement les filières universitaires qui bénéficient de ces outils.

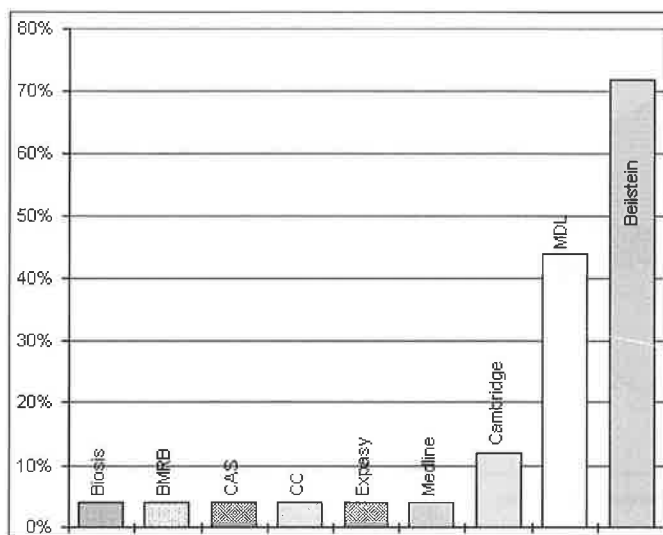


Figure 5 - Bases de données utilisées pour l'enseignement.

Conclusion

Afin de ne pas alourdir cet article, nous passerons sous silence toutes les conditions techniques d'exploitation mais, nous pouvons signaler que le nombre total de connexions significatives (connexions

sur le serveur ayant été suivie d'une ou plusieurs requêtes) sur MDL pour 1997 a été de 17 902 et de 42 176 pour Beilstein. Soit un total de connexions pour l'année dernière de

60 078. Sur les six premiers mois de 1998, un taux de croissance de 10 % est relevé pour MDL et un taux de 41 % pour Beilstein (suite logique des formations effectuées).

Actuellement :

MDL : 644 utilisateurs pour 115 postes attribués.

Beilstein : 1 162 utilisateurs pour 304 postes attribués.

Cambridge : 73 postes d'accès sur le serveur et 31 CD distribués.

Le surcoût sur la recherche est réel et lourd (voir les conditions d'abonnement à l'adresse « <http://vulcain.u-3mrs.fr/stt> », rubrique « souscription aux bases »), il est indispensable de l'inclure dans les prévisions au même titre que les autres postes dans les budgets pré-

visionnels des laboratoires.

Les conclusions que nous pouvons tirer de cette enquête sont les suivantes :

- En général, la recherche des molécules s'effectue sur CAS et Beilstein (93 % des cas). Beilstein étant utilisé pour la recherche des molécules mais aussi pour la recherche de réactions.

- Nous notons

les demandes importantes sur les nouvelles bases suivantes :

- . Pour Beilstein : Autonom, Abstract
- . Protecting groups
- . Mos
- . Biocatalysis

- Une journée de réflexion, prévue pour la fin de l'année, devrait nous permettre de mieux situer les besoins exprimés. Des contacts sont en cours avec d'autres fournisseurs de bases.

Remerciements

Que Kirstin Ruiz, directeur technique, et Pierre Vatton, administrateur système depuis Grenoble, soient ici vivement remerciés pour leur efficacité compétente et créatrice.

Merci à Michel Arbelot pour son implication dans le développement de nouvelles bases de données.

Terminologie des polymères

La liste des termes et définitions suivante est basée sur les Recommandations de 1996 de la commission de Nomenclature macromoléculaire de l'IUPAC [1]. Ces Recommandations constituent un ensemble revu et complété des termes de base définis à l'origine en 1974 [2]. Elles sont présentées, en langue anglaise, en trois sections : molécules et structure moléculaire, substances, et réactions. La présente liste, en français, a été essentiellement préparée par un groupe de travail (M. Bohy, R. Panico, J. Rigaudy, C. Vormus) de la commission spécialisée de Terminologie et de Néologie de la chimie et des matériaux, rattachée au ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, et présidée par J. Rigaudy. Cette commission a pour objectif de promouvoir l'utilisation de la langue française dans les domaines scientifiques et techniques.

En vue de limiter le volume du document, l'ensemble est présenté en une seule liste rassemblant les termes jugés les plus importants. Il est à remarquer que les termes suivants, sans s'écarter du sens recherché, ne sont pas obligatoirement des traductions mot pour mot des termes anglais correspondants. De plus, quelques simplifications ou modifications ont été apportées suivant les suggestions de la commission Enseignement du Groupe Français des Polymères (M. Fontanille, M. Rinaudo) qui a approuvé le présent texte.

- Toutes les remarques et suggestions sont à adresser à J. Rigaudy, Laboratoire de chimie organique, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

Références

[1] Pure and Applied Chem., **1996**, 68, p. 2287-2311.

[2] Pure and Applied Chem., **1974**, 40, p. 479-491. Traduction française par la commission Enseignement du GFP : *Makromol. Chem.*, **1979**, 180 (appendix to September issue), p. 1-26 ; voir aussi : **1990**, 191 (appendix to June issue).

Liste des termes

Atactique : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère réguliers constitués d'unités configurationnelles élémentaires qui ne sont pas majoritairement identiques.

Note : du grec *a* privatif, et *taktikos* relatif à l'art d'arranger.

Voir aussi : isotactique, syndiotactique, tactique, unité configurationnelle élémentaire.

Anglais : atactic.

Bicaténaire : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère constitués de deux chaînes reliées entre elles et formant une séquence ininterrompue de cycles telle que les cycles adjacents possèdent un ou plusieurs atomes communs.

Voir aussi : multicaténaire.

Anglais : double-strand.

Bloc : n. m.

Définition : partie d'une macromolécule comprenant de nombreuses unités constitutives et qui possède au moins une particularité de constitution ou de configuration qui n'apparaît pas dans les parties adjacentes.

Voir aussi : unité constitutive.

Note : dans certains cas, les définitions relatives aux « macromolécules » peuvent également s'appliquer aux « blocs ».

Anglais : block.

Chaîne : n. f.

Définition : tout ou partie d'une macromolécule comportant une séquence linéaire ou ramifiée d'unités constitutives située entre deux unités constitutives limites qui peuvent être chacune un groupe terminal, un point de branchement ou une particularité caractéristique de la macromolécule.

Note : dans certains cas, les définitions relatives aux « macromolécules » peuvent également s'appliquer aux « chaînes ».

Voir aussi : bloc, unité constitutive.

Anglais : chain.

Chaîne principale

Définition : chaîne linéaire à laquelle toutes les autres chaînes, qu'elles soient courtes ou longues, sont attachées. Ces dernières peuvent alors être considérées comme des chaînes latérales.

Voir aussi : chaîne.

Anglais : main chain, backbone.

Copolymère : n. m.

Définition : polymère issu de plusieurs espèces de monomères.

Notes : 1. si le nombre de monomères n'est pas spécifié, il s'agit de deux.

2. les copolymères obtenus par copolymérisation de deux espèces de monomères sont parfois appelés **bipolymères**, ceux obtenus à partir de trois espèces de monomères **terpolymères**, ceux obtenus à partir de quatre espèces de monomères **quaterpolymères**, etc.

Voir aussi : monomère, polymère.

Anglais : copolymer.

Copolymère à blocs

Définition : polymère à blocs issu de plusieurs espèces de monomères.
Voir aussi : polymère à blocs, copolymère greffé, monomère.
Anglais : block copolymer.

Copolymère aléatoire

Définition : copolymère constitué de macromolécules dans lesquelles la probabilité de trouver une unité monomère donnée en un point donné de la chaîne est indépendante de la nature des unités adjacentes.
Voir aussi : copolymère statistique.
Anglais : random copolymer.

Copolymère alterné

Définition : copolymère constitué de macromolécules comportant deux sortes d'unités monomères distribuées en alternance.
Voir aussi : copolymère, unité monomère.
Anglais : alternating copolymer.

Copolymère greffé

Définition : polymère greffé issu de plusieurs espèces de monomères.
Voir aussi : polymère greffé, copolymère à blocs, monomère.
Anglais : graft copolymer.

Copolymère statistique

Définition : copolymère constitué de macromolécules dans lesquelles la distribution des unités monomères obéit à des lois statistiques connues.
Voir aussi : copolymère aléatoire, unité monomère.
Anglais : statistical copolymer.

Copolymérisation : n. f.

Définition : polymérisation conduisant à un copolymère.
Voir aussi : copolymère alterné, copolymère à blocs, copolymère greffé, copolymère statistique, polymérisation.
Anglais : copolymerisation.

Degré de polymérisation

Définition : nombre d'unités monomères d'une macromolécule.
Voir aussi : unité monomère, macromolécule.
Anglais : degree of polymerisation.

Dépolymérisation : n. f.

Définition : processus de transformation d'un polymère en monomère ou en un mélange de monomères.
Voir aussi : dépropagation, polymérisation, monomère.
Anglais : depolymerisation.

Dépropagation : n. f.

Définition : dépolymérisation qui procède par une séquence répétitive de réactions chimiques progressant au long d'une macromolécule et qui aboutit habituellement à des molécules monomères et à des chaînes de plus en plus courtes à chaque stade réactionnel.
Voir aussi : dépolymérisation.
Anglais : unzipping.

Échelle (en)

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère bicaténaires constitués d'une séquence ininterrompue de cycles telle que les cycles adjacents possèdent au moins deux atomes communs.
Voir aussi : bicaténaire.
Anglais : ladder.

Groupe terminal

Définition : Groupe situé à une extrémité d'une macromolécule.
Voir aussi : macromolécule.
Anglais : end-group.

Homopolymère : n. m.

Définition : polymère issu d'une seule espèce de monomère.
Voir aussi : polymère, monomère.
Anglais : homopolymer.

Homopolymérisation : n. f.

Définition : polymérisation conduisant à un homopolymère.
Voir aussi : homopolymère, polymérisation.
Anglais : homopolymerisation.

Irrégulier : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère dont la structure comporte plus d'une sorte d'unités constitutives ou bien des unités constitutives identiques mais non reliées entre elles de la même manière.
Voir aussi : l'antonyme régulier, unité constitutive.
Anglais : irregular.

Isotactique : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère tactiques constitués majoritairement d'une sorte d'unités configurationnelles élémentaires généralement reliées entre elles de la même manière.

Notes : 1. du grec *isos* égal, et *taktikos* relatif à l'art d'arranger.
 2. dans une macromolécule ou dans un polymère **isotactiques**, le motif configurationnel est identique à l'unité configurationnelle élémentaire.
Voir aussi : atactique, syndiotactique, unité configurationnelle élémentaire, motif configurationnel.
Anglais : isotactic.

Linéaire : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère résultant d'une répétition multiple en séquence linéaire d'unités qui dérivent de molécules de faible masse molaire.
Voir aussi : macromolécule.
Anglais : linear.

Macrocycle : n. m.

Définition : macromolécule cyclique ou partie cyclique macromoléculaire d'une macromolécule.
Note : Le terme « macrocycle » est parfois utilisé, en chimie, pour des molécules à grands cycles qui ne répondent pas aux critères de définition des macromolécules.
Voir aussi : macromolécule.
Anglais : macrocycle.

Macromolécule : n. f.

Définition : molécule de masse molaire élevée, essentiellement constituée par la répétition en grand nombre d'atomes, ou de groupes d'atomes, appelés unités constitutives et qui dérivent de molécules de faible masse molaire.

Notes : 1. dans de nombreux cas, une molécule peut être considérée comme ayant une masse molaire élevée lorsque l'addition ou la suppression d'une ou de quelques unités n'a qu'un effet négligeable sur les propriétés moléculaires.
 2. selon le cas, une macromolécule peut être dite « à blocs », « à stéréoblocs » ou « greffée ».
Voir aussi : polymère à blocs, polymère à stéréoblocs, polymère greffé.

Anglais : macromolecule, polymer molecule.

Monocaténaire : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère constitués d'une seule chaîne et dont les unités constitutives adjacentes sont unies l'une à l'autre par deux atomes appartenant respectivement à chacune des deux unités.

Voir aussi : bicaténaire, chaîne, multicaténaire, unité constitutive.

Anglais : single-strand.

Monomère : n. m. et adj.

Définition : se dit d'une substance composée de molécules capables de subir une polymérisation et de former ainsi les unités constitutives d'une macromolécule.

Voir aussi : macromolécule, polymérisation, unité constitutive.

Anglais : monomer (nom), monomeric (adj.).

Motif configurationnel

Définition : plus petit ensemble d'unités configurationnelles élémentaires successives nécessaire pour définir la répétition configurationnelle d'un ou de plusieurs sites de stéréo-isomérie de la chaîne principale d'une macromolécule régulière.

Note : l'ensemble peut être constitué d'une, de deux ou de plusieurs unités configurationnelles élémentaires.

Voir aussi : régulier, unité configurationnelle élémentaire.

Anglais : configurational repeating unit.

Motif constitutif

Définition : plus petite unité constitutive dont la répétition conduit à une macromolécule régulière.

Note : la nomenclature systématique des polymères est basée sur la répétition du motif constitutif (MC).

Exemple : poly(1-phényléthylène), correspondant au nom semi-systématique polystyrène (basé sur l'origine).

Voir aussi : macromolécule, régulier, unité constitutive.

