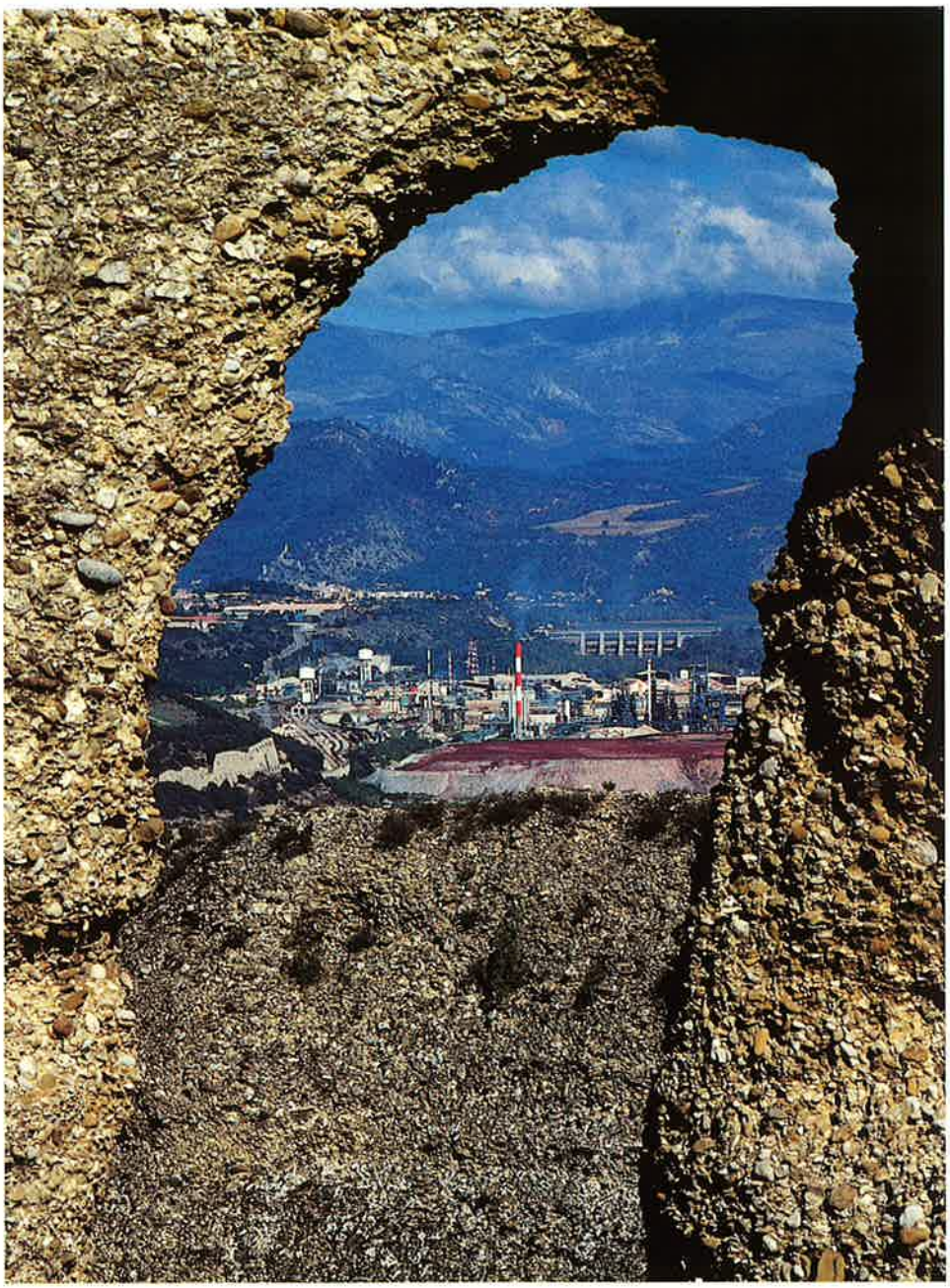
l'actualité chimique

Mensuel Décembre 1999

n° 12

recherche – industrie – enseignement



- A propos de la dioxine
- Polychélates à propriétés conductrices et magnétiques

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

1999 année internationale de la chimie

SFC 2000

Rennes
18-22 septembre 2000

•

Journée commune

Dans sa nouvelle formule, le congrès, maintenant biennal, de la SFC débutera par une journée commune à toutes les divisions, coprésidée par J.-M. Lehn et P.-G. de Gennes, ayant pour thème

« La chimie face aux attentes industrielles du XXIe siècle »

Les domaines suivants seront abordés lors de cette journée :

- Sciences de la vie et Agroressources
- Informatique et communication
- Énergie et environnement
- Nanotechnologies
- Matériaux
- Formulation

•

Thèmes et conférenciers

Les divisions animeront du mardi 19 au vendredi 22 septembre des colloques pour la plupart interdisciplinaires. Pour ces colloques, les conférences plénières seront accompagnées de séances d'affiches et de communications orales.
A ce jour, les thèmes retenus sont :

- Agrégats métalliques et composés intermétalliques : A. Simon (Stuttgart), J. Etourneaux (Bordeaux).
- Catalyse et polymères : M. Brookhart (Caroline du Nord), R.F. Jordan (Chicago), Y. Gnanou (Bordeaux).
- Catalyse industrielle (SCI-SFGP-SFC).
- Chimie sur support et chimie combinatoire : S.V. Ley (Cambridge), V. Dive (CEA, Saclay), W.H. Weinberg (Santa Clara).
- Chimie verte et environnement : J.H. Clark (York), K.R. Seddon (Belfast), W. Leitner (MPI, Mülheim/R).
- Chiralité et synthèse asymétrique : R. Noyori (Nagoya), H. Kagan (Orsay).
- Couches minces.
- Électrochimie analytique : C. Amatore (ENS, Paris), H. Girault (EPF, Zurich), S. Andresio (INSA, Lyon).
- Formulation et industrialisation (SFGP-SFC).
- Interactions lumière-molécules.
- Interface chimie organique-biologie : M.-C. Lasne (Caen).
- Lasers et industrie.
- Matériaux pour l'optique.
- Métathèse et applications synthétiques : A. Hoveyda (Boston), F. Noels (Liège), S Blechert (Berlin).
- Modélisation et catalyse.
- Nanosciences : J.-C. Bertolini (IRC, Lyon).
- Rôle des métaux dans les processus biologiques.
- Synthèse organique : P. Renaud (Fribourg), A. Greene (Grenoble).
- Verres et céramiques : H. Arribart (Saint-Gobain,Aubervilliers).

•

Jeunes sociétaires

L'après-midi du 20 septembre, à partir de 16 heures, sera entièrement consacré aux jeunes sociétaires. Il portera sur les problèmes d'emploi, de métiers et de formations.
Ce congrès, tourné vers le XXIe siècle, doit permettre à un grand nombre d'étudiants de troisième cycle et d'élèves-ingénieurs d'être présents. Des conditions particulièrement avantageuses leur seront consenties.

•

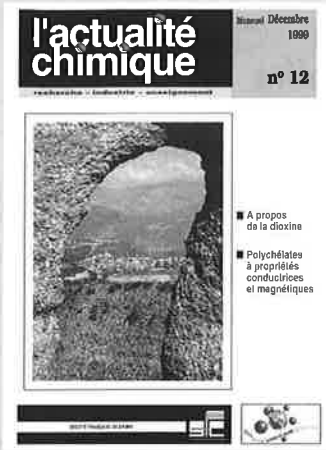
Site Internet

Le site Internet de la SFC (http://www.sfc.fr) présentera au fur et à mesure de leur avancement le contenu de ces différents colloques. Dès à présent, retenez ces dates :

- 15 décembre 1999 : envoi de la première circulaire
- 15 mars 2000 : envoi de la deuxième circulaire
- 15 mai 2000 : - retour des fiches d'inscription à taux préférentiel, des fiches de réservation hôtelière
  - envoi des résumés des affiches
- 15 août 2000 : diffusion du programme complet sur le site

E-mail : sfc@sfc.fr

SOMMAIRE



Vue générale du site de l'usine d'Elf Atochem de Saint-Auban (voir article p. 29). Photo M. Bues.Dr.

ÉDITORIAL
- Publications et information scientifique sur le « web », par B. Sillion 2

TRIBUNE LIBRE
- Poulet puis porc belges et agent orange au Viêt-nam. Toxicité des dioxines et responsabilité des hommes, par Q. T. Pham 3

COURRIER DES LECTEURS
- Communication scientifique et place de la chimie dans la société, par Roger Barlet 7

RECHERCHE
- Le prix Nobel de chimie 1999 : A.H. Zewail, par S. Bratos, J.-C. Leicknam 8
- Assemblages moléculaires organiques/inorganiques : matériaux conducteurs et magnétiques, par L. Ouahab 10
- L'Institut des Matériaux Midi-Pyrénées (Im2p) ou l'interdisciplinarité nécessaire 24

ENSEIGNEMENT
- Le projet de réforme de l'enseignement de la chimie dans les universités allemandes, par J. Streith 25

INDUSTRIE
- L'usine de Saint-Auban d'Elf Atochem, par J. Fournier 29

HISTOIRE DE LA CHIMIE
- Bref historique des polymères, par S. Moulay 31

NÉCROLOGIE
- André Collet (1945-1999), par B. Bigot 44
- André Boullé (1907-1999), par P. Poirier 46

INFORMATIONS GÉNÉRALES 47

MANIFESTATIONS 50

ACTIVITÉS DE LA SFC 51

BOURSE DE L'EMPLOI
- Paris-Ile-de-France : la bourse de l'emploi, ça bouge... !, par N. Leray, B. Brunie 55

INDEX 1999 57

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.

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

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 : décembre 1999

Index des annonceurs

L'Actualité Chimique ..... IIIe de couv. SFC 2000 ..... IIe de couv. Wiley ..... IVe de couv.

Publications et information scientifique sur le « web »

L'American Chemical Society offre à ses membres la possibilité, pour 30 de ses publications, d'un abonnement sur le « web ».

Le tarif pour les membres nord-américains est de 1,3 à 2,8 inférieur à celui de l'abonnement pour l'édition imprimée. L'abonnement « web » étant le même pour les membres de l'ensemble du monde, la différence avec l'abonnement pour les publications imprimées est encore plus grande pour ces derniers.

Récemment, l'American Chemical Society a lancé un nouveau journal, « *Organic Letters* », qui fonctionne uniquement par courrier électronique. Toutes les phases de la publication : la soumission du manuscrit, la consultation de l'examinateur et enfin la publication sont assurées par « e-mail ». Coût moindre et rapidité de publication sont les arguments avancés pour le lancement de la revue.

En ce qui concerne les coûts, les chiffres sont éloquents. L'abonnement « web » pour tous les membres de l'ACS (américains du Nord et autres parties du monde) est de 25 US $. L'abonnement à la revue imprimée est de 123 US $ pour un membre nord-américain, soit un tarif de 5 fois supérieur ; pour le membre résidant hors de l'Amérique du Nord, l'abonnement « papier » est de 251 US $ (soit une différence d'un facteur 10 qui devient réellement dissuasive).

En ce qui concerne la rapidité, l'argument est-il aussi convaincant ? La compétition entre équipes est parfois vive, mais est-ce le cas général, et n'y a t-il pas plus de gens pressés que d'affaires urgentes ?

D'autre part, la question de trouver des « referees » réagissant en 24 ou 48 h va certainement se poser !

L'évolution vers des publications scientifiques sur le web est inéluctable, en particulier pour de courtes publications primaires et les « preprints » de grands congrès de sociétés savantes.

La garantie de la qualité de l'information est le comité de lecture, et il convient de ne pas trop privilégier la rapidité aux dépens du sérieux de l'analyse. Cependant, le risque le plus important serait de voir paraître en dehors des circuits classiques une information scientifique ou technique non contrôlée.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Poulet puis porc belges et agent orange au Viêt-nam. Toxicité des dioxines et responsabilité des hommes

Juin 1999 [1] : les porcs belges sont contaminés par des dioxines provenant de farines animales allemandes, destinées à leur nourriture. Quelle était donc l'origine de cette contamination ? Fait étonnant, ces farines étaient contaminées par des argiles kaolinitiques (kaolinite) extraites de carrières allemandes, et qui sont ajoutées pour fluidifier ces farines ! Pour les porcs belges, la contamination était bien due à des dioxines, dont la formation naturelle dans les couches de kaolin semble bien étrange. Il n'en n'est pas de même pour les poulets belges, qui avaient, en février 99, précédé les porcs, et dont la contamination par les farines animales (elles, d'origine hollandaise) était liée au déversement (délibéré ou non) dans des huiles de fritures de 30 kg de pyralène (polychlorobiphényles ou PCB) en provenance d'un transformateur certainement usagé, car ces PCB étaient enrichis en polychlorodibenzodioxines (PCDD) et en polychlorodibenzofuranes (PCDF)...

Ces poulets belges étaient contaminés à la dioxine... alors qu'il s'agissait majoritairement de PCB ! ! L'exactitude scientifique n'est pas toujours au rendez-vous des médias !