Anglais : constitutional repeating unit (CRU).

Motif de stéréorépétition

Définition : motif configurationnel qui

définit la répétition configurationnelle de tous les sites de stéréo-isomérie de la chaîne principale d'une macromolécule régulière.

Voir aussi : motif configurationnel.

Anglais : stereorepeating unit.

Multicaténaire : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère dont les unités constitutives adjacentes sont unies l'une à l'autre par plus de quatre atomes, dont plus de deux sont situés à l'une des extrémités de chaque unité constitutive.

Voir aussi : bicaténaire, monocaténaire, unité constitutive.

Anglais : multi-strand.

Nœud de réticulation

Définition : site d'une macromolécule d'où partent au moins quatre chaînes et qui résulte de réactions ou d'interactions entre des macromolécules pré-existantes.

Note : le site peut être un atome, un groupe d'atomes ou un certain nombre de points de ramification reliés par des liaisons ou des groupes d'atomes.

Voir aussi : chaîne, macromolécule, réticulation.

Anglais : crosslink.

Oligomère : n. m. et adj.

Définition : se dit d'une substance composée de molécules de masse molaire « intermédiaire », essentiellement constituées par la répétition en petit nombre d'atomes, ou de groupes d'atomes, appelés unités constitutives, et qui dérivent de molécules de faible masse molaire.

Notes : 1. une molécule est considérée comme ayant une masse molaire « intermédiaire » si ses propriétés varient de manière significative par addition ou suppression d'une ou de quelques unités.

2. dans certains cas, les définitions relatives aux « macromolécules » peuvent s'appliquer aux molécules « d'oligomères ».

Voir aussi : macromolécule, monomère, polymère, unité constitutive.

Anglais : oligomer (nom), oligomeric (adj.).

Oligomérisation : n. f.

Définition : processus de transforma-

tion d'un monomère, ou d'un mélange de monomères, en un oligomère.

Voir aussi : oligomère, monomère.

Anglais : oligomerisation.

Polyaddition : n. f.

Définition : polymérisation par étapes dans laquelle la croissance des chaînes polymères résulte de réactions d'addition entre molécules de tous degrés de polymérisation.

Notes : 1. du point de vue pratique, une polyaddition ne peut, par principe, donner lieu à la libération d'une espèce chimique de faible masse molaire ; par exemple, la polyaddition des diols sur les diisocyanates qui conduit aux polyuréthanes.

2. la polymérisation des composés éthyléniques n'est pas considérée en général comme une polyaddition mais plutôt comme une polymérisation en chaîne.

Voir aussi : polymérisation.

Anglais : polyaddition.

Polycondensation : n. f.

Définition : polymérisation par étapes dans laquelle la croissance des chaînes polymères résulte de réactions de condensation entre molécules de tous degrés de polymérisation.

Note : du point de vue pratique, une polycondensation s'accompagne de la libération d'une espèce chimique de faible masse molaire ; par exemple, la polycondensation des diamines et des diacides qui conduit à des polyamides et à de l'eau.

Voir aussi : polymérisation.

Anglais : polycondensation.

Polymère : n. m. et adj.

Définition : se dit d'une substance composée de macromolécules.

Voir aussi : macromolécule.

Anglais : polymer (nom), polymeric (adj.).

Polymère à blocs

Définition : polymère dont les macromolécules sont constituées de blocs enchaînés linéairement.

Note : les blocs sont assemblés directement ou par l'intermédiaire d'une unité constitutive qui ne fait pas partie intégrante des blocs.

Voir aussi : bloc, polymère, unité constitutive.

Anglais : block polymer.

Polymère à stéréoblocs

Définition : polymère dont les macromolécules sont constituées de blocs stéréoréguliers et qui peuvent comporter ou non des blocs non stéréoréguliers.

Voir aussi : bloc, polymère, stéréorégulier, unité constitutive.

Anglais : stereoblock polymer.

Polymère greffé

Définition : polymère composé de macromolécules comportant une ou plusieurs sortes de blocs liés à la chaîne principale ; ces blocs constituent des chaînes latérales et présentent des caractéristiques de constitution ou de conformation différentes de celles de la chaîne principale.

Voir aussi : bloc, polymère à blocs, unité constitutive.

Anglais : graft polymer.

Polymère non uniforme

Expression synonyme : polymère polydispersé.

Définition : polymère composé de molécules qui diffèrent du point de vue de la masse molaire ou de la constitution, ou bien des deux.

Note : les qualificatifs « monodispersé » et « polydispersé » sont profondément enracinés dans l'usage en dépit du fait que le premier n'est pas descriptif et est même intrinsèquement contradictoire. Ils continueront sans doute à être utilisés durant quelque temps ; toutefois les qualificatifs « uniforme » et « non uniforme » sont actuellement respectivement recommandés pour les remplacer.

Voir aussi : polymère uniforme, polymère monodispersé.

Anglais : non-uniform polymer, polydisperse polymer.

Polymère uniforme

Expression synonyme : polymère monodispersé.

Définition : polymère composé de molécules identiques du point de vue de la masse molaire et de la constitution.

Note : un polymère uniforme du point de vue de la masse molaire ou de la constitution peut être dit « uniforme » à condition d'en préciser la nature, par exemple « polymère uniforme du point de vue de la constitution ».

Voir aussi : polymère non uniforme, polymère polydispersé.

Anglais : uniform polymer, monodisperse polymer.

Polymérisation : n. f.

Définition : processus de transformation d'un monomère, ou d'un mélange de monomères, en polymère.

Voir aussi : monomère, polymère.

Anglais : polymerisation.

Polymérisation en chaîne

Définition : polymérisation dans laquelle la croissance d'une chaîne polymère résulte exclusivement de réaction(s) entre monomère(s) et site(s) réactif(s) de la chaîne polymère, avec régénération du (ou des) site(s) réactif(s) à la fin de chaque étape de la croissance.

Notes : 1. une polymérisation en chaîne comporte des réactions d'amorçage et de propagation et peut également inclure des réactions de terminaison et de transfert de chaîne.

2. lorsqu'un sous-produit de faible masse molaire se forme dans la réaction, il est recommandé d'ajouter le qualificatif « avec condensation ».

3. si nécessaire, le type de réaction chimique impliquée dans l'étape de croissance peut, de plus, être précisé ; par exemple, polymérisation *cationique* en chaîne, etc.

Voir aussi : polymérisation.

Anglais : chain polymerisation.

Prépolymère : n. m. et adj.

Définition : se dit d'une macromolécule, d'un oligomère ou d'un polymère capables de subir une polymérisation ultérieure grâce à des groupes réactifs.

Voir aussi : polymérisation, téléchélique.

Anglais : prepolymer (nom), prepolymeric (adj.).

Régulier : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule, d'un oligomère ou d'un polymère qui résultent de la répétition d'unités constitutives toutes identiques et reliées entre elles de la même manière.

Voir aussi : l'*antonyme* irrégulier, unité constitutive.

Anglais : regular.

Réseau : n. m.

Définition : macromolécule hautement ramifiée dans laquelle chaque unité constitutive est reliée à chacune des autres unités constitutives ainsi qu'aux limites de la phase macroscopique par de nombreux chemins permanents à travers la macromolécule.

Voir aussi : macromolécule, unité constitutive.

Anglais : network.

Réticulation : n. f.

Définition : formation d'un réseau tridimensionnel par création de ponts entre les chaînes d'un polymère.

Voir aussi : nœud de réticulation.

Anglais : crosslinking.

Séquence constitutive

Définition : tout ou partie d'une chaîne comportant une ou plusieurs sortes d'unités constitutives qui se succèdent dans un ordre défini.

Note : les séquences constitutives comprenant deux unités constitutives sont dénommées **diades**, celles en comprenant trois, **triades**, et ainsi de suite.

Voir aussi : unité constitutive.

Anglais : constitutional sequence.

Séquence configurationnelle

Définition : tout ou partie d'une chaîne comportant une ou plusieurs sortes d'unités configurationnelles qui se succèdent dans un ordre défini.

Note : les séquences configurationnelles comprenant deux unités configurationnelles sont dénommées **diades**, celles en comprenant trois, **triades**, et ainsi de suite.

Voir aussi : unité configurationnelle.

Anglais : configurational sequence.

Spiro : adj.

Définition : qualifie une macromolécule ou un polymère bicaténaires constitués d'une séquence ininterrompue de cycles telle que les cycles adjacents n'ont qu'un seul atome commun.

Voir aussi : bicaténaire.

Anglais : spiro.

Stéréorégulier : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère réguliers qui ne comportent qu'un seul type de motif de stéréorépétition dans un arrange-

ment séquentiel unique.

Voir aussi : régulier, motif de stéréorépétition.

Anglais : stereoregular.

Syndiotactique : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère tactiques constitués d'unités configurationnelles élémentaires énantiomères régulièrement alternées.

Notes : 1. du grec *sundein* lier ensemble, et *taktikos* relatif à l'art d'arranger.

2. dans une macromolécule ou dans un polymère **syndiotactiques**, le motif configurationnel est constitué de deux unités configurationnelles élémentaires.

Voir aussi : atactique, isotactique, unité configurationnelle élémentaire, motif configurationnel.

Anglais : syndiotactic.

Tacticité : n. f.

Définition : degré d'ordre dans la succession des motifs configurationnels de la chaîne principale d'une macromolécule régulière.

Étymologie : du grec, *taktikhé*, art de ranger, de disposer

Voir aussi : macromolécule, motif configurationnel.

Anglais : tacticity.

Tactique : adj.

Définition : se dit d'une macromolécule ou d'un polymère réguliers constitués de motifs configurationnels majoritairement identiques.

Étymologie : du grec, *taktikos*, relatif à l'art de ranger, de disposer.

Voir aussi : atactique, isotactique, régulier, syndiotactique, motif

configurationnel.

Anglais : tactic.

Téléchélique : adj.

Définition : se dit d'un oligomère ou d'un polymère linéaires possédant des groupes réactifs à chacune des deux extrémités de la chaîne et, par suite, capables de subir une extension de chaîne ultérieure.

Étymologie : du grec *téle*, loin, à distance et *khélé*, pince.

Voir aussi : polymérisation, prépolymère.

Anglais : telechelic.

Télomérisation : n. f.

Définition : oligomérisation par réaction en chaîne, effectuée en présence d'un grand excès d'agent de transfert et telle que les groupes terminaux sont des fragments de l'agent de transfert.

Exemple : la télomérisation du styrène, amorcée par la rupture homolytique de Cl_3CBr conduit au **télomère** $\text{Cl}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n\text{Br}$.

Voir aussi : transfert de chaîne, oligomérisation.

Anglais : telomerisation.

Transfert de chaîne

Définition : stade réactionnel se produisant généralement au cours de réactions en chaîne et dans lequel le site réactif est transféré de la macromolécule en cours de croissance à une autre molécule, ou à une autre partie de la même molécule.

Note : le transfert de chaîne à une autre partie de la même molécule est souvent dénommé **transfert intramoléculaire** ou **intracaténaire** (en anglais : backbiting).

Anglais : chain transfer.

Unité configurationnelle

Définition : unité constitutive possédant un ou plusieurs sites de stéréoisomérisation définie.

Voir aussi : unité constitutive.

Anglais : configurational unit.

Unité configurationnelle élémentaire

Définition : motif constitutif dont la configuration est définie à un site au moins de stéréoisomérisation dans la chaîne principale d'une macromolécule.

Notes : 1. dans une macromolécule ou un polymère réguliers, l'unité configurationnelle élémentaire correspond au motif constitutif.

2. deux unités configurationnelles élémentaires sont appelées énantiomères lorsqu'elles sont images non superposables l'une de l'autre dans un miroir.

Voir aussi : macromolécule, régulier, unité configurationnelle, motif constitutif.

Anglais : configurational base unit.

Unité constitutive

Définition : atome ou groupe d'atomes (incluant les atomes ou groupes d'atomes éventuellement attachés) constituant une partie de la structure fondamentale d'une macromolécule.

Voir aussi : macromolécule.

Anglais : constitutional unit.

Unité monomère

Définition : plus grande unité constitutive de la structure d'une macromolécule formée à partir d'une seule molécule de monomère.

Voir aussi : macromolécule, monomère, unité constitutive.

Anglais : monomer unit, monomeric unit.

SANOFI CHIMIE

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

Une PME en forte croissance

Jean-Charles Gérard* journaliste

PPCAS** (Produits Chimiques Auxiliaires et de Synthèses) fabrique des molécules à forte valeur ajoutée pour la pharmacie, parfumerie, chimie industrielle, photochimie et arts graphiques... Depuis son entrée en Bourse en 1995, elle a doublé son chiffre d'affaires (635,8 millions de francs en 1998). Récemment, elle a acquis Vernolab, société spécialisée dans l'analyse des huiles de moteurs.

PCAS est une société qui ne paie pas de mine ; l'entrée est une petite pièce toute simple ; les gens vous reçoivent en blouse blanche ; et on vous sert du café dans une Thermos. Pourtant, cette société de chimie fine et de spécialités fait figure de start-up. Depuis son entrée sur le second marché de la Bourse de Paris, en 1995, PCAS a doublé son chiffre d'affaires ; sa cotation boursière a été multipliée par six ! « *D'ici 2001 (peut-être avant), notre chiffre d'affaires atteindra un milliard de francs* » explique Jean-Pierre Stephan, le président directeur général.

Appartenir à un groupe, c'est subir les lourdeurs d'une administration

Une des principales stratégies de PCAS est d'optimiser les avantages qu'offrent une PME sur un grand groupe. A savoir, « *la prise rapide de décisions, la fabrication de produits de tonnage moyen mais à très forte valeur ajoutée* » explique Jean-Pierre Stephan.

Entre 1983 et 1992, PCAS a appartenu à plusieurs multinationales (Stauffer Chemicals, Cheeseborough, Pond's, Unilever et Akzo Nobels) et sait ce qu'appartenir à un gros groupe veut dire : « *C'est subir les lourdeurs d'une grosse administration, suivre les politiques d'une direction qui vont parfois à l'encontre des intérêts d'une*

petite structure » dit le président. Ces changements successifs affecteront considérablement la croissance de la société ; pendant dix ans, son chiffre d'affaires ne progressera pas !

En 1992, le staff de PCAS convainca donc Akzo Nobel de vendre la société. Les arguments de Jean-Pierre Stephan furent limpides :

- « *Des décisions urgentes étaient à prendre pour survivre, or ces orientations ne correspondaient pas aux priorités d'Akzo* ».

- « *PCAS a vocation pour être aux services des grands groupes. Or, quand on est un grand groupe, on n'est pas aux services des autres* ». CQFD.

Une nouvelle stratégie, un nouveau management

Akzo souhaite vendre PCAS. « *Ne restait qu'à convaincre un investisseur de parier sur notre société, tout en nous laissant un degré d'autonomie* », explique Jean-Pierre Stephan. Ce fut fait avec Dynaction, groupe financier comprenant des pôles « biens d'équipement et composants » (avec Aucuturier, convergie et engrenages, et réducteurs...), « enseignement et recherche » (avec Médiascience) et, dorénavant, « chimie fine et spécialités », qui reprendra à 100 % PCAS. « *Pour toutes ses filiales, la maison-mère participe à la définition et au suivi de leurs stratégies industrielles* » explique Christian Moretti, le PDG de Dynaction.

Fort de cette nouvelle association, PCAS décide d'abandonner les déter-

gents industriels et les produits anti-corrosion dans le secteur automobile. « *Les exigences des constructeurs ne nous convenaient plus* » constate Jean-Pierre Stephan. Les constructeurs voulaient des prix les plus bas possibles pour des quantités de plus en plus importantes. Cela rendait la société trop dépendante d'eux. « *Notre force est d'avoir une grande souplesse dans la fabrication de tonnages moyens* » explique le président.

Pourtant, ce secteur constituait l'activité de base de la société (20 % du CA). Elle a été fondée en 1962 par deux entrepreneurs, un mécanicien et un chimiste, avec l'idée de fabriquer des formulations anticorrosion pour l'automobile (produits chimiques auxiliaires) (ainsi que des molécules pour la pharmacie - produits chimiques de synthèse). « *On a résolu le problème en remontant d'un cran dans la chaîne de fabrication* » explique Jean-Pierre Stephan ; en s'occupant des additifs qui sont le cœur « high-tech » des lubrifiants industriels et des fluides techniques.

Tant qu'on ne travaille pas avec les leaders, il n'y a pas de repos

Deuxième stratégie de l'entreprise : travailler coûte que coûte avec les meilleurs mondiaux. « *Tant qu'on ne fournit pas les leaders ou les sociétés les plus dynamiques, il n'y a pas de repos* » tranche le directeur. « *Il n'y en a d'ailleurs jamais* » plaisante-t-il. Pour cela, « *on fait ce qu'ils veulent ; n'importe quel contrat, n'importe quelle quantité, où qu'ils soient dans*

* Tél./Fax : 01.45.20.13.98.

E.mail : gerardjc@minitel.net

** PCAS, 23 rue Bossuet, ZI de la Vigne aux Loups, 91160 Longjumeau.

Tél. : 01.69.09.77.85. Fax : 01.64.48.23.19.

le monde... ». « Dans tous les secteurs, nous travaillons avec les dix meilleurs mondiaux » enfonce Jean-Pierre Stephan.

Cette stratégie passe parfois par une coopération avec un grand industriel. En mai 1996, PCAS et Elf Atochem ont ainsi créé la Société Béarnaise de Synthèse pour fabriquer des molécules de chimie fine à base d'acroléine (figure 1). Cette molécule bifonctionnelle est, notamment, utilisée dans les réactions de Diels-Alder (pour fabriquer des cycles ou hétérocycles insaturés). L'acroléine sert, par exemple, à créer des produits odorants en parfumerie, mais également d'autres produits en pharmacie et photographie.

L'acroléine est néanmoins toxique, dangereuse à transporter et à manipuler. « L'idée fut donc de se rapprocher du producteur » explique Jean-Pierre Stephan. Une usine fut ainsi construite à Mourenx, à proximité d'un centre de stockage d'acroléine appartenant à Elf Atochem. On limite ainsi les coûts et on évite le transport du produit par la route. « Un grand nombre d'utilisateurs d'acroléine nous confie aujourd'hui sa production » explique le PDg.

L'acroléine illustre parfaitement une autre « maître-stratégie » de l'entreprise, à savoir : « choisir des niches sur des marchés en croissance » (électronique ou la pharmacie) et qui ne sont pas des phénomènes de mode.

En juillet 1993, PACS a ainsi acheté la société Saint-Jean Photochimie spécialisée dans les produits destinés à la micro-électronique. PCAS n'avait aucune compétence dans ce secteur, par contre, elle possédait une longue expérience en photochimie et, en particulier, en lithographie. Depuis 1965, elle fournissait des intermédiaires de fabrication de couches sensibles (stabilisateurs, réticuleurs de gélatine, produits anti-halo) en photographie. Pour les arts graphiques, PCAS élaborait des produits photosensibles diazoïques à la fois pour le mode positif (Europe de l'ouest, Asie) et négatif (États-Unis). Elle développa ainsi une gamme de soixante-dix produits spécifiques (plaques off-set, sérigraphie...) pour les plus grands fabricants de produits photographiques ou de plaques lithographiques.

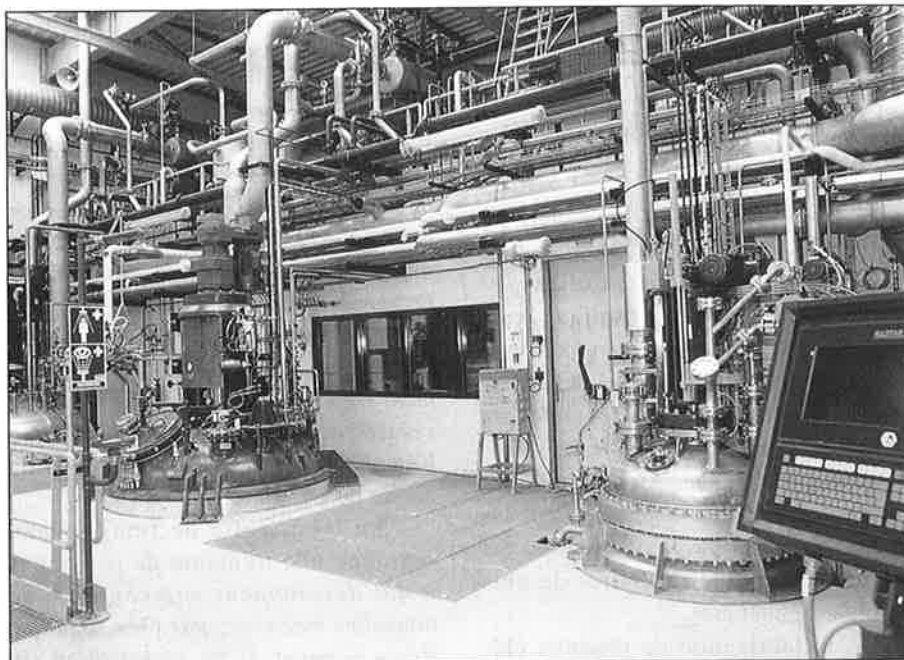


Figure 1 - Atelier de production; à Mourenx, de la Société Béarnaise de Synthèse.

En reprenant Saint-Jean Photochimie, PCAS adapta son savoir-faire au monde de la micro-électronique. Elle fabrique aujourd'hui des produits photosensibles pour les photoresists qui servent à graver les puces des microprocesseurs. Ce secteur constitue 20 % de son CA. Il est passé de 72 à 125,1 millions en trois ans. La filiale canadienne est parmi les quatre premiers fournisseurs mondiaux avec les Japonais Daito et Tokyo Gohsei Kogyo, et la filiale américaine de Bayer, Chem Design.

Dans les mégafusions, c'est la chimie qui trinque

Dans le même ordre d'idées, PCAS a profité du regroupement des pétroliers qui se déchargent, depuis deux ans, des analyses de routine. Dans les mégafusions, c'est souvent la chimie qui trinque. « Mais il faut bien que quelqu'un fasse le travail ! » constate le PDg.

En mars 1999, PCAS a ainsi acquis la société Vernolab spécialisée dans les services analytiques. Cette ancienne filiale de Shell détermine le degré d'usure des machines et moteurs dans l'industrie, le transport routier, l'aviation, la marine, et le BTP... en analysant les métaux dans quelques gouttes d'huiles moteur.

« Ce marché a un potentiel énorme » s'enthousiasme Alain Kohn, respon-

sable du département analytique chez PCAS. Les analyses sont en effet peu coûteuses : de l'ordre de cent francs par échantillon. « Nos clients réalisent d'importantes économies de maintenance » car les analyses préviennent les pannes de moteurs. Ce créneau est enfin sous-exploité. « En France, il existe 500 000 camions qui effectuent en moyenne quatre vidanges par an. Cela fait deux millions d'analyses par an » calcule Alain Kohn. PCAS n'en réalise que 120 000 !

Là encore, cette acquisition s'inscrit dans une synergie « évidente et immédiate avec ce qu'on sait faire » explique Jean-Pierre Stephan. PCAS fait des analyses depuis sa création. Depuis les années 60, son laboratoire de Longjumeau analyse des carburants et lubrifiants pour les compagnies pétrolières et les constructeurs automobiles. Depuis vingt-cinq ans, la société contrôle la totalité des carburants des aéroports de Paris (aéroports de Roissy Charles de Gaulle et d'Orly).

Néanmoins, cette acquisition est un réel pari. Les services analytiques ne constituent que 3 % de son chiffre d'affaires (6 ou 7 % avec l'acquisition). « 20 % ! dans peu de temps » espère Jean-Pierre Stephan. « Les échecs ne sont pas graves », explique-t-il. « Une acquisition, ce n'est jamais que gagner du temps. Il faut simple-

ment savoir analyser ses échecs pour rebondir ».

La chimie envahit toutes les branches industrielles

Il faut aussi avoir de la chance. Et, là encore, PCAS n'en manque pas. « *La chimie envahit toutes les branches industrielles* » explique Jean-Pierre Stephan, « *aussi bien l'électronique que l'audiovisuel* »... En pharmacie, la maîtrise des dépenses de santé aurait pu faire craindre un ralentissement du marché. Au contraire, les molécules deviennent plus complexes et les synthèses plus nombreuses. On recherche des intermédiaires de plus en plus sophistiqués.

Or, la fabrication de produits chimiques de synthèse est une activité originelle de la société. Depuis 1965, la société développe des intermédiaires ou principes actifs en pharmacie (humaine et vétérinaire), et cosmétologie.

Pour profiter davantage de cette croissance, PCAS a ainsi acquis, en 1998, Seloc France, unité de chimie fine qui appartenait à l'Allemand Schwarz Pharma. L'usine de Limay (Yvelines) possède l'avantage d'être agréée par la FDA (Food & Drug Administration) permettant d'atteindre les grands groupes américains. Seloc vend ainsi 80 % de ses produits aux États-Unis. La synthèse pour la pharmacie génère, aujourd'hui, 43 % du CA de l'entreprise (273 MF). Seloc assure à elle-seule 25 %.

PCAS a aussi pleinement bénéficié des restructurations des grands formulateurs de parfums. La plupart ont tendance à se décharger des usines de fabrication de produits olfactifs pour se recentrer sur la création et la formulation proprement dite. Or, PCAS est dans ce domaine depuis 1977, date d'acquisition de la Manufacture des Produits Chimiques du Dauphin. Dans l'usine de Bourgoin-Jallieu (Rhône-Alpes), la manufacture (figure 2) fournit deux cents produits différents. C'est l'un des rares chimistes mondiaux à proposer une aussi large palette de molécules olfactives. Ce secteur constitue 16 % (100 MF) de son CA. En 1998, la croissance fut voisine de 14 %.

Les produits sensibles sont manipulés par des automates

PCAS est donc en forte progression. Et cette croissance ne peut être soutenue que par de forts investissements. Chaque année, 10 % de son CA sont ainsi injectés en matériels et équipements ; 6 % par an (8 % en 1998) en recherche et développement.

PCAS possède trois laboratoires de recherche « *qui suivent un cheminement rigoureux défini par le manuel de certification ISO 9001* » explique Régis Pecquet, responsable R & D du centre de Longjumeau.

- Le laboratoire de Longjumeau regroupe une trentaine de personnes « *qui développent une centaine de nouvelles molécules par an* » explique Régis Pecquet. Il est sectorisé en six groupes de recherche : chimie fine et pharmacie, photochimie et arts graphiques, parfumerie, verre, additifs et recherche analytique.