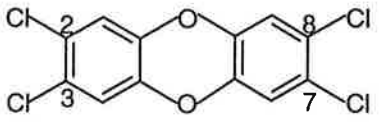
Devant l'ampleur de ces crises à répétition, le gouvernement belge annonce, le 30 juillet 1999, la destruction de tous les stocks de viande présumée contaminée aussi bien pour le porc et ses produits dérivés (charcuterie...) que pour la volaille dont les poulets.

En mai 1998, l'OMS a recommandé une dose journalière admissible (DJA) de 1 à 4 pg par kg de poids corporel. La valeur de 4 pg est la DJA à respecter immédiatement, celle de 1 pg/kg.j est la DJA à atteindre par précaution.

Au niveau mondial, l'harmonisation est loin d'être obtenue ; ainsi, l'Agence américaine de l'environnement, l'EPA, propose pour les dioxines, une dose virtuellement sûre (DVS) de 0,006 g/kg.j... en partant du principe que la dioxine (2,3,7,8-TCDD) est un cancérogène vrai chez l'homme. Fixer des normes est une chose, les faire respecter en est une autre... Un simple exemple : actuellement une analyse de dioxines selon les normes internationales coûte environ 5 000 FF (elle coûtait 2 000 dollars soit environ 12 000 FF en 1995).

Les dioxines, origines et méfaits, mensonges et vérités

Il existe - selon le nombre d'atomes de chlore et leur position sur les deux noyaux benzéniques - 75 congénères de la dioxine dont la première mise en cause est la 2,3,7,8-tétrachloro-dibenzo para-dioxine (2,3,7,8-TCDD, appelé aussi dioxine de Seveso), cancérogène, classée en groupe 1 en février 1997 par l'OMS [2a-c] :



Les PCDD/F, polychlorodibenzo-*p*-dioxines et polychlorodibenzofuranes (210 congénères dont 17 reconnus toxiques) sont des sous-produits qui se forment - à haute température (au-dessus de 200 °C) et à l'état de traces (d'où les difficultés de détection et de dosage) - lors de la synthèse du *pyralène* (polychlorobiphényle ou PCB utilisé dans les transformateurs électriques), et durant l'*incinération des déchets* contenant des composés chlorés tel que le matériau plastique polychlorure de vinyle (PVC - morceaux de tuyau d'arrosage, certains films plastiques adhésifs alimentaires, certaines bouteilles plastiques, etc.). Entre 0,1 à 60 parties par million (ppm) de dioxines se forment aussi dans la fabrication des *herbicides* à base d'acides dichloro- et trichlorophénoxyacétique tel que l'agent orange, l'un des puissants défoliants utilisés par l'armée des États-Unis au cours de la guerre du Viêt-nam, entre 1962 et 1971, sous les administrations J.F. Kennedy et L.B. Johnson avec R.S. McNamara comme secrétaire d'État à la Défense jusqu'à 1968 [2c, 3]. Dès les années 1950, les premiers effets toxiques de la dioxine ont été observés par un *dermatologue* universitaire sur la peau boursouflée de certains ouvriers de l'usine Boehringer, fabricant d'herbicides, de type 2,4-D et 2,4,5-T, à Hambourg. Jusqu'à 1979, en Allemagne comme aux États-Unis [4], ces effets toxiques resteront secrets, et les dioxines seront produites en quantité à l'insu des ouvriers des usines, mais aussi chercheurs et même politiciens. La production de ces herbicides ne sera arrêtée qu'en 1983.

Les dioxines, très stables, ne se décomposant qu'aux températures supérieures à 800 °C (d'où les dangers de l'incinération des déchets ménagers hospitaliers et chimiques) [2a], sont *lipophiles* c'est-à-dire solubles dans les corps gras. Outre par l'inhalation et le contact par la peau, les dioxines pénètrent dans le corps principalement (à plus de 95 %) par l'intermédiaire de la *chaîne alimentaire* (viande, poisson, lait, etc.). Même à très faible concentration, leurs effets cumulatifs (temps de demi-vie de la 2,3,7,8-TCDD chez l'homme de 7 ans) agissent comme un *poison dormant* [2b, 5]. Du fait de leur lipophilie, les dioxines, n'étant pas éliminées par l'organisme, s'accumulent plus dans les *tissus adipeux* chez la femme qui possède en règle générale 20 % de graisse de soutien de plus que l'homme, mais aussi dans les *fœtus*.

Au cours des années 1993-94 [6], bien que des études épidémiologiques publiées aient mis en évidence les propriétés cancérogènes du TCDD, le Cadas (Comité des Applications de l'Académie des sciences) a publié, en septembre 1994, un rapport rassurant affirmant qu'*aucun élément connu ne permet aujourd'hui de considérer que les PCDD/F constituent un risque majeur pour la santé publique* [2a-b, 7] (*sic*). Légèreté et/ou incompétence et/ou, ce qui est plus grave, manque d'honnêteté scientifique et suivisme (par rapport à la position des États-Unis avant 1991, voir plus loin). Pauvre Académie des sciences [2b,7] ! Cela rappelle l'affirmation malheureuse, non moins rassurante du professeur Pellerin lors de l'accident nucléaire de Tchernobyl (26/04/1986) : les nuages radioactifs (...arrêtés aux frontières) n'ont pas pollué le sol français !

L'agent orange, l'opération Ouvrier agricole (Ranch Hand) au Viêt-nam et les « Viêtnam Veterans »

Au cours de la guerre du Viêt-nam, l'épandage aérien des herbicides portant le nom de code militaire *Operation Ranch Hand (Ouvrier agricole !)* [8, 9] approuvé par J.F. Kennedy (30/11/1961) démarre en 1962. Le but principal mais non unique, car il y a eu aussi des destructions de récoltes [8-9], est de détruire toute végétation gênant le bombardement par l'aviation américaine de la piste logistique Hô chi Minh qui longe la bordure est du Laos, passe par le sud-ouest du Centre Viêt-nam pour aboutir au Sud Viêt-nam. L'agent orange (couleur code de la bande entourant le fût conteneur) fut le principal, car le plus efficace des quinze herbicides utilisés [9]. D'autres ont pour couleurs codes : agents purple (pourpre), green (vert), pink (rose)..., toutes les belles couleurs de l'arc-en-ciel.

Entre 1962 et 1971, les avions à hélices Fairchild C-123 de Ranch Hand et aussi ceux des 12th Air Commando Squadron et 12th Special Operations Squadron ont déversé plus de 72 millions de litres d'herbicides dont 42 millions de litres d'agent orange [8, 10b], compte non tenu des quantités épandues par hélicoptères, camions et bateaux [10b, 11, 12]. Compte tenu de la teneur en dioxine de l'agent orange, les **20 %** du sol du Sud Viêt-nam ont reçu quelque **170 kg de dioxine pure** [13].

Des expériences à l'Institut National de la

Santé américain (NIOSH), en 1969, ont révélé des malformations congénitales chez les animaux de laboratoire, mais l'opération Ranch Hand fut seulement arrêtée en 1971 [8, 10, 11b).
Sur un total de 9,1 millions de personnel militaire américain en service actif en ex Indochine (Viêt-nam, Cambodge, Laos) entre 1964 et 1975, 2,6 millions [13a] environ dont 7 500 femmes [13b] ayant servi au Sud Viêt-nam (compte non tenu des soldats sud-coréens [14a], thaïs, philippins, australiens [14b], etc.) sont concernés par l'agent orange.

L'agent orange, l'Académie Nationale des Sciences et le Comité de Protection de l'Environnement américains

En 1974 cependant, après deux ans et demi d'étude confiée à un groupe « indépendant » (les guillemets sont du texte cité en référence), la National Academy of Sciences (Académie Nationale des Sciences)... rejette en bloc tous effets néfastes des herbicides sur l'homme et sur l'environnement, rejet publiquement et uniquement contesté par son propre vice-président et ex conseiller d'I. Eisenhower, le Dr G. Kistiakowsky, dans un article du *Washington Post* intitulé « Viêt defoliation damage held serious » (La défoliation au Viêt-nam a sûrement provoqué de graves dégâts [12]).
Dans un rapport de 1991, l'Environmental Protection Agency (EPA, Comité de Protection de l'Environnement) a reconnu avoir sous-estimé la dangerosité du TCDD dix ans plus tôt. Le TCDD, dérégulateur hormonal [9] peut avoir de graves effets sur le système de reproduction du fœtus en développement, sur le cerveau, sur le système immunitaire [2b, 9]...
Des faits indiscutables existent :
• constat d'un haut taux de décès par cancer du poumon et cancer du système lymphatique parmi les marines (fusiliers marins) ayant servi au Viêt-nam [16] ;
• identification du TCDD comme promoteur potentiel des cancers chez l'homme (résultats de recherches en milieux industriels en Europe et aux États-Unis) [17] ;
• en mai 1984, les sept producteurs d'herbicides - Dow Chemical, Monsanto, Uniroyal, Hercules, Diamond Shamrock, Thompson Chemical et T.H. Agriculture - ont déboursé 180 millions de dollars de dédommagement des soldats contaminés (les avocats quant à eux ont empoché 100 millions d'honoraires !) [18].
Depuis 1996, le Comité pour la Révision des Effets dus à l'Exposition aux Herbicides sur les Vétérans du Viêt-nam de l'Institut de Médecine des États-Unis (IOM) [5] a conclu que - outre la chloracné (éruptions chroniques de boutons observées dès 1953 chez les ouvriers de BASF [4] - les preuves expérimentales sont suffisantes pour attribuer à la dioxine (4,7,8-TCDD) le rôle de promoteur de certaines formes de cancers (périodes de latence supérieures à 20 ans [2b], ce qui explique les difficultés d'étude) : sarcomes des tissus mous, lymphomes hodgkiniens et non hodgkiniens, cancers du foie, de l'appareil respiratoire, etc. En 1996, le département des Anciens Combattants (Department of Veterans Affairs, DVA) a dédommagé 3 678 anciens combattants sur les 75 084 nouvelles réclamations liées aux préjudices provoqués par l'agent orange [14a]. Le DVA estime aussi qu'environ 3 000 enfants des Viêt-nam Veterans sont touchés par le *spina bifida* (fissure congénitale de la colonne vertébrale avec hernie des méninges et parfois de la moelle épinière) [19].
Selon le Dr A. Schecter, médecin spécialiste de la Santé Publique du Centre des Sciences de la Santé de l'université d'état de New York, la démonstration des relations entre la 2,3,7,8-TCDD et les malformations congénitales - *spina bifida*, malformations génitales, difformités congénitales, etc. - exige encore du temps et de l'argent [19]. Ainsi en 1998, financé par l'EPA, le Centre des Sciences de la Santé de l'université de Texas-Houston a entrepris de nouvelles études sur les malformations congénitales dues aux effets à long terme de la dioxine chez les anciens militaires, et pour la première fois, plus spécialement, parmi la population féminine (7 500) plus sujette à l'accumulation de 2,3,7,8-TCDD dans les tissus adipeux [20].

L'agent orange et le Viêt-nam après la paix

Au Viêt-nam, le 2e Symposium international intitulé *Les herbicides de la guerre américaine : effets à long terme sur l'homme et la nature*, réunissant des chercheurs internationaux travaillant sur l'agent orange a été organisé en novembre 1993 à Ha Nôi par le ministère viêtnamien de la Santé [21].
De très sérieux soupçons se focalisent sur l'agent orange dont les effets rémanents et à long terme, par l'intermédiaire de l'environnement et de la chaîne alimentaire, peuvent se manifester plus de 20 ans après l'arrêt des épandages (1971). *Les habitants vivant dans les régions défoliées, plus ou moins réhabilitées depuis, consomment durant des années et sans le savoir, des aliments pollués. L'accumulation de dioxine est bien plus importante que celle des vétérans américains pour lesquels l'absorption a été limitée dans le temps.*
En avril 1995, le taux de dioxine dans les tissus humains des Viêtnamiens du Sud vivant dans les zones arrosées par l'agent orange est 900 fois plus élevé que celui des Viêtnamiens du Nord (moins pollué) [12]. Selon les experts viêtnamiens, les professeurs Hoang dinh Câu et Lê cao Dai, environ *70 000 adultes* [22a] et *200 000-300 000 enfants* [22b] viêtnamiens souffrent des effets à long terme de l'agent orange.
A la maternité de l'hôpital d'obstétrique et de gynécologie Tu Du (Hô chi Minh-Ville) [23], Mme Nguyên thi Ngoc Phuong, doctoresse chef gynécologue, constate que plus de *2 %* des nouveaux nés ont des malformations congénitales dont peu survivent. Ici, le taux de prématurés s'élève à *18 %* (moyenne nationale = 8 %). Cet hôpital a reçu nombre de visiteurs américains, beaucoup de promesses et très peu d'aide. Sous les administrations Ford, Carter, Reagan et Bush, les obstacles politiques étaient infranchissables.
Quelques chiffres extraits du rapport que la ville de Hoc Môn [24] (proche de Hô chi Minh-Ville) a communiqué au ministère du Travail, des Blessés de Guerre et des Affaires Sociales : sur les 1 070 enfants ayant des malformations congénitales, 177 sont décédés, et il y a 148 difformes, 243 paralytiques et 192 perturbés psychiques...
A. Schecter [25] (14 séjours au Viêt-nam) trouve que le *taux de dioxine dans le lait des mères viêtnamiennes* (= 1 800 ppt, parts par trillion ou millième de millionième) est *450 fois celui du lait maternel et du sang des Américains*. Il pense cependant qu'au Viêt-nam, pays en développement, *les données statistiques manquent encore de rigueur... pour attribuer définitivement à la dioxine la responsabilité des malformations congénitales.*
Le 27 Juillet 1999, le directeur du département des Anciens Combattants des États-Unis Togo D. West Jr. a annoncé que les femmes soldats de la guerre du Viêt-nam, mères d'enfants handicapés vont bénéficier de compensations gouvernementales [14b]...
Lors de ses visites aux villages de l'Amitié (dédiés aux victimes de l'agent orange) à Van Canh, Hoài Duc et Hà Tây, Th. Corey, vice-président de l'Association des Anciens Combattants du Viêt-nam (Viêt-nam Veterans Association), a annoncé que le gouvernement des États-Unis va débloquer 1,5 million de dollars (une paille) pour participer aux études des effets à long terme de la dioxine [25, 26).
Enfin, qu'en est-il de la catastrophe écologique au sud du Centre, région de Hué et au sud Viêt-nam ? Bombardements et défoliations ont détruit plus de 2 millions d'hectares de forêt, provoquant érosion et assèchement des sols, extinction de la faune et de la flore [27]. L'opération Ranch Hand, à elle seule a dénudé 14 % des forêts du sud Viêt-nam dont 50 % des mangroves [28].
Le programme proposé par le Prof Vo Quy

[27-29] en 1985 permet de replanter 120 000 à 200 000 ha par an. De 20 à 50 ha de terres dénudées sont offertes aux planteurs volontaires. Les étudiants des écoles d'agriculture, l'armée sont mobilisés pour replanter collines et mangroves défoliées. Le Viêt-nam espère ainsi reconstituer 50 % des forêts détruites vers le début du prochain siècle, élément encourageant, dans certaines réserves du sud Viêt-nam [24], les oiseaux migrateurs sont déjà de retour.

Dât lành, chim dâu (où la terre est bonne, se posent les oiseaux) !

*
* *

Vingt années durant, pour ne pas avoir à dédommager les anciens combattants malades et/ou parents d'enfants atteints de *spina bifida*, certains hauts responsables américains ont occultés, falsifiés - sur ordre - des rapports scientifiques alarmant concernant la toxicité à long terme des dioxines [30].

Vingt-cinq ans après la fin de la guerre américaine, Douglas « Pete » Peterson, ambassadeur des États-Unis au Viêt-nam depuis mai 1997, ex pilote de l'US Air Force abattu au-dessus de Ha Nôi, ex prisonnier de guerre enfermé pendant 6 ans et demi à « Ha Nôi Hilton », constate qu'il n'a jamais senti de ressentiment, ni de la part de la population, ni de la part des personnalités officielles viêtnamiennes [31].

Enfin, l'amiral Zumwalt*, haut responsable de l'épandage de l'agent orange dans le delta du Mékông, et les Vietnam Veterans of America considèrent qu'il est urgent de démarrer, *au Viêt-nam même, des recherches sur les effets à long terme de la dioxine en étroite collaboration avec les scientifiques viêtnamiens* [30c, 32]. Car, disent-il avec raison, c'est... une *opportunité d'étude unique* offerte par la comparaison entre la population du Nord non contaminée et celle du sud Viêt-nam au sol imprégné d'agent orange. Les résultats seront d'importance et auront des retombées mondiales.

Jusqu'à présent, il n'y a pas de réponse officielle de la part du gouvernement américain...

En Europe, les traces de dioxine dans les porcs et les poulets ne présentent évidemment pas un tel degré de gravité. Cependant, il ne faut pas négliger les effets cumulatifs et latents de ce redoutable toxique.

Ne pas s'alarmer outre mesure, mais ne pas non plus se bercer d'affirmations stupidement rassurantes... parce que, chez l'homme, la dioxine ne tue pas immédiatement... mais 20 ou 30 ans après ! !

Quang Tho Pham
Directeur de recherche du CNRS
CNRS-Service Central d'Analyse, BP 22,
69390 Vernaison.
Tél. : 04.78?02.22.82. Fax : 04.78.02.71.87
E-mail : qt.pham@sca.cnrs.fr

**Son fils, lieutenant de la marine en activité au Viêt-nam, est mort de cancer provoqué par la dioxine en 1988 et son petit fils souffre de malformations congénitales [17, 30d].*

Bibliographie

[1] Direction générale de la Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes, communiqué de presse, 16 septembre 1999.

[2] a) La question des dioxines, La dioxine et ses analogues, Extrait du rapport commun Académie des sciences-Cadas-*L'Actualité Chimique*, nov. **1994**, 81-83; b) A. Picot (directeur de recherche du CNRS), A.-Chr. Macherey (toxicologue), La toxicité des dioxines en question : rapport EPA et Cadas-*L'Actualité Chimique*, nov. 1994, 84-87 ; c) L. Vancyl, *Agent orange*, document Viêt-nam Veterans of Ventura County, Inc. (a non profit corporation of California), PO Box 20059, Oxnard, California 93034, Etats-Unis ; d) A. Picot, *Les dioxines : des généralités aux effets sur la santé*, CNRS, **1999**.

[3] *Avec le recul. La tragédie du Viêt-nam et ses leçons*, Robert McNamara, Paris, Seuil, **1996**.

[4] Le poison de Hambourg, C. Schnibben, H. Köningstein, Émission télévisée, *Arte*, 22/01/94.

[5] Veterans and Agent Orange (update 1988), Committee to review the health effects in Viêt-nam Veterans of exposure to herbicides, Division of Health Promotion and Disease Prevention, Institute of Medecine, National Academy Press, 2101 Constitution Avenue, N. W., Washington D.C. 20418, États-Unis.

[6] a) G.M. Egeland, M.H. Sweeney, M.A. Fingerhut, K.K. Wille, T.M. Scnorr, W.E. Halperin, Total serum testoterone and gonadotropins in workers exposed to dioxin, *Amer. J. Epidemiol.*, **1994**, *193*, 272-81 ; b) J. Huff, G. Lucier, A. Tritscher, Carcinogenicity of TCDD : experimental, mechanistic and epidemiologic evidence, *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **1994**, *34*, 343-72 ; c) A. Zober, M.G. Ott, P. Messerer, Morbidity follow up study of BASF employees exposed to TCDD after a 1953 chemical reactor incident, *Occup. Environ. Med.*, **1994**, *51*, 479-86 ; d) P.A. Bertazzi, A.C. Pesatori, D. Consonni, A. Tivoni, M.T. Landi, C. Zoccheti, Cancer incidence in a population accidently exposed to TCDD, *Epidemiology*, **1993**, *4*, 398-406.

[7] Sylvia Zappi, Les polluants classés cancérigènes, *Le Monde*, 03/06/**99**.

[8] Operation Ranch Hand : the Air Force and Herbicides in Southeast Asia, 1961-71, W.A. Buckingham, Jr, http://cpcug.org/user/billb/ranchhand/ranchhand.html

[9] Agent Orange Website, Lewis Publishing Co, www.lewispublishing.com/orang.htm (ce site donne la carte des régions arrosées et la liste des quinze herbicides utilisés).

[10] a) Report links disease to herbicides : call for new studies of exposed Vietnam Veterans, Veterans and Agent Orange, health effects of herbicides used in Viêt-nam, http://goiv.com/ao/articles/nas.htm ; b) Duc Nguyen, Agent Orange, Interdisciplinary minor in global sustainability, Senior seminar, University of California, Irvine, June **1997**.

[11] a) USAF Ranch Hand Herb Tapes, Herbicides amounts from August 1965, Update June 7, **1999**, G. Moore, Chairman, Michigan Agent Orange Commission 5161 Howard Road, Smith Creek, Michigan 48074 - 2023, États-Unis (Liste des régions arrosées avec les tonnages des trois principaux herbicides (Agents Orange, Blanc, Bleu) utilisés, compte non tenu des tonnages épandus par hélicoptères, camions et bateaux ; b) Agent Orange update supports association between herbicides and veterans' disease, *News from the Institute of Medecine*, March 14, **1996**, - Office of News and Public Informations, 2101, Constitution Avenue, N.W.-Washington, D.C. 20418, États-Unis.

[12] H. Lindsey Arison III, Executive Summary, The herbicidal warfare program in Vietnam, 1961-71. *Operation Trail Dust/Ranch Hand*, May 1, **1996** (Data sources : SIPRI, 1976 and Cecil, 1986).

[13] Ian Steward, Lam Xuan, Viêt-nam, Associated Press, **1997**, http://vvof.org/article.htm.

[14] a) *The Vietnam Conflict*, Veterans Affairs Sheet, Department of Veterans Affairs, October **1977** ; b) VA proposes birth defects benefits legislation, *Veterans' News and Views, Special Alert !*, July 27, **1999**, Association of Birth Defect Children, Inc., 930 Woodcock Road, Suite 225, Orlando Fl 32803, États-Unis.

[15] J. Sterngold, South Korea's Vietnam Veterans begin to be heard, *New York Times*, May 10, **1992** (reviewed by V. Wells) ; b) Rapport du Commonwealth Department of Veterans Affairs, Australia, 18/08/99.

[16] Study links cancer risk to Vietnam war service , *C & EN*, September 14, **1987.**

[17] N. Cumming-Bruce, A bitter harvest,

Guardian Weekly, January 31, **1993**.

[18] G. Moore, Agent Orange talking paper, Feb. 16, **1988**, Michigan Agent Orange Commission, 5161 Howard Road, Smiths Creek , Mi 48074-2023, États-Unis.

[19] President Clinton announces that Vietnam Veterans, their children to benefit from VA decisions, Department of Veterans Affairs, *Office of Public News Service*, May 28, **1996**.

[20] *Agent Orange and birth defects study,* The University of Texas-Houston, Health Science Center, Houston, January 8, **1998**.

[21] *Herbicides in War : The Long Term Effects on Man and Nature*, 2nd International Symposium, 15-18 November **1993**, Hanôi, Viêt-nam, 10-80 Committee, Ministry of Health, Chairman : Prof Hoang dinh Câu, Contact : Prof Le cao Dai, Khuong Thuong, Dong Da, Hanôi, Viêt-nam.

[22] a) Ph. M. Boffey, Agent Orange in Viêtnam, 30 years later, *New York Times*, September 8, **1998** ; b) D. Compton, Agent Orange blamed for child defects, *CNN World News*, Hanôi, April 13, **1996**.

[23] C.B. Currey, Residual dioxin in Vietnam, *Vietnam Generation Journal*, 4(3-4), November **1992**.

[24] Binh Nguyen, Nhung vêt thuong sau hoa binh (Les blessures après la paix), *Tuôi Tre* (La Jeunesse, quotidien), 26/07/**99**.

[25] M. Satchel, Question in a village, Did Agent Orange cause vietnamese birth defects ?, News and Views, *Sciences and Ideas*, 4/26/**99**.

[26] Sông Hà, Hop tac My-Viêt giai quyêt vân dê chat dôc da cam (Coopération américano-viêtnamienne pour résoudre le problème du poison Agent Orange), *Nhân Dân* (Le Peuple), 07/01/**99.**

[27] Vietnam, après l'Enfer (Apocalypse forever, Vietnam after the fire), Edward Miller, Émission télévisée, *Arte*, 11/02/**95**.

[28] A) J. Peppal, The survival of Vietnam's forests, International Development Research Center, Canada http://www.idrc.ca/books/reports/11vietre.htm ; b) Vo Quy, Center for Natural Resources and Environmental Studies, National University of Ha Nôi, 15B Triêu Viêt Vuong, Ha Nôi, Viêt-Nam.

[29] News findings on Agent Orange and Dioxin in Vietnam, http://www3.silas.unsw.edu.au/~greenlft/1999/345/345p20b.htm

[30] a) Admiral E.R. Zumwalt, Jr., Report to the secretary of the Department of Veterans Affairs on the association between adverse health effects and exposure to Agent Orange (Confidential status), May 5, **1990**, Department of Veterans Affairs ; b) Admiral E.R. Zumwalt, Jr., Binding up the wounds, Hooser Environmental Council, Summer **1995** ; c) Advocates reviving Agent Orange health issues want US research in Vietnam, *CNN* (Washington), November 16, **1998**. ; d) C. Brooks, Fatal flaws ; How the military misled Vietnam veterans and their families about the health risks of Agent Orange, *San Diego Union-Tribune*, November 1, **1998**.

[31] K. Whitelaw, Can Vietnam forget ? Its views of the war, and of America is changing, *News and Views*, US News, World Report, 8/10/**98.**

[32] M. Pratt Porter, VVA applauds Vietnam's return of confiscated Agent Orange data, Vietnam Veterans of America, *Press release*, **1998**, www.vva.org/PressReleases/NR121997.htm

Communication scientifique et place de la chimie dans la société

Suite à la lettre de Hervé This (rédacteur en chef de Pour la Science), parue en juin dernier (p. 3-4), nous publions la réponse de Roger Barlet (Grenoble I).