- Le laboratoire Seloc, à Limay, regroupe dix personnes qui étudient grosso modo « *cinquante étapes de synthèse par an* » constate Gérard Guillaumot, directeur R & D du groupe PCAS. Le laboratoire est spécialisé dans les procédés de production des principes actifs, pour la pharmacie humaine, vétérinaire, la cosmétologie et la chimie fine en général.

- Le tout nouveau laboratoire québécois (campus de Fort Saint-Jean) synthétise les molécules photoactives pour l'électronique et développe des colorants et matières actives pour les technologies de l'audiovisuel (DVD).

Il a été créé au Québec car « *l'électronique est un marché essentiellement nord-américain* » explique Jean-Pierre Stephan. De plus, la région de Montréal concentre de nombreuses entreprises de chimie à fort contenu technologique. « *Le Québec offre enfin des aides importantes pour tous les laboratoires de recherche de pointe* » poursuit le PDg.

Ce laboratoire possède des outils et instruments spécifiques à la micro-électronique, impliquant « *de travailler dans un environnement de très grande pureté* » explique Régis Pecquet. Il est ainsi doté d'un « *kilolab* » destiné à produire des quantités pilote de l'ordre du kilo dans une salle

blanche garantissant un taux de polluants métalliques de quelques centaines de parties par trillions !

Vingt-cinq personnes assurent ensuite le passage des produits du stade recherche au stade industriel. Pour cela, quatre ateliers pilotes sont placés sur les sites de production, à Couterne, Limay, Bourgoin-Jallieu, et Saint-Jean Photochimie.

PCAS a ainsi développé une quarantaine de réactions phares qui assurent la production de 80 à 90 % des produits. « *On ne travaille pas dans des conditions extrêmes ; les réactions ont lieu entre - 20 et + 160 °C dans 80 % des cas* » explique Régis Pecquet.

Les matières premières les plus délicates sont l'acroléine, le chlorure d'aluminium, le brome, et le trifluorure de bore... Pour des raisons de sécurité, la plupart de ces produits sont manipulés par des automates. « *Dans ces unités, il n'y a pas de manipulation humaine* » tient à préciser Régis Pecquet.

PCAS a également la particularité de maîtriser les synthèses en cascade à partir d'une molécule initiale. « *C'est de la chimie très fine* » explique Jean-Pierre Stephan. Seloc fabrique régulièrement des molécules en cinq ou dix étapes. « *Pour réaliser la prostaglandine qui traite les ulcères, on a réalisé pas moins de douze étapes* » se souvient Gérard Guillaumot.

« Nos chercheurs assurent les études de pointe »

Les recherches pointues nécessitent souvent de travailler en partenariat. Pour les produits entrant dans les formulations (additifs, organo-métalliques), 90 à 100 % des recherches se font en collaboration avec nos clients. Pour les intermédiaires de synthèse (chimie fine, pharmacie, parfumerie...), « *ce pourcentage descend à 50 %* » calcule Régis Pecquet. Pour l'autre moitié, « *on travaille sur cahier des charges* ».

PCAS coopère souvent avec les universités. En 1998, il y eut une douzaine de collaborations avec des laboratoires « *situés (le plus souvent) autour des centres de recherche ou de production* ». « *Associer nos moyens et les connaissances des chercheurs ne peut*

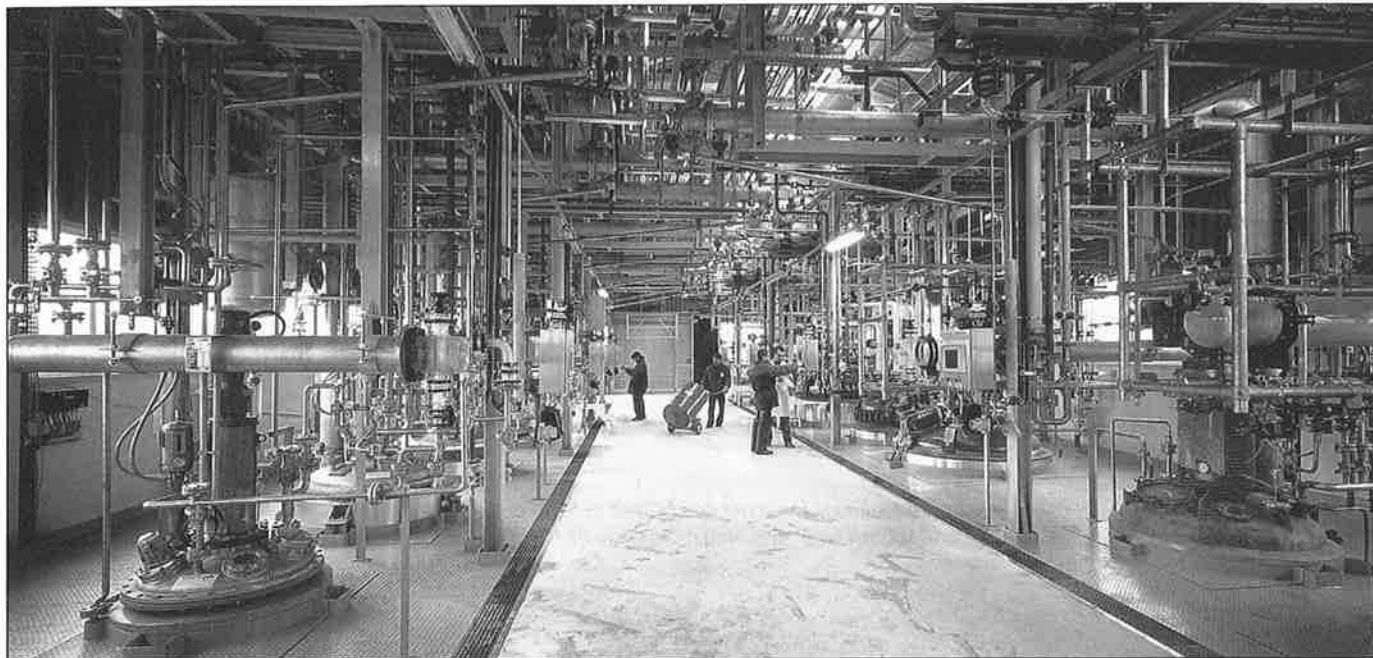


Figure 2 - Atelier de production, à Bourgoin-Jallieu (Rhône-Alpes) de la Manufacture des Produits Chimiques du Dauphin.

qu'être favorable » explique Régis Pecquet. « Il existe des compétences, un savoir-faire extraordinaire dans les universités ». Il y a quelques années, les objectifs des industriels et des universitaires étaient bien différents. « Les différences s'amenuisent de plus en plus » précise-t-il. « Actuellement existe un compromis viable et intéressant ». Les universitaires apportent leur expertise ; les industriels, l'argent, un complément de compétences et un soutien matériel en prenant une dizaine de stagiaires par an et en finançant des thèses. « On est cependant conscient que l'on ne peut pas tout obtenir d'un laboratoire... On doit donc définir ensemble les objectifs à atteindre » poursuit Régis Pecquet.

Le personnel de PCAS est d'ailleurs proche du monde de la recherche. « Nos chercheurs assurent les études de pointe » explique Hubert Digard, le directeur des ressources humaines. « Ils sont spécialisés dans chacun des secteurs d'activité de la société ». Les ingénieurs s'occupent eux du développement des produits et de la phase industrielle. Ils sortent pour la plupart d'une ENSI, comme Jean-Pierre Stephan, diplômé de l'ENS de chimie de Bordeaux (1966) et de l'ENS du Pétrole et des Moteurs (en 1967). « Peu importe leur spécialité » explique Hubert Digard. Beaucoup d'ingénieurs, comme Régis Pecquet, ont également suivi un cursus universitaire : DEA, DESS, ou thèse.

Au sein de l'entreprise, il existe une forte interactivité entre les services : recherche, sites pilotes et sites de production. Les chercheurs, comme les ingénieurs, se déplacent par exemple fréquemment en usine pour transférer le procédé et l'expliquer au personnel de la production.

Ce brassage de fonctions, de générations, est d'ailleurs une autre des caractéristiques de la société, à l'image de sa direction. Sur les six directeurs, deux ont plus de 30 ans d'ancienneté : Jean-Pierre Stephan est dans l'entreprise depuis 1967. André Galigné, le directeur général adjoint, depuis 1969. A l'autre extrémité, les deux plus jeunes ont moins d'un an et demi d'ancienneté.

L'œuvre de Pierre Süe (1908-1957)

A l'origine de la radiochimie moderne

Georges Meyer* *ingénieur de recherche*

Avec la collaboration de **Marie Bizouard-Nataf** et de **Maurice Tubiana, Philippe Albert, Roger Caillat, Marius Chemla, Jean Jacques** et **François Morel**.

« ...Élégance, netteté, précision caractérisaient à mon avis l'activité de ce fidèle et loyal collaborateur... »

extrait de l'éloge funèbre prononcé par Frédéric Joliot-Curie, prix Nobel, membre de l'Institut, aux obsèques de Pierre Süe, le jeudi 10 octobre 1957.

Ces trois dernières années auront été marquées par de nombreuses manifestations pour commémorer la découverte de la radioactivité et du radium. Henri Becquerel, Pierre et Marie Curie, mais aussi Frédéric et Irène Joliot-Curie auront marqué l'histoire scientifique de ce siècle par leurs travaux, justement récompensés par trois prix Nobel. Ces scientifiques éminents savaient s'entourer de collaborateurs très compétents et souvent très discrets ; ceux-ci auront d'ailleurs bien du mal à se faire reconnaître par la communauté scientifique, ayant trop longtemps travaillé dans l'ombre de leurs maîtres prestigieux. Par exemple, qui connaît Gustave Bémont, chef des travaux de chimie à l'École municipale de Physique et de Chimie industrielles où Pierre Curie était lui-même chef des travaux de physique ? Et pourtant Bémont a joué un rôle important dans la découverte du radium ; il sera bien associé à l'un des célèbres *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* annonçant la découverte du radioélément mais il paraît qu'il fut très peiné d'être oublié à l'heure de la consécration des époux Curie [1]. Qui connaît Jacques Danne, préparateur des mêmes Curie, fondateur de la revue « *Le Radium* », premier prospecteur et producteur industriel de radium dans sa petite usine de Gif-sur-Yvette [2] ?

* Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette. Tél. : 01.69.08.89.86. Fax : 01.69.08.69.23. E-mail : geomeyer@drecam.cea.fr

Plus récemment, qui connaît Pierre Süe, qui trente ans plus tard, sera le bras droit de Joliot-Curie pour l'élaboration des premières sources radioactives artificielles ? Qui sait que Pierre Süe fut le fondateur, puis le directeur de la revue « *Atomes* », l'ancêtre de « *La Recherche* » ? Savez-vous, chers collègues de la Société Française de Chimie, que Pierre Süe fut secrétaire général de votre société savante, à la suite de Georges Champetier, futur directeur du CNRS, et à ce titre qu'il organisa la célébration du centenaire de la SFC avant de décéder prématurément en 1957 ?

Pour réparer ce qui me semblait être un oubli, voire une injustice, je me suis mis en quête de témoignages, de publications, de photographies et de tout document relatif à Pierre Süe. Avant tout, j'ai recherché des témoins l'ayant connu et surtout ayant travaillé à ses côtés au Laboratoire de chimie nucléaire du Collège de France. Ces témoins, je les ai retrouvés et ils sont d'ailleurs associés à cet article en guise d'hommage et de remerciement : en effet, ils ont tous répondu avec enthousiasme à mon appel, lorsque je leur ai fait part de mon projet quelque peu insensé de rendre hommage à Pierre Süe, cet inconnu. Dès nos premiers entretiens, j'ai compris que le nom de Pierre Süe évoquait avant tout d'agréables souvenirs qui, pour la plupart d'entre eux, correspondaient à leurs premiers pas dans la carrière de chercheur. Ils avaient trouvé en Pierre Süe un guide



Pierre Süe dans son laboratoire.

dont la compétence et la gentillesse faisaient l'admiration de tous mais ils soulignaient tous également sa trop grande modestie. J'ai vite compris à quel point je leur faisais plaisir en rendant un hommage public à leur ami Pierre Süe, en corrigeant ainsi « l'effet Saint-Mathieu », phénomène psycho-sociologique bien connu d'après Jean Jacques, ... « où des savants éminents se voient attribuer des mérites qui ne leur reviennent guère », faisant ici allusion à la création de la revue « *Atomes* » qui fut attribuée par erreur aux physiciens célèbres qu'étaient Joliot et Langevin [3]. De toute façon, je ne pouvais plus décevoir les amis de Pierre Süe ; le rendez-vous était fixé au 2 octobre 1998, dans le grand amphithéâtre de l'INSTN à Saclay. Ce fut une bien belle journée, conviviale et chaleureuse.

Que reste-t-il aujourd'hui de l'œuvre de Pierre Süe, quarante ans après sa disparition ? Un laboratoire qui porte son nom, dédié à l'analyse par activation dont il fut l'un des promoteurs ; un prix de la Société Française de Chimie en souvenir de son dévouement au poste de secrétaire général de la Société ? C'est bien peu en regard de son œuvre qui est très riche : 110 publications, ce qui est considérable surtout pour une si courte carrière (1936-1957) ; c'est bien peu quand on sait qu'il fut le fondateur puis le directeur de la revue « *Atomes* », journal de « propagande » et de vulgarisation scientifique qui sera le précurseur de « *La Recherche* » [3] ; enfin, c'est bien peu quand on sait qu'il fut le premier en France à avoir enseigné la radioactivité et ses applications à des élèves-ingénieurs de l'École de Chimie de Paris sur invitation du directeur M. Chaudron [4] ; sans doute, l'un des premiers à avoir produit un film de vulgarisation scientifique intitulé « *Microanalyse par la radioactivité artificielle* » où l'on voit naître la radiochimie moderne avec les premières irradiations au cyclotron du Collège de France puis par les neutrons des réacteurs ZOE à Châtillon et EL2 à Saclay. Tous ses travaux nous montrent à quel point Pierre Süe était un véritable innovateur, chercheur dans l'âme, pratiquant la chimie comme un art, consacrant sa vie à la science ; ce fut aussi un homme de communication, tourné vers les jeunes, cherchant à susciter des vocations, à tel point que l'on peut comparer sa carrière à un sacerdoce.

Il serait trop long et fastidieux de décrire ici par le détail la vie et l'œuvre de Pierre Süe ; une abondante littérature permettra au lecteur d'en savoir plus s'il le souhaite [5]. Nous avons choisi délibérément d'en extraire deux morceaux choisis qui nous ont semblé les plus représentatifs des travaux de recherche de l'auteur axés sur l'obtention et les applications des radioéléments à la biologie et à la chimie. Le premier exemple concerne donc la biologie et il nous est très bien relaté par A. Horeau qui fut un proche collaborateur et un ami de Pierre Süe, dans un ouvrage édité pour le cinquantenaire de la découverte de la radioactivité artifi-

cielle. Horeau était l'adjoint de Robert Courrier au Laboratoire d'endocrinologie tandis que Pierre Süe était l'adjoint de Joliot au Laboratoire de chimie nucléaire du Collège de France : deux couples solides qui en unissant leurs compétences vont donner un quatuor de choc. Leurs travaux aboutissent en 1944 à l'obtention de la thyroxine marquée par le radioiode : le rapport en est fait par Joliot à la séance du 15 mai de l'Académie des sciences, presque dans l'indifférence générale. Il faut bien comprendre qu'à la même époque, la Libération de Paris est proche et que sous la houlette de Joliot, dans ce prestigieux Collège de France, Pierre Süe, Jean Jacques et quelques complices fabriquaient ... « *des grenades et quelques mines artisanales destinées aux tanks allemands qui sillonnaient le Quartier latin ...* » [3]. Quelques années plus tard, ces travaux préliminaires auront des répercussions considérables en biologie et en médecine ; c'est en effet la synthèse de la première molécule biologique marquée par un radioisotope identique à l'iode stable naturellement présent dans la thyroxine. Maurice Tubiana, tout jeune chercheur, saisira l'opportunité d'un court séjour au laboratoire de Joliot pour tenter et réussir avec l'aide de Pierre Süe à obtenir les premières images radioactives de la thyroïde après injection de la thyroxine à un patient [7]. Comme dira plus tard le professeur Tubiana : ...« *nous avions la photographie, maintenant, nous avons le cinéma...* ». Ces travaux initiés par Joliot mais conduits en grande partie par Pierre Süe seront mis en application dans les premiers services de médecine nucléaire du Pr Tubiana à Paris et du Pr Berger à Lyon.

Le deuxième exemple est caractéristique de l'apport considérable de la radioactivité artificielle à la chimie analytique. Il vaudra à Pierre Süe sa seule et unique publication en anglais dans la revue britannique *Nature* [8]. A ma connaissance, il s'agit tout simplement du premier dosage par dilution isotopique réalisé par Pierre Süe en 1946, qu'il appelait lui-même dosage par variation de l'activité spécifique. L'effet Saint-Mathieu a dû encore faire des ravages puisque je n'ai jamais retrouvé le nom de Pierre Süe associé à

la découverte de cette technique universellement connue et pratiquée quotidiennement dans les laboratoires d'analyse. Il eut cette idée en cherchant à doser le potassium dans un mélange d'ions alcalins en solution. En marquant le potassium par une source de l'isotope K 42 d'activité spécifique connue, il suffit de précipiter une quantité quelconque mais pondérable de perchlorate de potassium et de mesurer la nouvelle activité spécifique. On remonte ainsi à la quantité de potassium stable présent en solution ; ça paraît aujourd'hui évident mais, en 1946, ça l'était beaucoup moins. Rappelons que l'utilisation du traçage radioactif en analyse a débouché sur une application aussi considérable que le dosage radio-immunologique.

Dans les différents articles de vulgarisation scientifique consacrés à la radiobiologie ou à la médecine nucléaire, il est fréquent de trouver une référence à l'œuvre de Pierre Süe sur la synthèse et l'utilisation des premières molécules marquées. En chimie analytique, les références à Pierre Süe sont beaucoup plus rares voire inexistantes. J'invite les enseignants et les chercheurs en chimie analytique à tenter de corriger cet oubli. S'ils souhaitent mieux connaître Pierre Süe, je leur proposerai une copie du film qu'il a produit en 1953 intitulé « *La microanalyse par la radioactivité artificielle* ». Ce film est un document d'archives exceptionnel où l'on voit Joliot irradier un échantillon au cyclotron pour sa femme Irène. C'est surtout un film très didactique, pouvant très bien servir de support à un enseignement où l'on voit comment Pierre Süe a résolu le problème très délicat du dosage du carbone dans les aciers que lui posèrent les métallurgistes de Vitry, le professeur Chaudron et son élève, un certain Philippe Albert [9]. Nous sommes en 1953 ; les neutrons de réacteur s'imposent rapidement comme les « projectiles » les mieux adaptés pour activer les matériaux ; les laboratoires de chimie utilisant la radioactivité se déplacent peu à peu au CEA, à Châtillon puis à Saclay. Pierre Süe, là encore, sera un pionnier en matière d'analyse par activation aux deutons puis aux neutrons. Malheureusement, il décède prématurément d'un cancer en 1957. Dix ans plus

tard, Philippe Albert du CNRS et Pierre Lévêque du CEA décident la construction d'un laboratoire sur le site de Saclay consacré à l'activation neutronique et ils lui donneront sans la moindre hésitation le nom de Pierre Süe. Mais c'est une autre histoire...

Références

- [1] Curie P, Curie M., Bémont G., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **1898**, 127, p. 1215.
- [2] Danne J., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **1905**, 140, p. 241.
- [3] Jacques J., *La Recherche*, **1991**, 228, p. 90.
- [4] Cours Radiochimie de Pierre Sue, écrit par J. Théry, ENSCP, 3^e année.
- [5] Hommage à Pierre Süe, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1958**.
- [6] Joliot F., Courier R., Horeau A., Süe P., *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **1944**, 218, p. 769.
- [7] Süe P., Tubiana M., *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **1951**.
- [8] Süe P., *Nature*, **1946**, 157, p. 622.
- [9] Albert P., Chaudron G., Süe P., *Bull. Soc. Chim.*, **1953**, C-97.

« ...je l'aimais beaucoup et ai beaucoup regretté sa disparition, qui pour moi fut totalement imprévue, tant il avait su rester discret sur son état de santé. Je suis heureux qu'on lui rende hommage ».
signé Jacques Labeyrie (correspondance personnelle de l'auteur).

La Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes

Créée en 1937, la Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes a pour but de venir en aide à des ingénieurs chimistes ou à leur famille dans le besoin. Elle peut attribuer un secours non remboursable ou un prêt sans intérêt jusqu'à 20 000 francs sur une période de deux à trois ans.

La présentation de la demande est faite de préférence par l'intermédiaire de l'association des anciens élèves de l'école de chimie de l'intéressé.

Conditions d'obtention d'un secours ou d'un prêt sans intérêt :

- être de nationalité française,
- avoir exercé pendant plusieurs années la profession d'ingénieur chimiste ou de chimiste,
- être privé d'emploi ou traverser une période difficile, souhaiter développer ou créer une activité nouvelle même en dehors de la chimie,
- ou être dans le besoin pour d'autres raisons.

Vous pouvez aider la Société de Secours :

- en la faisant connaître à des camarades en difficulté (les demandes sont étudiées avec la plus grande discrétion) ;
- en y adhérant. La cotisation annuelle minimale est de 150 francs (un reçu fiscal est envoyé).

Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes, Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.

A tous nos adhérents ou lecteurs

Nous vous rappelons que nous attendons des **brèves scientifiques** recueillies dans vos lectures afin d'en faire profiter la communauté de nos lecteurs :

- 10 à 15 lignes de résumés,
- la référence de l'article de base,
- une ou des formules si nécessaire
- votre signature,

à adresser par e-mail à sfc@sfc.fr (à l'attention de *L'Actualité Chimique*).

Recherche

Les Médailles d'argent du CNRS

La Médaille d'argent du CNRS est attribuée chaque année à des chercheurs appartenant au CNRS ou à d'autres institutions. Ces scientifiques, représentant des disciplines diverses, sont distingués pour l'originalité, la qualité et l'importance de leurs travaux, reconnus sur le plan national et international. Quinze lauréats ont été désignés pour l'année 1998, dont Jean-Paul Behr et Guy Bertrand pour le département des sciences chimiques du CNRS :

• **Jean-Paul Behr**, 51 ans, est directeur de recherche au CNRS et directeur du Laboratoire de chimie génétique (CNRS-université Louis Pasteur), à Strasbourg. Ses centres d'intérêt sont dirigés vers le développement de molécules se fixant à l'ADN, dans le domaine des biotechnologies et de la thérapie génique : sondes chimiques de structure d'acides nucléiques, ligation non enzymatique de l'ADN, reconnaissance de séquences d'ADN à l'aide d'oligonucléotides modifiés, vecteurs synthétiques de transfert de gènes dans les cellules. A l'étranger, il est surtout reconnu comme pionnier dans ce dernier domaine, où il a développé des agents de transfection comme Transfectam™ et ExGen500™. Son travail de recherche à l'interface de la chimie, de la biologie et de la médecine l'a conduit à collaborer activement avec des groupes industriels et avec des laboratoires de recherche clinique dans les domaines de la cancérologie, de la mucoviscidose et du Sida. Il se pose en précurseur dans le domaine, en plein essor, de la chimie génétique.

• **Guy Bertrand**, 46 ans, est directeur de recherche au CNRS. Il dirige le Laboratoire d'hétérochimie fondamentale et appliquée (CNRS-université Toulouse 3), à Toulouse. Son activité de recherche est centrée principalement sur la chimie de coordination (chimie des éléments des groupes principaux). Il est à l'origine de la synthèse et de la caractérisation des premières structures stables d'espèces chimiques hautement réactives, ce qui ouvre la voie à d'immenses possibilités en chimie organique, en catalyse et pour l'élaboration de matériaux nouveaux. Il a abordé également l'étude de l'aromaticité et de l'anti-aromaticité, des cycles tendus et des macrocycles, pour des applications dans les domaines de la biologie et de l'environnement. Guy Bertrand s'intéresse aussi à la synthèse de polymères biocompatibles, grâce à l'utilisation d'acides de Lewis chiraux, utilisés pour la libération prolongée d'anticancéreux. Il travaille à l'élaboration de matériaux nouveaux par établissement de liaisons chimiques non usuelles. Chercheur de dimension internationale, il a favorisé de nombreux partenariats industriels (CGE, Expansia, Ipsen-Beaufour, Virbac, Rhône-Poulenc...) avec prise de brevets.

Peut-on « filmer » les mouvements des atomes au cours d'une réaction chimique ?

Deux équipes de chercheurs, l'une du Laboratoire de physique théorique des liquides (CNRS-université Pierre et Marie Curie) et l'autre du Laboratoire d'optique quantique (CNRS-École Polytechnique), ont réussi à suivre les mouvements des liaisons hydrogène dans l'eau liquide, directement et en temps réel. Ce résultat spectaculaire (signalé par *CNRS Info*, n° 374), obtenu en combinant les méthodes de la physique des liquides avec celles de la spectroscopie laser ultrarapide, montre qu'il est aujourd'hui possible d'observer les tout premiers instants de la vie d'une molécule. Le vieux rêve des chimistes de « voir » les variations des géométries moléculaires au cours d'une réaction chimique est en train de se réaliser.

- Savo Bratos, Laboratoire de physique théorique des liquides (CNRS-université Paris 6). Tél. : 01.44.27.48.78. E-mail : jcle@ptl.jussieu.fr
- Geoffrey Gale, Laboratoire d'optique quantique, CNRS-École Polytechnique, Palaiseau. Tél. : 01.69.33.47.64.
E-mail : gale@leonardo.polytechnique.fr

Une protéine du petit pois contre les charançons

Les chercheurs de l'INRA (Laboratoire associé INRA/INSA Lyon) ont découvert les propriétés insecticides d'une protéine du pois. Le transfert aux céréales du gène responsable de la synthèse de cette protéine pourrait permettre une protection efficace des récoltes stockées dans les silos. Cette découverte a été brevetée et son développement sera mené avec un partenaire industriel.