Cher Collègue,

Le débat que vous amorcez, dans *L'Actualité Chimique* de juin 1999, sous le titre « communication scientifique et place de la chimie dans la société », à propos de mon article « L'espace épistémologique et didactique de la chimie », paru en avril 1999, appelle de ma part quelques commentaires que je crois nécessaire de porter à la connaissance des lecteurs de cette revue.

Je reviendrai sur les points d'accord mais je voudrais, d'emblée, signaler que le débat que vous souhaitez me paraît se nourrir d'un quiproquo fondamental sur deux points majeurs :

- dans mon article je ne parle pas des problèmes de communication scientifique, pour lesquels je n'ai pas de compétences particulières, mais des problèmes d'enseignement, des difficultés didactiques éprouvées par les étudiants, ce qui est un tout autre problème ;
- vous développez longuement la nature et l'enracinement expérimentaux de la chimie et je suis en parfait accord avec vous sur ce point puisque mon article se réfère très largement à cet aspect expérimental de notre discipline qui en modèle à la fois l'épistémologie et l'approche didactique.

Ceci étant, quelques questions peuvent légitimement rester en débat avec vous. Tout d'abord, je relèverai les commentaires avec lesquels je suis en accord :

- à propos de la spécificité du langage de la chimie, vous soulignez qu' « on a peu pris la peine, dans l'enseignement, de relier les corps au langage abstrait de la chimie » et que l'expérimentation cède trop souvent le pas au calcul ; j'en suis pleinement d'accord et je n'ai rien écrit de contraire à cela ;
- à propos du succès des Olympiades de la chimie, vous montrez également l'intérêt, pour le redressement de l'image sociale de la chimie, du « Défi Expérimental » qui teste « l'intelligence du bout des doigts » des étudiants ; dont acte, nous sommes d'accord mais il faudrait également souligner, dans le même ordre d'idée, l'initiation à la chimie au niveau du primaire développée dans *L'Actualité Chimique* de mars dernier par Marc Julia et Nicole Leray (« Les petits débrouillards », « Graine de chimiste », « Chimie la classe », « La main à la pâte »).

Sur d'autres points je suis moins d'accord :

- vous récusez le « réel malaise » des chimistes d'hier et d'aujourd'hui ; permettez-moi de vous dire que dans ces mots, il n'y avait nullement de « désespoir comme moteur de pensée » car je suis, comme vous, convaincu qu'on peut être chimiste avec « enthousiasme et sérénité » ; simplement, l'enthousiasme n'exclut pas la lucidité et la façon dont les professeurs du secondaire ou quelquefois les IUFM passent des sciences physiques à la seule physique pour évoquer leur discipline professionnelle me paraît symptomatique ; il n'y aura effectivement plus de malaise lorsque les structures d'enseignement parleront d'enseignement de physique et chimie et non de sciences physiques, trop promptes au glissement sémantique vers la seule physique, ou mieux d'enseignement de chimie et physique (pourquoi en effet ne pas prendre l'ordre alphabétique à moins que le malaise ne soit vraiment tenace !) ; il n'y aura plus de malaise non plus lorsque, dans le grand public, on n'identifiera plus spontanément produit chimique et produit toxique (entendu à *France Info* un matin « un camion s'est renversé sur l'autoroute et les pompiers ont dû établir un périmètre de protection... ce camion transportait des produits chimiques » !, comme si la chimie n'était pas partout et comme si elle ne comportait pas des produits toxiques mais, davantage encore, des produits inoffensifs et bénéfiques) ; c'est d'ailleurs Pierre Bouy et André Grelon qui avaient longuement développé dans un numéro de Culture et Technique en 1991, consacré à la chimie, le malaise et le décalage des chimistes ;
- permettez-moi aussi de vous dire que l'émission Toques à la Loupe sur la Cinquième a pu, par son côté concret et démonstratif, susciter des témoignages positifs mais, comme vous le dites vous-même, on ne peut pas enseigner la chimie aussi laborieusement et j'ajoute qu'une telle présentation attrayante est impossible dans l'enseignement pour des raisons matérielles ; ce qui est adapté à la télévision ne l'est malheureusement plus dans des classes de 30 élèves astreintes à des programmes et des examens ; là encore, ne mélangeons pas communication scientifique et enseignement ;
- dans cette perspective de communication scientifique et de sensibilisation culturelle à la chimie, bravo pour « la gastronomie moléculaire »... qui devrait pouvoir également être un bon vecteur d'enseignement ; reconnaissons d'ailleurs que les nouveaux programmes du secondaire prônent cette chimie du quotidien même si les difficultés d'enseignement en limitent l'impact ; c'est bien dans la juste évaluation des contraintes et des difficultés didactiques (lourdeur des programmes, non-dédoublement dans l'enseignement expérimental, poids des examens...) que tout se joue, vis-à-vis de la chimie, dans l'enseignement secondaire... le recentrage sur les savoirs fondamentaux et sur l'expérimentation reste à faire !

Une suggestion, que *L'Actualité Chimique* fasse un numéro spécial sur la communication en chimie ou sur les rapports entre l'enseignement et la communication de la chimie et nous pourrons, avec d'autres, reprendre ce débat.

Dans cette attente, je vous prie de croire, cher Collègue, à mes sentiments cordiaux et confraternels de chimiste enthousiaste mais vigilant.

R. Barlet
Laboratoire Interdisciplinaire de Didactique des Sciences ExpérimentalesUniversité Joseph Fourier (Grenoble 1)

Le prix Nobel de chimie 1999 : A.H. Zewail

Savo Bratos* *professeur émérite*, **Jean-Claude Leicknam*** chargé de recherche CNRS

Summary : ***Nobel Prize 1999 in chemistry***

The Royal Swedish Academy of Sciences has awarded the 1999 Nobel Prize for chemistry to A.H. Zewail, Professor at the California Institute of Technology in Pasadena. His scientific contribution is outlined first, and his work on the ICN, NaI and HgI_2 photodissociation as well as on the $H + CO_2 \rightarrow CO + OH$ reaction are discussed next. The influence of A.H. Zewail on the laser spectroscopic community in France is commented. The perspectives of future developments in this domain are conjectured at the end.

Mots clés : ***Prix Nobel, photodissociation, spectroscopie laser, réaction chimique, domaine de la femtoseconde.***
Key-words : *Nobel Prize, photodissociation, laser spectroscopy, chemical reaction, femtoseconde field.*

L'Académie royale des sciences de Suède a attribué le prix Nobel de chimie de l'année 1999 à A.H. Zewail, professeur à l'Institut de Technologie de Californie à Pasadena. Le professeur Zewail a obtenu cette haute distinction pour avoir réussi, grâce à des techniques laser ultrarapides, à observer le mouvement des atomes d'une molécule au cours d'une réaction chimique. Pour réaliser de telles expériences, Zewail a mélangé les réactifs sous forme de jets moléculaires dans une chambre à vide. Deux impulsions laser ultracourtes ont ensuite été dirigées sur ce jet. Une première, très puissante, appelée impulsion pompe, permet de porter la molécule dans un état excité ; et une seconde, plus faible, appelée impulsion sonde, suit l'évolution temporelle de la réaction chimique ainsi déclenchée. Procédant de cette manière, Zewail a pu observer la transformation graduelle de la molécule initiale. Toutefois, pour qu'une telle expérience puisse être réalisée, il faut que la durée des impulsions laser employées soit accordée aux échelles temporelles des réactions chimiques. Ces dernières étant très courtes, entre 10 fs et 10 ps, un important développement de la technologie des lasers ultrarapides a été nécessaire pour assurer le succès de l'entreprise. Par cette technique, Zewail a pu observer la photodissociation $ICN \rightarrow I + CN$, directement et en temps réel, réalisant ainsi une sorte particulière de stroboscopie [1, 2]. Parmi d'autres travaux particulièrement importants, il faut surtout citer ceux relatifs aux réactions photochimiques $NaI \rightarrow Na + I$ [3], $H + CO_2 \rightarrow CO + OH$ [4] et $HgI_2 \rightarrow HgI + I$ [5]. Sans nul doute, les travaux de Zewail ont réalisé une percée majeure dans la science contemporaine.

Les études à l'échelle de la femtoseconde, similaires à celles auxquelles Zewail s'est lui-même intéressé, ont fondamentalement transformé notre vision du domaine concerné. Décrits à l'origine par des notions mal définies telles que « excitation » ou « état de transition », les processus qui régissent les mouvements des atomes pris individuellement, peuvent désormais être directement observés. C'est la raison pour laquelle la recherche dans le domaine de la femtoseconde, initiée par Zewail, connaît une réelle explosion. « *Avec l'appareil photo le plus rapide du monde sous la main, seule l'imagination pose les limites des nouveaux domaines d'application* » conclut le communiqué de presse de l'Académie royale de Suède.

Les travaux de Zewail ont fortement influencé la communauté française. Quelle est la situation actuelle dans ce secteur scientifique hautement sensible ? Les travaux les plus proches sont sans doute ceux qui ont permis de suivre la dynamique femtoseconde des liaisons hydrogène dans l'eau en temps réel [6]. L'extension de liaisons hydrogène initialement comprimées, et la compression de liaisons au départ étirées, ont ainsi pu être « filmées ». L'appareil de photo ultrarapide de Zewail a été opérant une fois de plus, mais il a été modifié pour pouvoir « photographier » les mouvements atomiques dans un liquide plutôt que dans un jet moléculaire. D'autres travaux remarquables concernent la femtochimie dans son acceptation plus générale. On citera par exemple les études de la cinétique femtoseconde de l'électron hydraté [7], de la dynamique quantique du transfert du proton dans l'eau [8], de la photodynamique des molécules électroniquement excitées [9-11], de la réactivité chimique des hétérocycles azotés [12], des mouvements nucléaires cohérents dans une protéine d'origine bactérienne [13], ainsi que les études des horloges radicalaires à haute résolution temporelle [14]. Le CNRS et l'INSERM avaient judicieusement prévu l'éclosion de cette discipline ; plus particulièrement, le CNRS a créé et fortement soutenu un GDR intitulé « Dynamique des processus réactionnels élémentaires en phase liquide ».

Quelles seront les prochaines percées majeures en femtochimie ?

* Laboratoire de physique théorique des liquides, université P. et M. Curie, case courrier 121, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.72.37. Fax : 01.44.27.51.00.
E-mail : jcle@lptl.jussieu.fr

Malheureusement, personne ne peut répondre à cette question avec certitude. Toutefois, deux sujets sont particulièrement débattus en ce moment. Tout d'abord, pourrons-nous bientôt manipuler les réactions chimiques à l'aide de lasers ? De même, pourrons-nous bientôt suivre l'évolution temporelle des géométries moléculaires au cours d'une réaction chimique à l'aide de la diffraction des rayons X résolue dans le temps ? Ces enjeux sont immenses, scientifiques et industriels dans le premier cas, et scientifiques dans le second. Les chances de succès sont loin d'être nulles : des travaux réalisés actuellement à l'ESRF à Grenoble sont là pour le prouver. Toutefois, de grands efforts, tant matériels qu'intellectuels, sont encore nécessaires pour atteindre ces buts. C'est bien dans cette direction que mène la route tracée par Zewail !

Références

[1] Dantus M., Rosker M.J., Zewail A.H., Real-time femtosecond probing of « transition states » in chemical reactions, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, p. 2395.

[2] Bernstein R.B., Zewail A.H., Femtosecond real-time probing of reactions. III. Inversion to the potential from femtosecond transition-state spectroscopy experiments, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, p. 829.

[3] Rose T.S., Rosker M.J., Zewail A.H., Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, p. 7415.

[4] Scherer N.F., Sipes G., Bernstein R.B., Zewail A.H., Real-time clocking of bimolecular reactions : Application to $H+CO_2$, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, p. 5239.

[5] Dantus M., Bowman R.M., Grubele M., Zewail A.H., Femtosecond real-time probing of reactions. V. The reaction of IHgI, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, p. 7437.

[6] Gale G.M., Gallot G., Hache F., Lascoux N., Bratos S., Leicknam J-Cl., Femtosecond dynamics of hydrogen bonds in liquid water : A real time study, *Phys. Rev. Lett*, **1999**, *82*, p. 1068.

[7] Gauduel Y., Femtosecond optical spectroscopy in liquids : Applications to the study of reaction dynamics, *J. Molecular Liquids*, **1995**, *63*, p. 1.

[8] Vuilleumier R., Borgis D., Transport and spectroscopy of the hydrated proton : A molecular dynamics study, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, p. 4251.

[9] Changenet P., Plaza P., Martin M.M., Meyer Y.H., Role of intramolecular torsion and solvent dynamics in the charge transfer kinetics in triphenylphosphine oxide derivatives and DMABN, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 8186.

[10] Gustavsson T., Cassara L., Gulbinas V., Gurzadyan G., Mia-locq J.-C., Pommeret S., Sorgius M., van der Meulen P., Femto-second spectroscopic study of relaxation processes of three amino-substituted coumarin dyes in methanol and dimethyl sulfoxide, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, p. 4229.

[11] Maus M., Rettig W., Jonusauskas G., Lapouyade R., Rullière C., Sub-picosecond transient absorption as monitor of charge transfer processes in donor-acceptor biphenyls, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *102*, p. 7393.

[12] Buntinx G., Naskrecki R., Didierjean C., Poizat O., Transient absorption and time-resolved Raman study of the photophysics of 4-phenylpyridine in solution, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 8768.