Nouveautés relevées dans la littérature

• Des nanoéponges pour éliminer les polluants organiques de l'eau

Dans le domaine de la purification de l'eau, l'osmose inverse convient pour le problème de dessalement. Les matériaux à grande surface tels que zéolithes ou charbons actifs peuvent éliminer les contaminants organiques mais ne sont pas assez efficaces si l'on recherche un taux de contamination aussi bon que la ppb.

Les cyclodextrines (cyclo oligoglucopyranose) forment des cavités de 8 Å de profondeur et de 5 à 10 Å de diamètre (dépendant du nombre d'unité monomère).

Par interaction hydrophobe des composés organiques (paraffine, aromatiques) forment des composés d'inclusion.

Cependant, la constante d'association K est relativement faible ($10 - 1\ 000\ M^{-1}$). Les auteurs ont utilisé la réactivité des OH externes de la cavité pour réaliser des réseaux polyuréthanes par réaction avec des diisocyanates (méthylène diisocyanate et tolyène diisocyanate) dans le diméthyl formamide.

Ces réseaux peuvent être obtenus sous forme de poudre, granulés ou films.

L'intérêt est que les réseaux réticulés de relativement faible surface spécifique (1 à $2\ m^2/g$ comparée à 600 ou $700\ m^2/g$ pour les charbons ou tamis moléculaires) ont un pouvoir d'adsorption plus élevé que ces derniers, $40\ mg/cm^3$ comparé à $25-30\ mg/cm^3$. Le phénomène le plus curieux est que la constante d'association avec les produits organiques est très élevée, $10^9\ mole^{-1}$ si l'on compare avec la cyclodextrine isolée.

Cette caractéristique permet d'abaisser la teneur en polluant organique dans l'eau à un niveau très bas de l'ordre de 1 à $50\ ppb$.

Ces nanoéponges viendront compléter les technologies de séparation par membrane qui ne sont pas efficaces pour les petites molécules.

• Nanosponges : From inclusion chemistry to water purifying technology, de Quan Li et Miu Ma, *Chemtech*, May 1999, p. 31-37.

• Oxydation sélective des alcanes linéaires en bout de chaîne

L'oxydation sélective des alcanes linéaires en bout de chaîne, qui est considérée comme le rêve des chimistes, a été réalisée par Sir John Meurig Thomas et Robert Raja à la Royal Institution (Londres). Pour guider étroitement les substrats, ils les engagent dans des tamis moléculaires spécialement construits où certains (environ 4 %) des atomes d'aluminium ont été remplacés par des ions cobalt ou manganèse. La forme des cavités oblige le méthyle terminale des molécules à oxyder à s'approcher des atomes oxydants. L'oxydation est très régio-sélective : 65 % en -1 et le reste en -2 (*Nature*, 1999, 398, p. 227). Ceci constitue une valorisation considérable des n-alcanes en alcools primaires etc.

Enseignement

Le concours Chimie, la classe en Ile-de-France

Dans le numéro de mars dernier, *L'Actualité Chimique* a présenté plusieurs initiatives qui contribuent à la formation scientifique et technique des enfants, en particulier celle de « Chimie la classe ». Pour celle-ci, le programme éducatif en Ile-de-France a été suivi d'un concours sur le thème de la chimie dans notre univers quotidien.

Les affiches proposées par les élèves ont été présentées aux jurys qui se sont réunis pour chaque académie les 9-11 février. L'affiche gagnante dans chaque académie a été retenue pour ses qualités de créativité et d'originalité du dessin et du titre.

Les classes primées sont :

- pour l'académie de Paris : CM2 de l'école Active Bilingue à Paris 15e,
- pour l'académie de Versailles : CM1/M2 de l'école mixte de la Croix-de-Berny à Antony,
- pour l'académie de Créteil : CM1 de l'école Allezard à Créteil.

Les maires des communes gagnantes et les industriels de la chimie représentés par la chambre syndicale des industries chimiques d'Ile-de-France récompensent les lauréats à l'occasion d'une cérémonie officielle de remise des prix. Une journée au Futuroscope de Poitiers a été offerte à chacune des classes lauréates.

Techniciens supérieurs chimistes : devenez ingénieurs diplômés d'une grande école

Les écoles nationales supérieures de chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF), Lille (ENSCL), Montpellier (ENSCM), Mulhouse (ENSCMu), Rennes (ENSCR) et l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux (ENSCPB) se sont associées dans un service commun de formation continue. La vocation de ce service est de préparer les candidats à une entrée directe en 2e année de la formation initiale dispensée, indifféremment, par l'un des 6 établissements précités. Le diplôme obtenu par la voie de la formation continue est identique à celui sanctionnant la formation initiale.

La filière d'accès des techniciens supérieurs chimistes au diplôme d'ingénieur fait partie du programme ingénieurs et cadres supérieurs (PICS) financé par le ministère du Travail, de l'Emploi et de la Formation Professionnelle.

Les candidats doivent remplir deux conditions : être titulaires d'un DUT, d'un BTS ou d'un diplôme sanctionnant une formation technologique jugée équivalente et justifier d'une activité salariée de 3 ans, au 1er septembre de l'année d'inscription, dans les fonctions de technicien supérieur.

La formation est répartie sur trois années. Durant la première, les candidats conservent leur activité professionnelle et suivent un enseignement par correspondance. Ensuite, les candidats cessent toute activité professionnelle, mais sans rupture du contrat de travail avec leurs employeurs. Ils deviennent, pendant 2 ans, élèves réguliers de l'école pour laquelle ils auront opté. Au cours de leur scolarisation, les candidats (salariés ou demandeurs d'emploi) peuvent bénéficier des rémunérations prévues pour les stagiaires de la formation professionnelle.

L'administration du service commun de formation continue est exclusivement assurée par l'ENSCMu qui envoie, sur simple demande, un dossier d'inscription à toute personne intéressée. La date limite de retour du dossier complet est fixée au 31 juillet 1999.

- Dossier d'inscription à l'ENSCMu, Service Formation Continue, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.

Industrie

Nominations à l'UIC

L'assemblée générale de l'Union des Industries Chimiques (UIC), qui s'est réunie le 6 mai 1999, a élu René Deleuze, directeur général adjoint d'Elf Atochem, président du conseil d'administration de l'UIC, en remplacement de Bertrand Louvet, dont le mandat était arrivé à son terme. Elle a élu vice-président François Darrort, président du directoire de la société Clariant France.

Le comité exécutif est désormais constitué de René Deleuze, président, François Darrort, vice-président, Bertrand Louvet, président sortant, et Jean Pelin, directeur général (ce dernier nommé en mars 1999).

L'assemblée générale a également ratifié les cooptations de :

- Jean-Michel Delolme, membre du comité exécutif de la société Rhodia et président-directeur général de la société Rhodia Chimie, qui succède à Martin Pinot ;

- Jean-François Rogeau, directeur général de la société BP Chemicals, qui succède à Michel Depraetere ;

- Paul du Saillant, directeur de la société Air Liquide, qui succède à Michel Bourgarel ;

et nommé administrateur

- Bernard Rivière, directeur général adjoint Chimie du groupe SNPE.

• UIC, Le Diamant A, 92909 Paris La défense Cedex. Tél. : 01.46.53.11.00. Fax : 01.46.53.11.05.

Matières plastiques : des marchés en expansion

Lors d'une conférence de presse tenue en mars dernier, Dominique Huillard, président du SPMP (syndicat des producteurs de matières plastiques), a annoncé pour la profession et pour 1998, des résultats en phase avec la croissance économique générale.

Le secteur enregistre un chiffre d'affaires d'environ 41 milliards de francs. La production globale, toutes matières plastiques confondues, passe pour la première fois la barre des 6 millions de tonnes, en hausse de 3,5 % par rapport à 1997, soit une croissance de près de 46 % sur les dix dernières années.

La balance commerciale présente un solde positif de plus de 4 milliards de francs. Les importations ont augmenté en valeur de 5 %, tirées par la consommation intérieure. Dans un contexte de baisse des prix, les exportations ont diminué de 3 %, du fait de la récession dans certaines régions du monde, notamment en Asie du Sud-Est.

La croissance de la production bénéficie à la plupart des matières plastiques : polyéthylène (PE) + 4,7 %, polyéthylène téréphtalate (PET) + 6,4 %, polypropylène (PP) + 6,8 %, thermodurcissables + 9 %, polymères de performance + 6,9 %. La production des styréniques (PS-PSE) reste constante. La généralisation du PET dans l'emballage de l'eau fait reculer de 4 % le PVC qui progresse par ailleurs dans les autres secteurs.

Malgré l'allègement du poids unitaire des emballages, ce secteur reste le premier débouché des plastiques (38 % de la consommation réelle estimée), en progression de 3 % grâce à la croissance de la consommation des ménages. Le secteur du bâtiment et des travaux publics (23 % de la consommation) croît de 4 %, reflétant l'augmentation des mises en chantier et de la rénovation. Le secteur des transports (13 % de la consommation) connaît une forte progression, + 12 %, du fait notamment de nouvelles applications dans l'automobile. Les équipements électriques et électroniques (8 %) profitent du développement de l'électroménager et de la téléphonie. Les plastiques progressent de 8 % dans les sports et loisirs (4 % de la consommation). L'ameublement représente également 4 % de la consommation. Les 10 % restants se répartissent entre divers secteurs en progression : santé-hygiène, décoration, etc.

Le développement des marchés concerne aussi bien les applications high-tech, où les polymères de performance trouvent à exploiter leurs qualités, que les biens de consommation où les matières plastiques contribuent à abaisser les coûts de production.

• Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques. Serveur : <http://www.proplast.org/spmp>

L'industrie approuve l'adoption de la directive européenne sur les émissions de solvants

Les ministres européens de l'Environnement ont adopté en mars dernier la directive sur les émissions de composés organiques volatils (COV) dus aux solvants. L'European Solvents VOC Co-ordination Group (ES-VOC-CG), qui regroupe producteurs et utilisateurs de solvants, a approuvé l'adoption de cette directive qui vise à diminuer les émissions de COV provenant d'usines utilisant des solvants de 67 % d'ici 2007 par rapport aux niveaux de 1990. Associée à d'autres mesures clés prises par l'UE, telles que la directive sur les carburants moteurs et la directive pour le contrôle intégré pour la prévention de la pollution (IPPC), la directive sur les émissions de solvants contribuera de manière importante à atteindre les objectifs globaux de l'UE en matière de qualité de l'air.

Le groupe de coordination sur les solvants européens COV (GC-SE-COV) est une organisation industrielle mixte qui représente les producteurs et les utilisateurs européens de solvants. Ce groupe a été créé en 1992 sur proposition de la Commission afin d'apporter une approche coordonnée de l'industrie. Ses membres représentent une grande diversité d'associations commerciales européennes impliquées dans la production, la formulation et l'utilisation de solvants.

• ESVOCC Group Secretary, Terry Badcock, 4, av. E. Van Nieuwenhuysse, 1160 Bruxelles, Belgique.

Tél. : +32 (2) 676 72 64. Fax : +32 (2) 676 73 01.

DuPont se positionne sur le marché des polymères conducteurs

Du Pont de Nemours a signé un accord avec la société Ormecon Chemie, d'Amersbach en Allemagne, visant à lui assurer une position prédominante sur le marché mondial des polymères conducteurs. Selon cet accord, DuPont commercialisera à l'échelle mondiale les produits d'Ormecon à base de polyaniline, lesquels regroupent des revêtements anticorrosion et des finitions de surface de cartes de circuits imprimés.

• Du Pont de Nemours (France) S.A., 137, rue de l'Université, 75334 Paris Cedex 07. Tél. : 01.45.50.65.50. Fax : 01.47.53.09.65/66.

Un nouveau procédé IFP de dimérisation

L'Institut Français du Pétrole (IFP) propose à la commercialisation le procédé Difasol permettant de valoriser les coupes oléfiniques légères, C4 de FCC ou de raffinat, en les convertissant par dimérisation en octènes, intermédiaires pétrochimiques pour la fabrication de plastifiants. Ce procédé, qui utilise un catalyseur homogène dissous dans une phase liquide, met en œuvre une technologie biphasique offrant de nombreux avantages dont une meilleure utilisation du catalyseur et une meilleure sélectivité en dimères. Difasol repose sur une technologie dérivée de celle du procédé Dimersol dont 35 licences ont été concédées.

• Serveur IFP : <http://www.ifp.fr>

Suppression de l'essence plombée

L'arrêté ministériel qui transpose dans le droit français la directive européenne 98/78/CE, relative à la qualité des carburants a été signé.

Ainsi, à partir du 1er janvier 2000, l'essence plombée ne sera plus commercialisée en France.

A cette date, un nouveau carburant sans plomb appelé « supercarburant », destiné spécifiquement aux véhicules anciens, sera disponible dans le réseau des stations-service de tous les distributeurs opérant en France. Il assurera les mêmes performances que le supercarburant plombé actuel.

Christian Perret, secrétaire d'État à l'Industrie, rappelle que cette mesure ne concerne que les véhicules anciens et notamment ceux construits avant 1987 ; l'utilisation d'essence sans plomb est actuellement possible pour la très grande majorité des véhicules construits à partir de 1987 et elle est obligatoire pour les véhicules à essence dotés d'un pot catalytique.

En outre, à compter du 1er janvier 2000, l'ensemble des carburants commercialisés en France seront plus respectueux de l'environnement grâce à une baisse des teneurs en benzène et en soufre.

Nouvelle technologie pour le Teflon

DuPont annonce la construction d'une unité de développement et de production de 40 millions de dollars US sur son site de Fayetteville (Caroline du Nord). Cette installation va permettre de tester une nouvelle technique de polymérisation et de mise en œuvre pour les résines fluoropolymères Teflon. DuPont prévoit ensuite de créer une usine de fluoropolymères et fluoromonomères d'envergure mondiale qui représente un investissement de 275 millions de dollars sur les sept prochaines années.

Mise au point par DuPont et le département Chapel Hill de l'université de Caroline du Nord (États-Unis), la nouvelle technologie est plus efficace et plus souple que les procédés actuels, tout en produisant moins de déchets. Elle va aussi permettre à DuPont d'enrichir sa gamme de produits avec de nouveaux fluoropolymères spécialisés.

• La production devrait commencer en l'an 2000, avec une capacité initiale d'environ 1 250 tonnes. L'emplacement de l'autre site de production est à l'étude. Parallèlement, une usine pilote de 2 millions de dollars est entrée en activité cette année à Wilmington (Delaware).

Un procédé Solvay pour le recyclage de produits composites à base de PVC

Le procédé consiste, après déchetage des produits composites en fin de vie, à dissoudre sélectivement le PVC et ses additifs dans un solvant spécifique de façon à le séparer des autres éléments. Le PVC est ensuite récupéré par précipitation puis séchage.

Solvay a développé le procédé Vinyloop en réponse au défi d'un de ses clients, la société Ferrari Textiles Techniques (France). Spécialisée dans la fabrication de bâches et toiles architecturales en composite de PVC/polyester et désireux résoudre le problème de recyclage de ses produits en fin de vie, le recyclage du PVC des autres composants n'est possible que s'ils peuvent être séparés.

Le solvant utilisé dans le procédé Vinyloop est recyclé. La résine régénérée de PVC est de qualité comparable au produit d'origine. Elle présente, cependant, des propriétés granulométriques supérieures qui améliorent la productivité des machines de mise en œuvre.

L'autre matériau du composite, en l'occurrence la fibre textile dans le cas des produits de la société Ferrari, est lui aussi prêt à de nouvelles utilisations. Très prometteurs, les essais réalisés en installation industrielle pilote ont, par ailleurs, montré que le procédé Vinyloop convient au recyclage de tous les matériaux composites à base de PVC testés jusqu'ici : câbles, blisters pharmaceutiques, revêtements de sols, tableaux de bord automobiles...

La première installation industrielle est déjà en développement. Elle devrait être opérationnelle dès 2001 chez Ferrari Textiles Techniques.

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

14-19 août 1999

European younger chemists Congress

Berlin

- (*L'Act. Chim.*, mars 1999, p. 46)
- Guy Lartigau. E-mail : sfc@sfc.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.

1-3 septembre 1999

Ive Colloque franco-roumain sur les polymères

Montpellier

- (*L'Act. Chim.* mai 1999, p. 59)
- M. J.M. Abadie. Tél. : 04.67.54.78.25. E-mail : abadie@univ-montp2.fr

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

JEPO XXVII - les journées d'études des polymères

Trégastel

- Division Matériaux polymères et élastomères (*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 60)
- Jean-Bernard Orvoen. Tél. : 02.43.83.38.02. E-mail : jepo99@univ-lemans.fr

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.it

6-9 septembre 1999

16e Journées françaises de spectrométrie de masse

Nancy

- (*L'Act. Chim.*, mars 1999, p. 47)
- P. Henner. E-mail : henner@ensaia.u-nancy.fr

14-16 septembre 1999

3rd international Symposium on inorganic phosphate materials'99

Lille

- (*L'Act. Chim.*, mars 1999, p. 47)
- L. Montagne. Tél. : 03.20.43.41.86. E-mail : Lionel.Montagne@univ-lille1.fr

16 septembre 1999

Journée d'automne de la section

Saint-Martin d'Hères

- Section Rhône-Alpes (*L'Act. Chim.*, juin 1999, p. 47)
- Denis Sinou. Tél. : 04.72.44.62.63. E-mail : sinou@univ-lyon1.fr

20 septembre 1999

16e Journée de chimie organique du campus Jussieu/Merck-Schuchardt

Paris

- (*L'Act. Chim.*, juin 1999, p. 47)
- Corinne Aubert. Tél. : 01.44.27.70.68. E-mail : aubert@ccr.jussieu.fr

20 octobre 1999

Visite Synthélabo

Bagneux

- Club de jeunes de Rouen (*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 61)
- Sylvie Colin. Tél. : 02.35.52.24.45.

25-29 octobre 1999

17e Symposium international sur les composés aromatiques (ISPAC 17)

Bordeaux

- (*L'Act. Chim.* mai 1999, p. 49)
- P. Garrigues. Tél. : 05.56.84.63.05. E-mail : ispac17@ptc.u-bordeaux.fr

26-31 octobre 1999

5th FGIPS Meeting in inorganic chemistry/ European mediterranean Conference in inorganic chemistry

Toulouse

- (*L'Act. Chim.*, juin 1999, p. 47)
- FGIPS 5. Tél. : 05.61.33.31.76. E-mail : fgips5@lcc-toulouse.fr

27-28 octobre 1999

7e Journées de formulation

Villeneuve d'Ascq

- Groupe Formulation (*L'Act. Chim.*, mars 1999, p.47)
- ENSCL. Tél. : 03.20.33.64.18. E-mail : j.formulation@ensc-lille.fr

27-31 octobre 1999

5th FGIPS Meeting in inorganic chemistry

Toulouse

- (*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 60)
- G. Balavoine. Tél. : 05.61.33.31.65.

15-17 novembre 1999

ERIG 99 - Énergétique et réactivité des ions en phase gazeuse

Gif-sur-Yvette

- Division Chimie physique (*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 60)
- Jacqueline Mettoux. Tél. : 01.69.33.48.77. E-mail : jm@dcmr.polytechnique.fr

16-18 novembre 1999

Video-controlled materials testing systems - International workshop

Nancy

- (*L'Act. Chim.* mai 1999, p. 59)
- Ghislaine Beyel. Tél. : 03.83.61.44.41. E-mail : apollor@apollor.com

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

23-25 novembre 1999

29e Colloque national annuel du GFP : Les matériaux polymères et leur mise en œuvre

Nantes

- Division Matériaux polymères et élastomères (*L'Act. Chim.* mai 1999, p. 59)
- Gérard Froyer. Fax : 02.40.37.39.91. E-mail : gfp99@cnrs-imn.fr

26 novembre 1999

9e Journée Chimie Grand Sud-Ouest

Montpellier

- Section Aquitaine/Languedoc-Roussillon/Midi-Pyrénées (*L'Act. Chim.* mai 1999, p. 59)
- J.L. Olivé. E-mail : olive@cit.enscm.fr

2-3 décembre 1999

Chimiométrie 99 : de la mesure à l'information

Paris

- Division Chimie analytique/SCI (*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 59)
- SCI. Tél. : 01.53.59.02.10. E-mail : sci.fr@wanadoo.fr

6-8 décembre 1999

Entretiens J. Cartier : Procédés propres et environnement, la solution catalytique

Lyon

- (*L'Act. Chim.*, juin 1999, p. 47)
- J.M. Basset. Tél. : 04.72.43.17.94. E-mail : cartier@coms1.cpe.fr Serveur : <http://www.cpe.fr/lcoms/cartier>

Calendrier des manifestations à venir

13-16 septembre 1999

6th Grove fuel cells Symposium

Londres (Royaume-Uni)

- Renseignements : 6th Grove fuel cells Symposium, Conference Secretariat, 12 Church Street, West Hanney, Wantage, Oxon OX12 0LN, Royaume-Uni.
Tél./Fax : +44 1235 868811.
E-mail : p.orme@dial.pipex.com
Serveur : <http://www.elsevier.nl/locate/fuel-cell99>

15-18 septembre 1999

Vilth European Conference on Solid State Chemistry, ECSSC'99

Madrid (Espagne)

- Renseignements : José Manuel Moreno. Fax : +34.91.394.43.52.
E-mail : ecssc@eucmax.sim.ucm.es
Serveur : <http://www.ucm.es/info/inorg/>

21-24 septembre 1999

Pollutec'99 : 15e Salon international des équipements, des technologies et des services de l'environnement pour l'industrie

Paris-Nord Villepinte

Le programme de réunions organisées dans le cadre du salon par les associations et organismes professionnels du secteur, comprend cette année 15 conférences, couvrant des thématiques très diverses :

- **Eau :**
 - . Les meilleures techniques disponibles dans le secteur de l'eau (23 septembre) ;
 - . Conception et réalisation de réseaux en polyéthylène (24 septembre) ;
 - . Consommation et facture d'eau : quelles économies pour les industriels ? (21 septembre) ;
- **Déchets :**
 - . Entreprises, vos déchets vous envahissent... maîtrisez-les (22 septembre) ;
 - . Le recyclage : on vous ment (21 septembre) ;
 - . Quelle actualité réglementaire pour la collecte des déchets dangereux ? (22 septembre) ;
- **Air :**

. Pollution atmosphérique urbaine et alertes : mythe ou réalité ? (22 septembre) ;
. Solvants industriels & COV (23 septembre).

- **Énergie :**
 - . Nouveaux fluides frigorigènes (23 septembre).
- **Management environnemental :**
 - . Mise en place d'un système de management environnemental : état des lieux en Europe (23 septembre) ;
 - . Zones d'activité et entreprises : la gestion collective, un passeport pour le management environnemental (21 septembre).
- **Dépollution des sols :**
 - . Les sites pollués : du laboratoire au terrain (22 septembre) ;
 - . Sols pollués : procédés de traitement de sites (23 septembre).
- **Divers :**
 - . Environnement et justice : l'environnement au pénal (22 septembre) ;
 - . Industrie propre (table ronde franco-polonaise, 23-24 septembre).
- Renseignements : Miller Freeman, 70, rue Rivay, 92532 Levallois-Perret Cedex. Fax : 01.47.56.21.10.
Serveur : <http://www.pollutec.com>

3-5 octobre 1999

IDS-1 : 1st International dendrimer Symposium

Francfort-sur-Main (Allemagne)

- Renseignements : Claudia Kleespies, Dechema e.V., PO Box 15 01 04, D-60061 Frankfurt/Main, Allemagne.
Tél. : +49 (69) 7564 235.
Fax : +49 (69) 7564 304.
E-mail : kleespies@dechema.de

18-21 octobre 1999

9e Congrès international de métrologie

Bordeaux

Ce congrès présente les évolutions de la fonction métrologique et son implication dans l'industrie, l'économie et la qualité, au niveau national et international. Il est organisé par le collège « métrologie » du Mouvement Français pour la Qualité, avec le concours du Bureau National de Métrologie.

- Renseignements : Raymond Husse, Centre métrologie et instrumenta-

tion. Tél. : 01.40.43.38.24.

E-mail : raymond.husse@ine.fr

30 novembre-2 décembre 1999

NanoTech 99 : 3rd Annual European Conference on micro and nanoscale technologies for the biosciences

Montreux (Suisse)

Date limite de soumission des résumés de communication : 2 août 1999.

- Renseignements : NanoTech 99, c/o Scitec Conference Coordination Office, av. de Provence 20, CH-1000 Lausanne 20, Suisse.
Tél. : +41 (21) 626 46 30.
Fax : +41 (21) 624 15 49.
E-mail : symposia@nanotech99.com
Serveur : <http://www.nanotech99.com>

20-23 février 2000

23rd Annual Meeting of the Adhesion Society

Myrtle Beach (SC, États-Unis)

Date limite de soumission des résumés de communications : 15 septembre 1999.

- Renseignements : Greg Anderson, Thiokol Propulsion Group - M/S 243, PO Box 707, Brigham City, UT 84302-0707, États-Unis.
Tél. : +1 (435) 863-2827.
E-mail : andergl@thiokol.com
Serveur : www.cems.umn.edu/~mangipud/main/adsoc98.htm

12-17 mars 2000

Pittcon 2000

New Orleans (LA, États-Unis)

La Pittsburg Conference regroupera plus de 1 800 communications ; 50 cours seront proposés et 1 200 exposants sont attendus.

Date limite de soumission des communications originales sur la chimie analytique, la spectroscopie et domaines annexes : le 28 juillet 1999.

- Renseignements : The Pittsburg Conference, Dept. CFP, 300 Penn Center Blvd, suite 332, Pittsburgh, PA 15235-5503, États-Unis.
Tél. : +1 (412) 825 3220.
Fax : +1 (412) 825 3224.
E-mail : pittconinfo@pittcon.org

28-31 mars 2000

Forum Labo 2000 : 4e Forum du laboratoire

Paris La-Défense

- Renseignements : Manifestations & Communications Internationales, 19, rue d'Athènes, 75009 Paris.
Tél. : 01.44.53.72.20.
Fax : 01.44.53.72.22.
E-mail : mci-salons@wanadoo.fr

4-11 avril 2000

Aqua-Expo - L'eau, source de vie

Paris

Ce salon international se déroulera à la Grande Halle de La Villette, sur le thème : l'eau douce en France et dans le monde.