[13] Vos M.H., Rappaport M.H., Lambry J.C., Breton J., Martin J.L., Visualization of coherent nuclear motion in a membrane protein by femtosecond spectroscopy, *Nature*, **1993**, *363*, p. 320.

[14] Bernard-Henriet C., Jaud J., Baldy A., Mattalia J.M., Chanon M., Crystal structure of a new precursor of radical-clock based on the norbornenyl framework, *J. Chem. Crys.*, **1997**, *27*, p. 485.

Assemblages moléculaires organiques/inorganiques : matériaux conducteurs et magnétiques

Lahcène Ouahab* *directeur de recherches CNRS*

Summary : ***Organic/inorganic molecular assemblies : conducting and magnetic materials***

A great interest is currently devoted to investigations on molecular materials in order to improve their physical properties but also with the aim to obtain materials combining several physical properties in a synergistic way. This is possible thanks to the flexibility of coordination chemistry and also to the multidisciplinarity of the field. Some general aspects and constraints to design molecular materials with specific physical properties are presented as well as some examples, studied in our group, of compounds combining electrical conductivity and magnetism or spin cross-over and antiferromagnetic interactions.

Mots clés : ***Conductivité électrique, magnétisme moléculaire, transition de spin, matériaux hybrides.***
Key-words : *Electrical conductivity, molecular magnetism, spin cross-over, hybride materials.*

Introduction

Les matériaux moléculaires présentent des caractéristiques souvent différentes de celles des matériaux minéraux. Ils possèdent une grande gamme de couleur y compris le transparent, sont peu denses et sont synthétisés en solution à des températures voisines de la température ambiante. Dans ces matériaux à base moléculaire, les propriétés physiques sont une caractéristique supramoléculaire : elles sont le résultat d'interactions entre un grand nombre de molécules dans le solide qui aboutissent à des propriétés macroscopiques que les molécules isolées ne possèdent pas.

Les étapes de conception, de réalisation et de caractérisation de tels matériaux font de cette science un domaine pluridisciplinaire où interagissent fortement des chercheurs d'horizons divers. On y trouve des chimistes de synthèses organique, inorganique et moléculaire, des électrochimistes, des chimistes et des physiciens du solide, des cristallographes ainsi que des théoriciens.

C'est également un domaine assez récent, même si les premiers soupçons sur les capacités de la matière organique à conduire le courant électrique remontent au début du siècle [1], le premier matériau à base moléculaire conducteur n'a été découvert qu'en 1954 [2, 3]. Il s'agit du bromure de pérylène qui présente une conductivité à la température ambiante de 0,1 $S.cm^{-1}$. Cette découverte a été suivie, en 1960, par la synthèse de la molécule de tétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ) [4] (*figure 1*) et d'un très grand nombre de ses complexes par transfert de charge et de sels de radicaux anions dont certains présentent des conductivités appréciables [5]. A la même époque, Little [6] et McConnell [7] postulèrent qu'il était possible de préparer des supraconducteurs et des ferroaimants à base moléculaire avec des températures de transition (Tc) supérieures à la température ambiante. Ces prévisions seront en partie confirmées par la synthèse, en 1970, de la molécule de tétrathiofulvalène (TTF) [8] (*figure 1*) suivie par la découverte, en 1973, de TTF-TCNQ [9, 10], premier métal organique avec une conductivité à température ambiante de 500 $S.cm^{-1}$. Ces recherches ont connu un regain d'intérêt en 1979 à la suite de la découverte par Jérôme [11] de la supraconductivité dans $(TMTSF)_2PF_6$ (TMTSF = tétraméthyl-tétrasélénofulvalène) avec Tc = 1,1 K sous une pression de 13 kbar. La température de transition a été améliorée par l'introduction de la molécule de bis-éthilènedithio-tétrathiofulvalène (BEDT-TTF) [12]. Elle est actuellement de 12,8 K dans le composé κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2CuN(CN)_2Cl$ [13] et voisine de 30 K dans les dérivés du fullerène C_{60} [14].

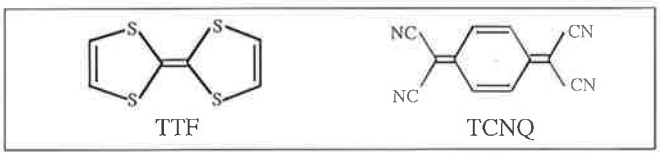


Figure 1 *- TTF et TCNQ, prototypes des donneurs et accepteurs d'électrons.*

A l'inverse des composés conducteurs, les ferroaimants moléculaires n'ont été découverts que beaucoup plus tard, en 1986, simultanément par Miller [15] et Kahn [16]. Mais ils ont connu un développement spectaculaire puisqu'en

Lahcène Ouahab est le lauréat 1998 du prix de la division Chimie de coordination de la SFC.

* Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire, UMR 6511, Groupe Matériaux moléculaires, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.
Tél. : 02.99.28.16.77. Fax : 02.99.38.34.87.
E-mail : ouahab@univ-rennes1.fr

moins de 10 ans la température de transition est passée de 4,6 K pour les composés $Fe(Cp^*)_2.TCNE.CH_3CN$ ($Fe(Cp^*)_2$ = décaméthyl-ferrocinium, TCNE = tétracyanoéthylène) [15] et $MnCu(pbaOH).3H_2O$ (pbaOH = 2-hydroxy 1-3-propylène-bis(oxamato)) [16] à 500 K pour le composé $V(TCNE)_x$ [17]. En plus des travaux menés de part le monde en vue d'améliorer les températures de transition, des efforts considérables sont actuellement focalisés sur la préparation de matériaux possédant une synergie entre deux ou plusieurs propriétés physiques comme, par exemple, entre conductivité électrique et magnétisme, magnétisme et transition de spin, magnétisme et propriétés optiques, etc. [18-20]. C'est dans ce domaine pluridisciplinaire et en pleine expansion que se situent les activités de notre groupe [20, 21].

Grâce à sa souplesse, sa flexibilité et sa richesse, la chimie de coordination occupe une place importante dans ce domaine. Un composé de coordination consiste en général en un métal ou un cluster de plusieurs métaux de transition entourés de ligands. Aussi, est-il possible de moduler ses caractéristiques géométriques et ses propriétés électroniques par un choix judicieux des métaux et/ou des ligands pour anticiper les propriétés physiques. A titre d'exemple de matériaux moléculaires contenant des complexes de coordination, nous citerons les sels conducteurs dits de Krogmann [22-24] contenant des chaînes de $Pt(CN)_4^{2-}$, les matériaux supraconducteurs à base de $M(dmit)_2$ (dmit = bis-4,5-dimercapto-3-dithiole-2-thione) rapportés par Cassoux *et col.* [25], les ferroaimants à base de radicaux décaméthylmétallocinium $M(Cp^*)_2^+$ [15] cités plus haut, les ferroaimants tridimensionels dérivés du bleu de Prusse à base de cyanures $M(CN)_6^{3-}$ [26, 27] rapportés par Verdaguer *et col.*, ou encore les sels supraconducteurs contenant les anions $M(CF_3)_4$ rapportés par le groupe de Williams [28].

L'observation d'une propriété physique dans un matériau dépend de trois paramètres principaux : (i) Les caractéristiques géométriques et les propriétés électroniques des blocs moléculaires (ou précurseurs moléculaires) utilisés pour la construction du matériau, (ii) l'agencement de ces précurseurs dans le solide et (iii) les interactions entre ces précurseurs.

L'importance de chacun de ces paramètres est illustrée dans les exemples suivants :

1) L'interaction entre porteurs de charges ou porteurs de spins dans un matériau peut se faire au travers de ponts chimiques comme par exemple dans les composés du type $MnCu(pbaOH).3H_2O$ [16, 29, 30] où l'interaction entre le Mn(II) et le Cu(II) se fait via le ligand oxamato. Elle peut aussi avoir lieu à travers l'espace, c'est-à-dire grâce à des liaisons faibles de type van der Walls, liaisons hydrogène ou recouvrement entre systèmes π, comme dans le composé TTF-TCNQ [9, 10] où les molécules de TTF et de TCNQ s'empilent en chaînes monodimensionnelles séparées avec recouvrement entre les systèmes π.

2) L'importance de l'agencement moléculaire peut être, quant à lui, illustrée avec les deux complexes par transfert de charge TTF-TCNQ [9, 10] et $Fe(Cp^*)_2.TCNE.CH_3CN$ [15], prototypes respectivement des conducteurs et des ferroaimants moléculaires. Dans TTF-TCNQ, les molécules organiques forment des empilements séparés de donneurs TTF et d'accepteurs TCNQ. A l'inverse, dans $Fe(Cp^*)_2.TCNE.CH_3CN$, le donneur $Fe(Cp^*)_2$ et l'accepteur TCNE forment des chaînes mixtes. Dans le premier cas, le composé est conducteur ; par contre, dans le deuxième cas, le composé n'est pas conducteur mais présente des propriétés ferromagnétiques intéressantes.

3) Le choix du précurseur de base est une étape importante dans la conception et l'attribution d'une propriété physique au matériau cible. Les critères à prendre en compte dépendent de la propriété physique désirée. Nous allons considérer le cas de composés conducteurs puis celui de composés magnétiques.

Pour réaliser des matériaux conducteurs, il faut utiliser des molécules qui répondent au moins aux conditions importantes suivantes établies par différents auteurs [31-33] : les molécules doivent être planes avec des systèmes π délocalisés. C'est, par exemple, le cas des dérivés de TTF et de TCNQ (*figure 1*). Elles doivent posséder des potentiels redox facilement accessibles. Leurs radicaux cations ou radicaux anions doivent être cinétiquement et thermodynamiquement stables. A l'état solide, ces molécules doivent présenter une dimensionnalité structurale *i.e.* présenter des empilements monodimensionnels ou bidimensionnels avec des recouvrements optimaux entre leurs systèmes π. Ce type de recouvrement est un critère important dans la réalisation d'une dimensionnalité électronique. Le degré d'ionicité ou le degré de transfert de charge de ces molécules doit être non entier. Ceci conduira à un remplissage partiel de la bande de conduction.

Dans le cas de composés magnétiques, plusieurs stratégies sont utilisées et développées. Nous allons en citer cinq :

a) Non-compensation de spin : cette stratégie, développée depuis plusieurs années par Kahn *et col.* [16, 18, 29, 30], consiste à préparer des chaînes ou des couches ferrimagnétiques dans lesquelles alternent des ions de transition possédant des spins non équivalents reliés entre eux par des ligands organiques. Par exemple, dans le composé $MnCu(pbaOH).3H_2O$ [16], les moments magnétiques du Mn(II) S=5/2 et du Cu(II) S=1/2 se couplent de manière antiparallèle mais ne s'annulent pas.

b) Molécules organiques à haut spin : cette approche a été orientée vers la synthèse de composés polycarbéniques possédant un moment magnétique important [34-43] pouvant atteindre un spin S = 9 pour $[(C_6H_3C_3)_3]_3$ par exemple. Les premiers radicaux organiques présentant un ordre magnétique ont été synthétisés dans les années 90. Il s'agit du *p*-nitrophénylène nitronyle nitroxyde (*p*-NPNN) avec Tc = 0,60 K [39, 40] et du tétraméthyle diazaadamantane TMDA avec Tc = 1,7 K [38].

c) Orthogonalité des orbitales : c'est le processus le plus simple et le plus sûr pour moduler les interactions entre porteurs de spin et accéder à des couplages magnétiques. Il est basé sur la loi de Hund qui stipule que si deux électrons sont situés sur des orbitales orthogonales, l'état fondamental du système est le haut spin. Si on considère un système A-B [18] avec un électron célibataire sur A et un autre sur B. L'électron en A est défini par une orbitale magnétique φ_A et celui en B par φ_B. Si φ_A et φ_B sont de même symétrie, l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales ne sera pas

nulle. Ceci est favorable à l'appariement des deux électrons et donnera lieu à un couplage antiferromagnétique avec un état fondamental singulet (S = 0). A l'inverse, si φ_A et φ_B ne sont pas de même symétrie, elles sont dites orthogonales, l'intégrale de recouvrement entre les deux orbitales sera nulle. Ceci est favorable au non-appariement des deux électrons et donnera lieu à un couplage ferromagnétique avec un état fondamental triplet (S = 1). Les matériaux où ce mécanisme a été appliqué avec succès sont les dérivés du bleu de Prusse étudiés par Verdaguer *et col.* à Jussieu [26, 27].

d) Stabilisation d'états triplets : il a été stipulé par certains auteurs [44-47] qu'il est possible d'obtenir des ferroaimants à base moléculaire par stabilisation d'états triplets dans des complexes par transfert de charge présentant des structures en chaînes mixtes avec alternance du donneur et de l'accepteur ainsi que dans des sels d'ions radicaux avec des structures en chaînes séparées du donneur (ou de l'accepteur) et de l'anion (ou du cation).

e) Mécanisme d'échange indirect : dans ce mécanisme, l'interaction d'échange entre spins localisés se fait indirectement par l'intermédiaire d'un médiateur. On y distingue deux situations selon que le composé est conducteur ou non.

Dans le cas de composés isolants, l'intermédiaire est un ligand organique pontant deux ou plusieurs ions de transition paramagnétiques [16]. Si les moments magnétiques des ions métalliques sont différents, on retrouve la situation de non compensation de spin décrite plus haut.

Dans le cas de composés conducteurs, l'intermédiaire sera l'électron de conduction. Ce mécanisme est similaire au mécanisme RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida) [48, 49] mettant en jeu des interactions entre électrons *s* et électrons *3d* ou *4f*. Il est basé sur la synergie entre conductivité électrique et magnétisme. Il nécessite la préparation de matériaux hybrides organo-minéraux possédant un sous-réseau organique conducteur à électrons π délocalisés et un sous-réseau inorganique contenant des centres paramagnétiques localisés sur des ions de transition assez loin les uns des autres pour pouvoir interagir directement. L'interaction sera de type π-*d* et donnera accès à des ferroaimants moléculaires conducteurs. Elle se fait en trois temps : (i) interaction entre le spin localisé et le spin de l'électron de conduction suivie d'un alignement parallèle (ou antiparallèle) des spins, (ii) déplacement de l'électron de conduction d'une position initiale P1 à une deuxième position P2 tout en maintenant son spin dans la même orientation, (iii) interaction entre le spin de l'électron de conduction et le spin localisé suivi d'un alignement parallèle (ou antiparallèle) des spins. Un bonne conductivité et l'existence d'interactions entre les sous-réseaux conducteurs et paramagnétiques sont deux conditions qui doivent être impérativement remplies. Malgré les efforts de plusieurs groupes travaillant dans cette direction, aucun résultat significatif n'a encore été obtenu. Certains exemples méritent cependant d'être cités : $(TMTCF)_2FeCl_4$, C = S, Se [50, 51] ; (DCNQI)Cu [52, 53] ; (pc)ICu (pc = phtalocyanine) [54] ; $(BEDT\text{-}TTF)_2MX_4$ (M = Cu, Fe, Co ; X = Cl, Br) [55-58] ; ou encore les matériaux supraconducteurs contenant des anions paramagnétiques $(BEDT\text{-}TTF)_4M[(H_2O)Fe(C_2O_4)_3].C_6H_5CN$ [59] et λ-$(BEDS)_2FeCl_4$ [60, 61].

Dans le but d'obtenir des matériaux moléculaires à dimensionnalité accrue et présentant des propriétés physiques particulières, nous nous intéressons dans notre groupe aux assemblages moléculaires par voies chimique et électrochimique de précurseurs organiques et inorganiques particuliers [20, 21] (*figure 2*). Par exemple, les dérivés de TTF, les complexes de coordination à ligands bis-dithiolates et les tétracyanoplatinates sont bien connus dans le domaine des conducteurs et supraconducteurs ; les hexacyanométallates, les radicaux cations métallocinium et nitronyles nitroxydes sont présents dans les ferroaimants moléculaires et, enfin, les polyoxométallates sont de très bon accepteurs inorganiques. Nos motivations dans l'utilisation de ces précurseurs sont les suivantes : (i) leurs tailles et leurs formes peuvent donner lieu à de nouveaux agencements moléculaires et donc influer sur la dimensionnalité du matériau ; (ii) les charges électroniques élevées dans le cas des polyanions peut conduire à des interactions électrostatiques entre les sous-réseaux organiques et inorganiques ; (iii) la présence de métaux de transition induit une certaine flexibilité dans le sens où il est possible, d'une part, d'introduire des centres paramagnétiques à électrons *d* et, d'autre part, grâce à la richesse de la chimie de coordination, il est possible de moduler les propriétés géométriques et électroniques en substituant les ligands, (iv) enfin, ces précurseurs inorganiques de différentes tailles, charges et formes sont solubles et stables dans les solvants organiques polaires, ce qui rend possible leurs assemblages avec des précurseurs organiques [20, 21].

Après ces généralités et quelques notions fondamentales, nous allons maintenant présenter quelques exemples de matériaux obtenus dans notre groupe avec les polyoxométallates, les hexacyanométallates et les complexes de coordination à ligands bis-dithiolates.

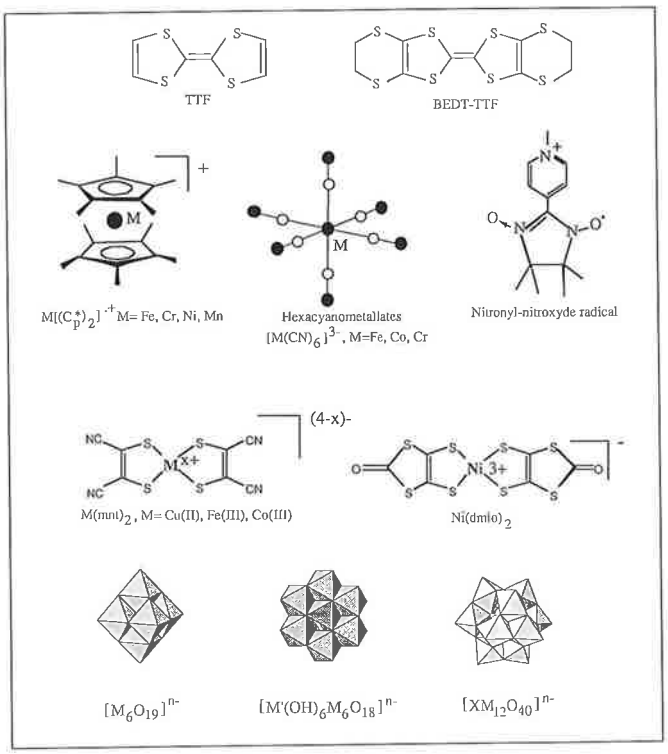


Figure 2 *- Quelques précurseurs moléculaires utilisés dans notre groupe.*

Matériaux à anions polyoxométallates

Les polyoxométallates [62-66] sont des polyanions moléculaires discrets qui résultent de l'association d'octaèdres MO_6, M = Mo, W, V par mise en commun de leurs sommets et arêtes. Cette association génère des clusters d'oxydes métalliques de taille, de charge, de nucléarité et de propriétés variées (*figure 2*). Ce sont par exemple de très bons accepteurs d'électrons. Il a été démontré qu'ils possèdent des propriétés redox multi-étapes et qu'ils peuvent accepter jusqu'à 32 électrons [67]. A la suite du processus de réduction, les électrons sont transférés sur les orbitales *d* vacantes des ions Mo^{6+} ou W^{6+}. Les polyoxométallates les plus connus (*figure 2*) sont ceux qui adoptent les structures dites de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ [68], Lindquist $[M_6O_{19}]^{n-}$ [79, 70], Anderson-Evans $[M'(OH)_6M_6O_{18}]^{n-}$ [71, 72] ou encore la structure $[M_4(H_2O)_4(P_2W_{15}O_{55})_2]^{n-}$ [73-76] contenant un cluster M_4 encapsulé en sandwich entre deux fragments de la structure de Dawson-Wells $[(P_2W_{15}O_{55})_2]^{3-}$ [77].

Les potentialités des polyoxométallates [20, 21, 78] sont illustrés sur la *figure 3* à l'aide des caractéristiques de l'anion de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Ce dernier peut être également formulé $[(XO_4)M_{12}O_{36}]^{n-}$ pour bien montrer que l'entité XO_4 est à l'intérieur de la cage $M_{12}O_{36}$. Ce polyanion résulte de l'association de 4 groupements M_3O_{13} par mise en commun de leurs arêtes et entourant de manière tétraédrique l'hétéroatome central X. Chaque groupement M_3O_{13} résulte de l'association de 3 octaèdres MO_6 par mise en commun de leurs sommets. Selon les orientations relatives des groupements M_3O_{13}, ce polyoxométallate possède 4 isomères possibles α, β, δ, γ connus sous le nom d'isomères de Baker-Figgis [79]. Il peut être diamagnétique si M = Mo^{6+} ou W^{6+} et X = Si ou P par exemple (*figure 3a*). Il peut devenir paramagnétique à la suite d'une réduction à un électron (*figure 3b*). Dans ce cas, l'électron est transféré sur les orbitales *d* du métal qui passe de l'état 6+ (S = 0) à l'état 5+ (S = 1/2) induisant un état de valence mixte entre les 12 sites métalliques. Il peut être également paramagnétique à la suite de substitution des atomes métalliques périphériques et de l'hétéroatome central par des ions de transition paramagnétiques (*figure 3c* et *3d*). Enfin, il est possible de substituer un atome d'oxygène terminal par un ligand organique (*figure 3e*) [80-88].

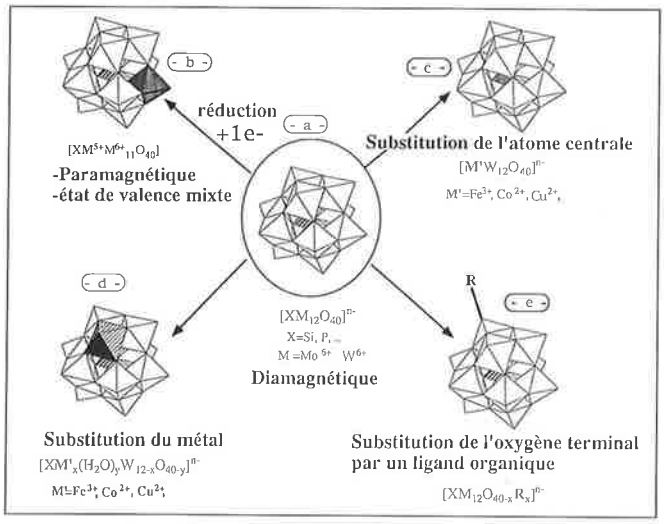


Figure 3 - Potentialités de l'anion de Keggin.

Les premiers travaux sur l'utilisation des polyoxométallates comme précurseurs potentiels dans la conception de matériaux moléculaires conducteurs et/ou magnétiques ont été publiés par notre groupe en 1988 [78, 89-95]. Comme nous l'avions indiqué, au-delà de la recherche de nouveaux matériaux, l'un des buts recherchés était l'obtention de matériaux associant des sous-réseaux organiques conducteurs et des sous-réseaux inorganiques paramagnétiques afin de promouvoir des interactions magnétiques via le mécanisme d'échange indirect expliqué plus haut. Dans cet article, nous allons présenter l'assemblage de ces polyoxométallates avec les donneurs organiques dérivés du TTF, les radicaux cations organiques de type nitronyle nitroxyde et enfin les radicaux cations organométalliques du type métallocinium [20, 21, 78, 89-117].

Composition entre polyoxométallates et donneurs organiques dérivés du TTF

Les donneurs représentés sur la *figure 4* ont été associés à différents polyoxométallates [20, 21, 78, 89-117]. Quelques-uns de ces résultats sont mentionnés ci-après.

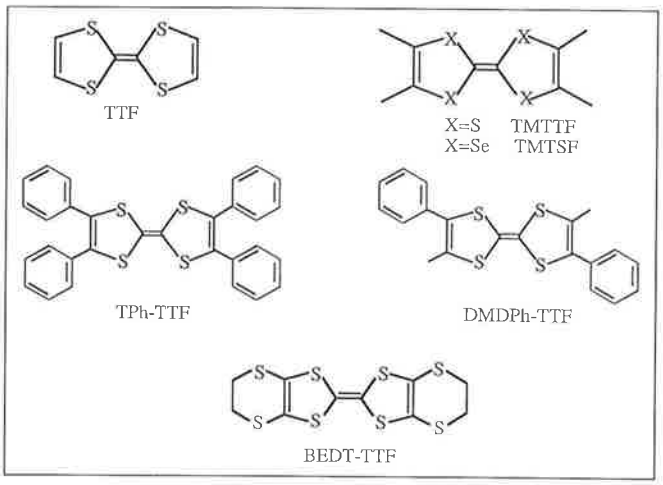


Figure 4 - Quelques dérivés de TTF associés aux polyoxométallates.

Sels de dérivés de TTF à base d'anions de Keggin $(XM_{12}O_{40})^{n-}$

$(TTF)_6(Et_4N)(HXM_{12}O_{40})$: matériaux à structures monodimensionnelles

L'électrocristallisation (*voir encadré*) de TTF avec les 4 polyoxoanions à structure de Keggin $(SiMo_{12}O_{40})^{4-}$, $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$, $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, de même taille de même forme mais de charge différente, a conduit à 4 composés de même stœchiométrie $(TTF)_6(Et_4N)(HXM_{12}O_{40})$ [78, 89-93] de même structure cristalline mais présentant des propriétés physiques différentes.