- Renseignements : Vladi Kovanic, Orexpco, 2 bis, rue Jules Breton, 75013 Paris. Tél. : 01.45.35.76.81.
Fax : 01.45.87.03.92.
E-mail : vladi.kovanic@wanadoo.fr
ou aqua-expo.ja@wanadoo.fr

12-14 avril 2000

5th International Congress on catalysis and automotive pollution control : CAPoC5

Bruxelles (Belgique)

Date limite de soumission des résumés de communication (1-2 pages) : 1er août 1999.

- Renseignements : J.-M. Bastin, CAPoC5, ULB-Chimie physique des surfaces et catalyse hétérogène, CP 243, Campus de la Plaine, B-1050 Bruxelles, Belgique.
Fax : +32 (2) 650 57 08.
E-mail : jmbastin@ulb.ac.be
Serveur : <http://www.ulb.ac.be/sciences/surf-cat/CAPoC5/>

4-7 juin 2002

Xth International Symposium on luminescence spectrometry - detection techniques in flowing streams, quality assurance and applied analysis

Grenade (Espagne)

- Renseignements : Ana M^a García-Campaña, Dept of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Granada, av. Fuentenueva s/n, E-18071 Granada, Espagne. Tél. : +34 (958) 24 85 94.
Fax : +34 (958) 24 33 28.
E-mail : amgarcia@goliat.ugr.es

Dernière minute

Les Grands Prix 99 de la SFC

Lors du conseil du 25 juin dernier, la Société Française de Chimie a attribué ses prix 1999.

Pour les Grands Prix, les lauréats sont les suivants :

- Prix Le Bel : **Jean-Claude Chottard**
- Prix Süe : **Bernard Cabane**

Dans un prochain numéro, nous présenterons les récipiendaires des Grands Prix et des prix de divisions.

CLUB DE JEUNES

Bordeaux

Nouveau bureau

- Président : José Carlos Araujo Da Silva.
- Trésorier : Regis N'Guyen.
- Secrétaire : Karl Pays.

- José Carlos Araujo Da Silva, Université de Bordeaux I, Laboratoire de chimie organique et organométallique, UMR 5802, 351, cours de la Libération, 33405 Talence. Tél. : 05.57.96.25.59. E-mail : j.araujo-da-silva@lcoo.u-bordeaux.fr

Toulouse

Nouveau bureau

Le 20 mai 1999 a eu lieu à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, la 7e Journée jeunes chercheurs-SFC, organisée par le club de jeunes de Toulouse et parrainée par la section régionale.

La journée a débuté par une conférence plénière donnée par M. Delmas, professeur à l'ENSCT, sur le thème *Matières végétales et chimie des polymères*. Elle s'est poursuivie par les communications orales de 17 doctorants des diverses formations doctorales de l'université Paul Sabatier et de l'INP.

Un livre de chimie a été offert à tous les participants.

PARRAINAGES

27 septembre-1er octobre 1999

Galerie 99 - Structure électronique des solides

Piriac-sur-Mer

La série des séminaires Galerie de chimie du solide s'adresse aux étudiants en thèse, postdocs et chercheurs. L'édition 99 vise à familiariser les participants avec les diverses méthodes qui permettent de déterminer la structure électronique des solides.

- Renseignements : Guy Ouvrard, Institut des Matériaux de Nantes, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3. Tél. : 02.40.37.39.21. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : Ouvrard@cnsr-imn.fr. Serveur : <http://www.cnsr-imn.fr/Galerie99.html>

ANALYSIS European Journal of Analytical Chemistry (EurJAC)

Sommaire du n° 3, avril 1999

Dossier : Isotopic analysis

- Avant propos : L'analyse isotopique : un vaste terrain de jeu pour l'imagination..., par J.-L. Brazier.
- Hyphenation of gas chromatographic techniques with isotope ratio mass spectrometry : present and future, by C.B. Douthitt.
- Quantification of petrogenic PAH in marine sediment using molecular stable carbon isotopic ratio measurement, by L. Mazeas, H. Budzinski.
- Application de l'analyse isotopique par spectrométrie de masse et sonde ionique de l'oxygène des émeraudes naturelles, par G. Giuliani, M. Chaussidon, C. France-Lanord, C. Rollion, D. Mangin, P. Coget
- L'azote ¹⁵N dans les sols, par H. Casabianca.
- Site-specific isotope effects and origin inference, by M.-L. Martin, G. J. Martin.
- Application du couplage chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse isotopique de l'azote à l'analyse d'échantillons de drogues, par F. Besacier, H. Chaudron-Thozet, F. Lascaux, M. Rousseau-Tsangaris.
- Que peut apporter l'analyse isotopique en flux continu à la recherche et aux utilisations biomédicales ?, par J.-L. Brazier, W. Elbast.
- Métabolisme et microgénérateur de ¹³CO₂, par J. Guillon, A. Francina, M. Désage.
- La spectroscopie infrarouge non dispersive :

une alternative à la spectrométrie de masse isotopique. Cas du test respiratoire à l'urée ¹³C, par W. Elbast, J.-L. Brazier.

Original Articles

- Analysis by GC-MS of monocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in thermolysed waste products, by B. Disdier, C. Arfi, J. Pastor, A.-M. Pauli, H. Portugal
- Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by solid phase microextraction/supercritical fluid chromatography (SPME/SFC). I. Research of the chromatographic separation conditions, by E. Lesellier.
- Description and application of an independent of local properties method for the calculation of retention indices in temperature-programmed gas chromatography, by L. Lourici, M.-L. Souici, N. Rebbani, D. Messadi.
- Study of the fragmentation pathway of 3-methyl-1,4-pentadiene by mass spectrometry and ab initio calculations to locate the double bonds in unsaturated and substituted compounds, by C. Pepe, H. Sayer, S. Ledoux, J. Dagaut.
- Microwave assisted extraction of organic compounds, by M. Letellier, H. Budzinski.
- High performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry applied to analyses of pesticides in water. Results obtained in HPLC/MS/APCI in positive mode, by R. Jeannot, E. Sauvard.
- A marker for epiphytic lichens in the wood used in cooperage : GC/MS(MS) identification and quantification, by G. Bourgeois, C. Suire, N. Vivas.
- Separation and quantitation of orange juice using liquid chromatography of polymethoxylated flavones, by P.P. Mouly, E.M. Gaydou, C. Arzouyan.

Paul Arnaud nous a quittés

Nous apprenons avec tristesse la disparition subite, le 14 juin dernier, de Paul Arnaud, à l'âge de 69 ans.

Le professeur Arnaud, indépendamment de ses activités de recherche et d'enseignement, a été le président de la division Enseignement de la Société Chimique de France et membre du comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*.

La rédaction adresse ses très sincères condoléances à ses proches. Nous lui rendrons hommage dans un prochain numéro.

BOURSE DE L'EMPLOI

Offres

97276 - TECHNICIEN ASSISTANT CLIENT

Sous la responsabilité du responsable promotion des ventes, et en relation avec les techniciens, le Département Force de vente et le laboratoire, le candidat :

- assistera et conseillera la clientèle, essentiellement par téléphone, sur l'ensemble des produits de la gamme actuelle et à venir. Cette assistance pourra prendre la forme de manipulations, essais et présentation sur site et démonstration ;
- créera et développera des actions de formation

(documents et animations) auprès de la force de vente, filiales, distributeurs ;

- participera activement au développement d'outils d'aide à la vente et d'information en collaboration avec le service marketing, promotion des ventes ;

- validera des essais clients, rédigera des documents à caractère technique (en collaboration avec le laboratoire R & D) ;

- développera et structurera les plannings d'essais clients et réalisera des comptes rendus à vocation technique, marketing et commerciale ;

- participera au développement de la structure customer service et à sa gestion au quotidien.

Profil :

- Bac + 2 minimum (chimie, physique ou mécanique) avec une formation complémentaire dans les matériaux type AFPA.

- Anglais courant.

- 5 à 10 ans d'expérience acquise dans le secteur du modelage, outillage ou prototypage.

- Maîtrise de l'assistance technique ou du SAV client.

- Qualités relationnelles et aptitude à l'animation de formation.

- Capacité à rédiger des documentations techniques à caractère pédagogique.

- Bonne maîtrise de la micro (Word, Excel...).

Stages

STAGES POUR ÉTUDIANTS

Laboscope (Merck + Prolabo) propose, pour soutenir son activité pendant les mois de rentrée, des stages pour étudiants.

Mission : promotion de Laboscope dans les lycées et universités, participation à l'activité du magasin.

Durée : 1 mois, du 1er au 30 septembre ou du 6 septembre au 6 octobre.

Merci d'envoyer votre CV et une lettre de motivation à :

**Laboscope,
1, rue Le Goff,
75005 Paris.**

**Contact : Bourse de l'emploi, Évelyne Girard ou Roselyne Messal,
Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01.40.46.71.63/64.
Confidentialité assurée.**



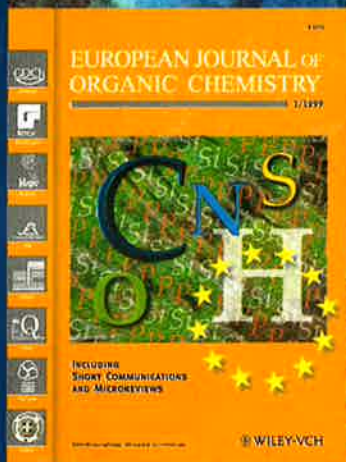
DEVENEZ INGENIEUR DANS UNE ECOLE DE LA FEDERATION GAY LUSSAC

<p>ENS Chimie Physique Bordeaux Tél. : 05 56 84 65 65</p>	<p>18 grandes écoles de chimie et de génie chimique regroupées au sein d'un organisme académique et professionnel, la FEDERATION GAY LUSSAC, forment les hommes et les femmes qui, demain, permettront à l'industrie de rester compétitive.</p> <p>Titulaires d'un diplôme supérieur (BTS, DUT, LICENCE, MAITRISE), la FEDERATION GAY LUSSAC vous offre la possibilité d'acquérir les compétences pour devenir INGENIEUR en intégrant sur titre leur scolarité en 1^{ère} ou 2^{ème} année.</p>	<p>ENS Chimie Paris Tél. : 01 43 29 54 74</p>
<p>ENS Chimie Clermont-Ferrand Tél. : 04 73 40 71 46</p>		<p>ES Physique Chimie Industrielles Paris Tél. : 01 40 79 44 00</p>
<p>ENS Chimie Lille Tél. : 03 20 43 41 24</p>		<p>ES Chimie Organique et Minérale Cergy-Pontoise Tél. : 01 30 75 60 20</p>
<p>Chimie Physique Electronique Lyon Tél. : 04 72 43 17 00</p>		<p>ENS Génie des Technologies Industrielles Pau Tél. : 05 59 72 20 80</p>
<p>Institut Textile et Chimique Lyon Tél. : 04 78 72 28 31</p>		<p>ENS Chimie Rennes Tél. : 02 99 87 13 00</p>
<p>ENS Synthèse Procédés d'Ingénierie chimiques Aix-Marseille Tél. : 04 91 28 86 00</p>		<p>Institut National des Sciences Appliquées Rouen Tél. : 02 35 52 83 00</p>
<p>ENS Chimie Montpellier Tél. : 04 67 14 43 00</p>		<p>Ecole Européenne de Chimie Polymères et Matériaux Strasbourg Tél. : 03 88 13 68 00</p>
<p>ENS Chimie Mulhouse Tél. : 03 89 33 68 00</p>		<p>ENS Chimie Toulouse Tél. : 05 61 17 56 56</p>
<p>ENS Industries Chimiques Nancy Tél. : 03 83 17 50 00</p>		<p>ENS d'Ingénieurs en Génie Chimique Toulouse Tél. : 05 62 25 23 00</p>

**Pour un enseignement professionnalisant, une expérience internationale,
une formation à et par la recherche**

**CONTACTEZ DIRECTEMENT LES ÉCOLES OU ÉCRIVEZ À :
FÉDÉRATION GAY LUSSAC – Maison de la Chimie – 28, rue Saint-Dominique – 75007 PARIS**

UNITY IS STRENGTH:



WILEY-VCH
1999
12 issues per year
ISSN 1434-193X

Order Your Free Sample Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49/(0) 62 01/606-172

- Please send me a free sample copy and price information
 And the personal subscription rates for members of the owner societies.
I am a member of:

Title/Name:

Company/Firm:

Address:

Post/ZIP Code:

Country:

European Journal of Organic Chemistry publishes full papers, microreviews, and short communications from the entire spectrum of synthetic organic and bio-organic chemistry, and the chemistry of natural products, formerly contained in the journals on the right. The microreviews introduce you to a specific area of an author's research through a detailed overview of a selected topic.

Available online

A Special Online Offer
for 1999 Subscribers

Subscribe at the Full Rate and receive full text online access –
Visit Wiley InterScience
(www.interscience.wiley.com)
for complete details

Grown out of these journals

European Journal of Organic Chemistry is owned and supported by the following Societies:

- Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging (Belgium)
- Société Royale de Chimie (Belgium)
- Société Française de Chimie (France)
- Gesellschaft Deutscher Chemiker (Germany)
- Association of Greek Chemists (Greece)
- Società Chimica Italiana (Italy)
- Sociedade Portuguesa de Química (Portugal)
- Real Sociedad Española de Química (Spain)
- Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (The Netherlands)

 WILEY-VCH