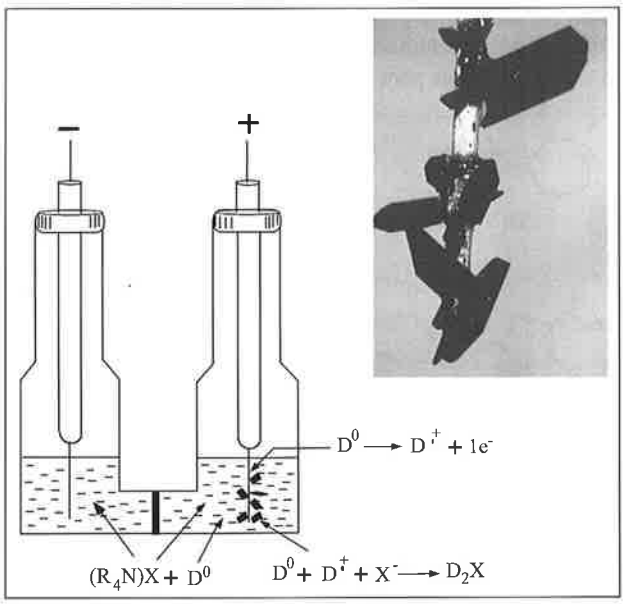
En présence du donneur organique TTF, le polyanion agit comme accepteur d'électrons. Par exemple, la réaction de TTF avec $(Et_4N)_3(PM_{12}O_{40})$ dans l'acétonitrile donne instantanément un précipité noir selon l'équation :

$$TTF^{\circ} \longrightarrow TTF^{+} + 1e^{-} \qquad (1)$$
$$(PMo_{12}O_{40})^{3-} + 1e^{-} \longrightarrow (PMo_{12}O_{40})^{4-}$$

Ce transfert d'électron a été mis en évidence dans les composés $(TTF)_6(Et_4N)(HPM_{12}O_{40})$ (voir ci-dessous).

Électrocristallisation

L'électrocristallisation [14] est une technique très puissante pour la préparation de monocristaux. Vu la simplicité de sa mise en œuvre, associée à son exceptionnelle efficacité, elle est utilisée universellement par tous les groupes travaillant dans le domaine des conducteurs organiques. La *figure* ci-dessous représente une cellule d'électrocristallisation à courant constant, montage qui présente l'avantage de donner des cristaux de très bonne qualité comparativement au montage à potentiel constant. Dans le cas de sels de radicaux cations, le principe de la méthode consiste à oxyder un donneur organique pour générer des radicaux cations stables au voisinage de l'anode. Ces radicaux cations co-cristallisent avec l'anion désiré qui est généralement présent dans la solution sous forme de son sel de tétraalkylammonium utilisé comme électrolyte.



Cellule d'électrocristallisation et réactions à l'anode. En haut et à droite : des cristaux obtenus sur électrode Pt.

La structure cristalline (*figure 5*) est constituée de 3 molécules indépendantes de TTF notées A, B et C. Les molécules A et B s'empilent pour former des chaînes monodimensionnelles infinies parallèles à l'axe *c* avec la séquence ...[ABBA][ABBA]..., la molécule C étant isolée. Chaque chaîne de TTF se développe au milieu d'un tunnel formé par 4 polyanions et 4 molécules de TTF de type C.

Les mesures de conductivité électrique sur monocristaux ont révélé un comportement semi-conducteur pour les 4 composés avec des conductivités à température ambiante de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} S. cm^{-1}. Cependant, les mesures magnétiques ont montré que les sels contenant les silicométallates $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$ sont diamagnétiques alors que ceux contenant les phosphométallates $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ sont paramagnétiques avec un électron non apparié par unité de base. Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE) réalisés à 4 K sur les 2 composés $(TTF)_6(Et_4N)(HPM_{12}O_{40})$ contenant les anions phosphométallates ont révélé des signaux avec des facteurs (g = 1,826 et 1,947) et des largeurs de raies (S = 22G et 15G) correspondant à la présence dans ces sels

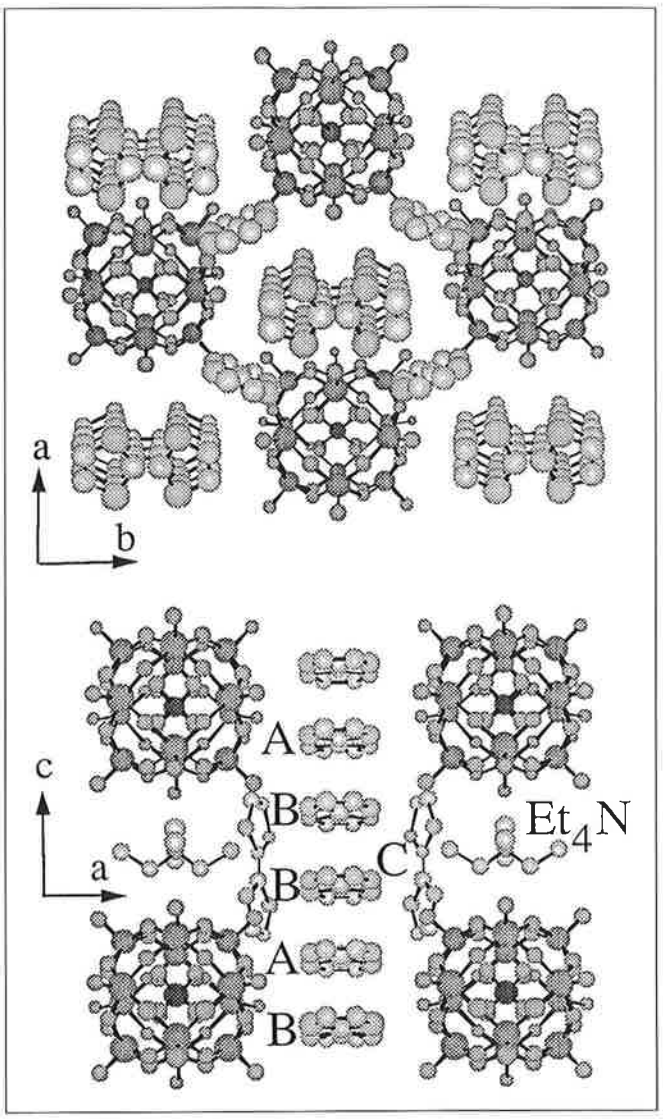


***Figure 5** - Structure de $(TTF)_6(Et_4N)[H\,XM_{12}O_{40}]$ dans les plans ab et ac.*

d'ions paramagnétiques Mo^{5+} et W^{5+}. Ce transfert d'électrons a lieu entre le TTF et les polyanions au cours du processus de synthèse selon l'équation (1), conduisant ainsi à des matériaux dans lesquels coexistent des états de valence mixte sur les deux partenaires organique et inorganique. Dans les composés à anions phosphométallates, les structures correspondent bien à celles prévues pour le modèle d'échange indirect (voir plus haut). Cependant, vu les faibles conductivités électriques, nous n'avons pas observé les interactions magnétiques attendues.

La stœchiométrie de ces composés et la répartition des charges électroniques sur les différentes entités ont été établies par l'utilisation des résultats de microanalyse, de diffraction des rayons X, de spectroscopie et de calculs de structures de bandes par la méthode de Hückel étendue. Ces calculs ont montré que la molécule de type C est neutre alors que les molécules de type A et B portent chacune une charge moyenne de + 0,5. Ceci conduit à la formulation suivante $(TTF_C{}^0)_2(TTF_{AB}{}^{0,5+})_4(Et_4N^+)(H^+)(XM_{12}O_{40})^{4-}$, dans laquelle nous avons considéré la présence d'un proton au voisinage du polyanion pour respecter la neutralité des charges [78, 89-93].

$(BEDT\text{-}TTF)_8(M'W_{12}O_{40})$.solv : matériaux à structures bidimensionnelles contenant des polyanions de Keggin paramagnétiques

A la suite des résultats décrits dans la section précédente, il nous a semblé intéressant de réaliser des matériaux à base de polyanions paramagnétiques et du BEDT-TTF. Cette molécule est en effet connue pour donner des composés à couches organiques bidimensionnelles de meilleure conductivité électrique. Ce travail est le résultat de collaborations entre notre groupe et les groupes de Valence (Espagne) et de Bordeaux [106-108].

Les polyanions $(M'W_{12}O_{40})^{n-}$ M' = Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, B^{3+}, $2H^+$ ont été préparés sous forme de leurs sels de tétraéthylammonium. La charge (n) et le caractère diamagnétique ou paramagnétique du polyanion dépendent de la nature de l'atome central M': (Fe^{3+}, n = 5, S = 5/2), (Co^{2+}, n = 6, S = 3/2), (Cu^{2+}, n = 6, S = 1/2), (Zn^{2+}, n = 6, S = 0), (B^{3+}, n = 5, S = 0), ($2H^+$, n = 6, S = 0). Selon les conditions d'électrocristallisation, nous avons pu isoler pour tous les polyanions 3 phases (α1, α2 et X). La phase X dont les cristaux sont de très mauvaise qualité n'a pas été caractérisée. Les phases α1 et α2 possèdent la même stœchiométrie d'un anion pour huit molécules de BEDT-TTF. Leurs structures cristallines (*figure 6*) sont similaires à celle du composé contenant l'anion $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ [96] et consistent en une alternance de couches organiques et de couches inorganiques le long de l'axe *b*. La différence entre les deux phases concerne les agencements moléculaires dans le plan *ac*, l'axe *b* étant le même pour les deux phases. La couche organique contient deux types de chaîne de BEDT-TTF (voir *figure 6*). Dans l'une des chaînes, les molécules organiques s'empilent de manière régulière avec des recouvrements éclipsés alors que, dans l'autre chaîne, elles forment des dimères décalés. Les résultats spectroscopiques (IR et Raman) et les analyses des longueurs de liaison des molécules de BEDT-TTF ont révélé que ces molécules portent des charges +1 dans la chaîne éclipsée alors qu'elles sont plutôt neutres dans la chaîne dimérisée.

Les mesures de conductivité électrique ont montré un comportement semi-conducteur avec des conductivités à température ambiante de 10^{-1} à 10^{-3} $S.cm^{-1}$. Les mesures magnétiques ont été également réalisées pour tous les composés. Pour les sels contenant des polyanions diamagnétiques (Zn^{2+}, B^{3+}, $2H^+$), on observe une diminution du produit $\chi_M.T$ des valeurs 1,5-2 $emu.K.mol^{-1}$ à température ambiante aux valeurs 0,1-0,2 $emu.K.mol^{-1}$ quand on diminue la température. En même temps, la variation de la susceptibilité molaire en fonction de la température montre un épaulement aux environs de 60 K. Cette variation correspond à de très fortes interactions antiferromagnétiques entre les spins de la chaîne totalement oxydée.

Les variations $\chi_M.T$ *vs* T des composés contenant les polyanions paramagnétiques (Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}) et celles de leurs sels de tétrabuthylammonium sont illustrées sur la *figure 6*. On observe en particulier que $\chi_M.T$ diminue en-dessous de 150 K pour atteindre la valeur correspondant au polyanion dans son sel de départ. A partir de ces résultats, nous avons déduit, d'une part, que des interactions antiferromagnétiques similaires à celles observées plus haut, ont eu lieu dans la chaîne totalement oxydée et, d'autre part, l'absence d'interaction magnétique significatives entre les sous-réseaux organiques et inorganiques [106-108].

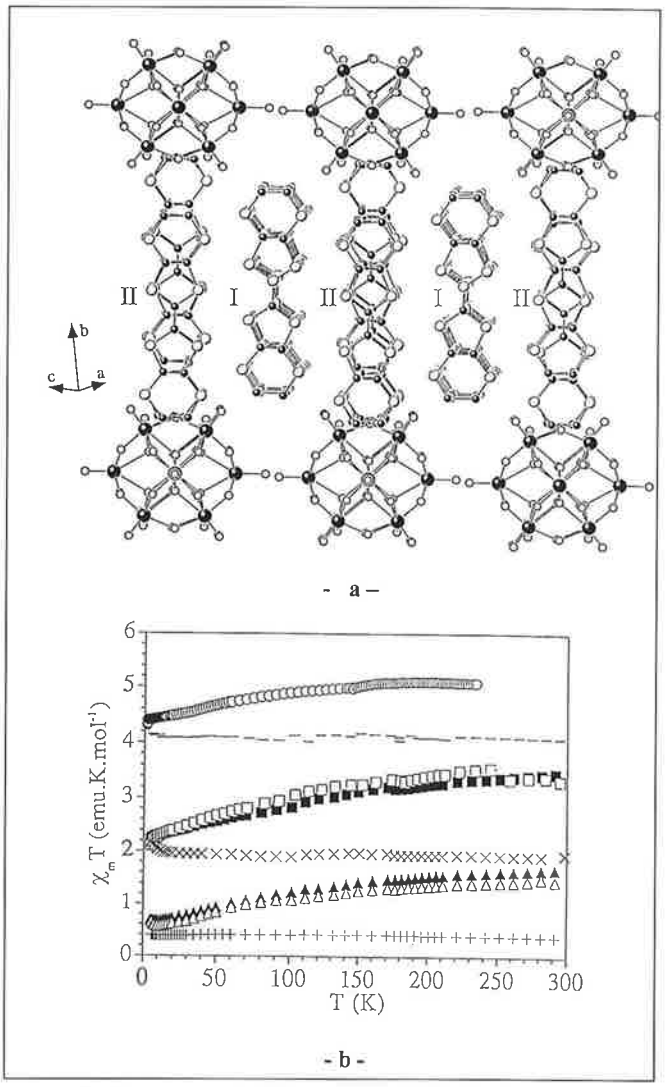


Figure 6 *- Structures cristallines et propriétés magnétiques des sels α-$(BEDT\text{-}TTF)_8$ $[XW_{12}O_{40}]$, nH_2O. X = Cu (triangles), Co (carrés), Fe (ronds). Les propriétés des sels de tétrabuthylammonium sont aussi données X = Cu (+), Co (x), Fe (-).*

Composition entre polyoxométallates et radicaux cations organométalliques

Les radicaux cations organométalliques dérivés du décamétylferricinium sont les précurseurs de base des ferroaimants du type $Fe(Cp^*)_2.TCNE.CH_3CN$ [15]. Il nous a semblé intéressant de les associer aux polyoxométallates.

$[Fe(Cp^*)_2]_4[XM_{12}O_{40}]$.solv, X = Si, P, Fe et M = Mo, W

Des composés de stœchiométrie 4:1 ont été obtenus avec des polyanions diamagnétiques et paramagnétiques, avec souvent plusieurs phases dans la même préparation. Deux types de structures cristallines ont été observés (*figure 7*). Un type structural dit 1-D où les radicaux cations $[Fe(Cp^*)_2]^+$ forment des chaînes monodimensionelles parallèles à l'axe *a* et entourées de colonnes de polyanions. Dans le deuxième

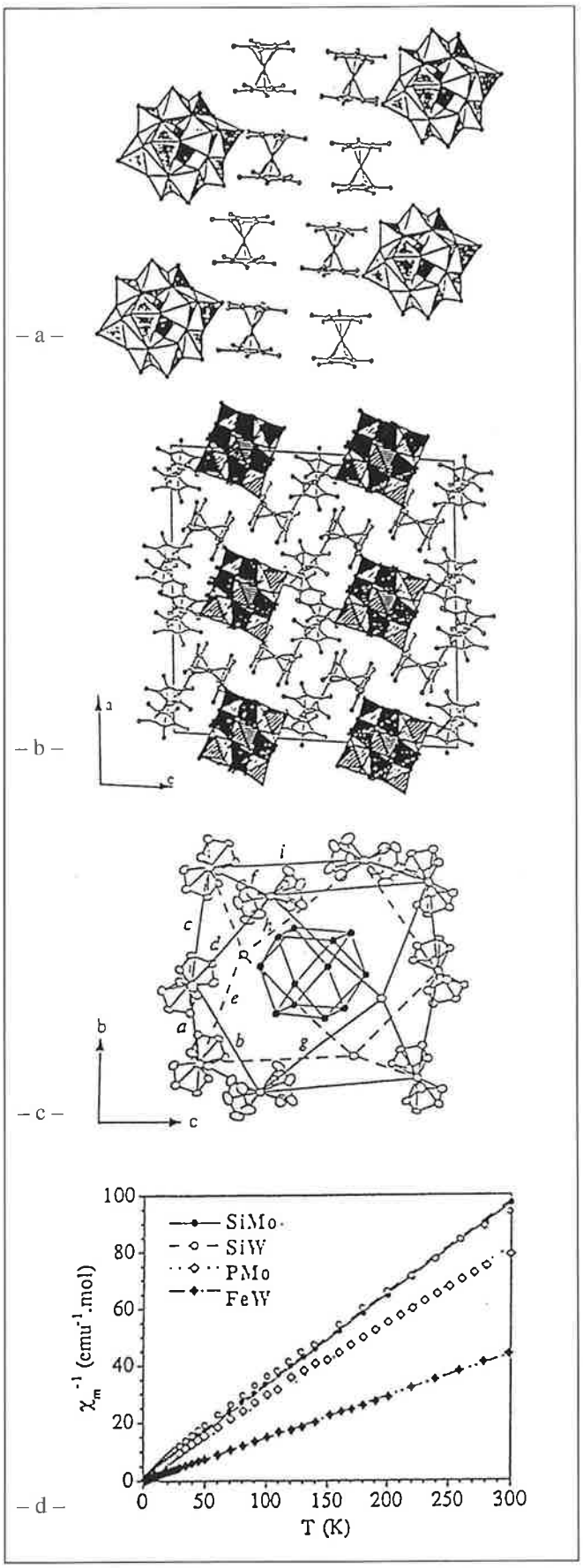


Figure 7 - *$[Fe(Cp^*)_2]_4[XM_{12}O_{40}]$.solv. a) chaîne 1D de $Fe(Cp^*)_2$; b) empilement 3D de $Fe(Cp^*)_2$; c) mise en évidence des cubooctaèdres $[Fe(Cp^*)_2]_{12}$ encapsulant le polyoxométallate (les atomes d'oxygène de l'anion et les groupements méthyles des cations ont été omis pour clarté) ; d) propriétés magnétiques.*

type structural dit 3-D, les cations $[Fe(Cp^*)_2]^+$ occupent les sommets d'un cubooctaèdre. La structure 3-D de ces composés résulte de l'arrangement des cubooctaèdres par mise en commun de leurs sommets dans les directions *a* et *c* et par mise en commun d'une face dans la direction *b*. Les mesures magnétiques entre 2 et 300 K obéissent à une loi de Curie-Weiss (χ=C/(T-θ)) avec de faibles valeurs de θ indiquant de faibles interactions antiferromagnétiques [107, 110].

$[Fe(Cp^*)_2]_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}].20H_2O$

L'anion d'Anderson-Evans présente deux caractéristiques : (i) il contient un ion paramagnétique (Cr, Ni, Fe...) entouré de 6 octaèdres MoO_6 (voir *figure 2*) ; (ii) il est plan et peut donc donner lieu à des composés à structures en chaîne alternée de cation $Fe(Cp^*)_2^+$ et de polyanion. La structure du composé $[Fe(Cp^*)_2]_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}].20H_2O$ représentée *figure 8* est constituée de couches bidimensionnelles contenant des chaînes perpendiculaires. Chaque chaîne est constituée de l'alternance de polyanions et de trimères $[Fe(Cp^*)_2^+]_3$ centrosymétriques avec la séquence ...(CCC)POM(CCC)POM... Les mesures magnétiques ont révélé un comportement obéissant à une loi de type Curie-Weiss avec de faibles interactions. Ceci est sans doute dû aux grandes distances séparant les porteurs de spins. Dans le but d'initier des interactions dans ce type de matériaux, nous travaillons sur l'utilisation de plus petits cations avec des moments magnétiques plus élevés comme $Cr(Cp)_2^{+}$ (S = 3/2) par exemple [111, 112].

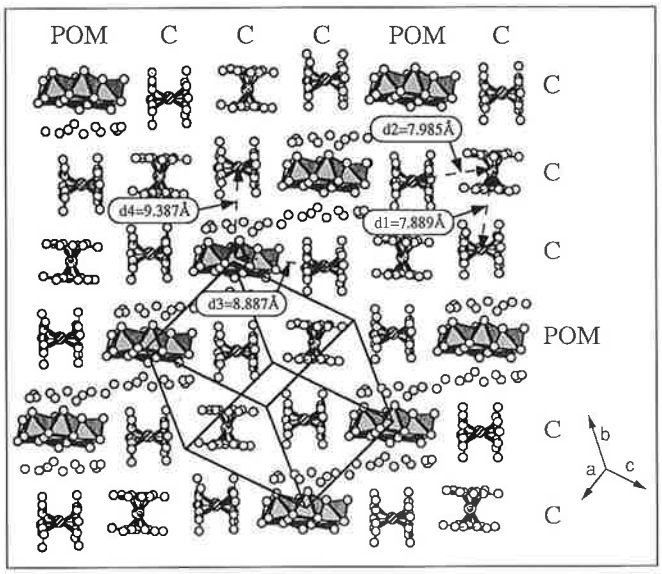


Figure 8 - *Structure cristalline de $[Fe(Cp^*)_2]_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}].20H_2O$.*

Composition entre polyoxométallates et radicaux cations du type nitronyle nitroxyde

Des composés de même stœchiométrie et de même structure ont été obtenus par métathèse dans l'acétonitrile entre les sels de tétrabutylammonium des polyanions $M_6O_{19}^{2-}$, M = Mo, W et l'iodure de *p*-N-méthylpyridinium nitronyle nitroxyde (p-rad.I). Dans la structure cristalline, les radicaux organiques forment des dimères. Les contacts intermoléculaires les plus courts entre les radicaux organiques ont lieu

entre l'oxygène du groupement nitroxyde d'un radical et l'hydrogène d'un autre radical. L'autre caratéristique intéressante dans ces composés concerne l'interaction entre les parties organique et inorganique. En effet, de courtes distances de 2,20-2,30 Å ont été observées entre l'oxygène du polyanion et l'hydrogène du radical organique, indiquant la présence de liaison hydrogène (*figure 9*).

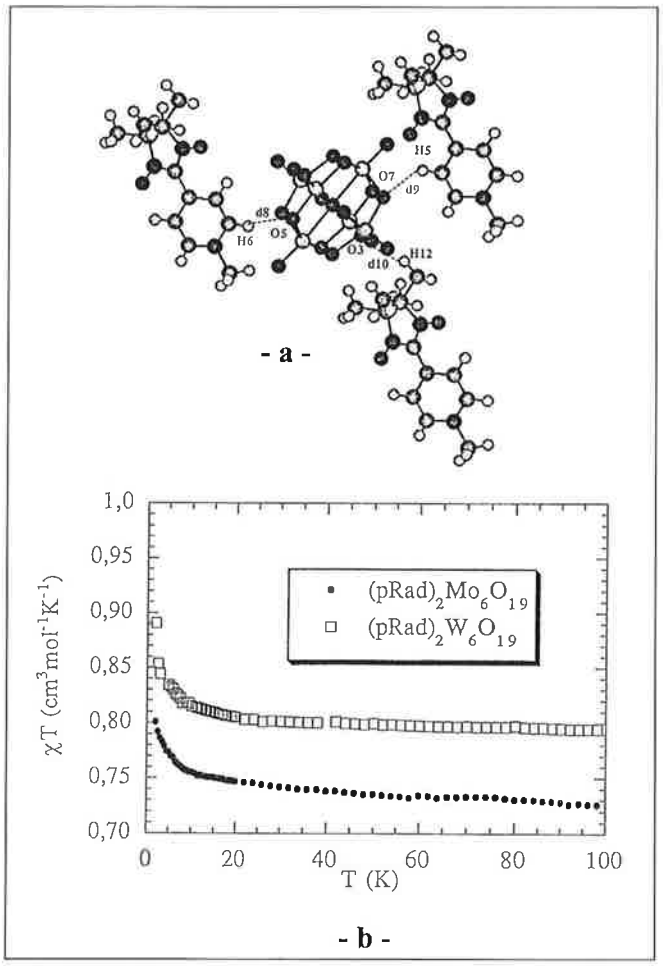


Figure 9 - (p-rad)$_2$M$_6$O$_{19}$: a) mise en évidence des liaisons hydrogène entre les radicaux organiques et le polyoxométallate ; b) variation du produit χ_M.T en fonction de T.

Les propriétés magnétiques sont représentées *figure 9* sous forme de la variation du produit χ_M.T en fonction de T. Les valeurs de χ_M.T observées à température ambiante correspondent aux valeurs attendues pour deux spins S = 1/2 sans interaction. Elles restent constantes jusqu'à 60 K puis augmentent quand la température diminue. Un tel comportement révèle des interactions ferromagnétiques dominantes entre les spins des radicaux cations organiques [113, 114].

Matériaux à anions hexacyanométallates

Nos motivations dans l'utilisation des hexacyanométallates résident dans la capacité des groupements CN à coordiner des métaux de transition pour donner des réseaux de dimensionnalités variant de 0 à 3 associés à des propriétés physiques particulières comme la supraconductivité ou le ferromagnétisme. En effet, ils peuvent former des chaînes ou des plans comme dans le cas des sels supraconducteurs κ-(BEDT-TTF)$_2$CuN(CN)$_2$X [13,14,118], et κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$ [119-121], et des réseaux tridimensionnels comme, par exemple, dans les ferroaimants dérivés du bleu de Prusse AB(CN)$_6$ [26, 27] ou encore ceux à base d'heptamolybdates Mn$_2$Mo(CN)$_7$.nH$_2$O [122-125]. Nous travaillons actuellement sur trois types de cyanures : les anions linéaires Ag(CN)$_2^-$ [111, 126], les anions plans M(CN)$_4^{2-}$, M = Pt(II), Ni(II), Pd(II) [21, 127-139] et les anions octaédriques M(CN)$_6^{3-}$ M = Co(III), Fe(III), Cr(III) [20, 21, 107, 140-144] et leur association avec des donneurs organiques dérivés du TTF. Nous nous limiterons, dans cet article, aux sels κ-(BEDT-TTF)$_4$(Et$_4$N)M(CN)$_6$.3H$_2$O [20, 21, 141-143].

Transitions de phases dans les composés κ-(BEDT-TTF)$_4$(Et$_4$N)M(CN)$_6$.3H$_2$O M = Co(III), Fe(III), Cr(III)

Ces trois composés isostructuraux et de même stœchiométrie ont été préparés par électrocristallisation. Leur structure cristalline peut être décrite par l'alternance de couches organiques et de couches inorganiques. Dans la couche inorganique, les anions sont isolés et forment avec les molécules d'eau des cavités où viennent s'insérer les cations Et$_4$N$^+$. La couche organique (*figure 10*) est formée à partir de deux

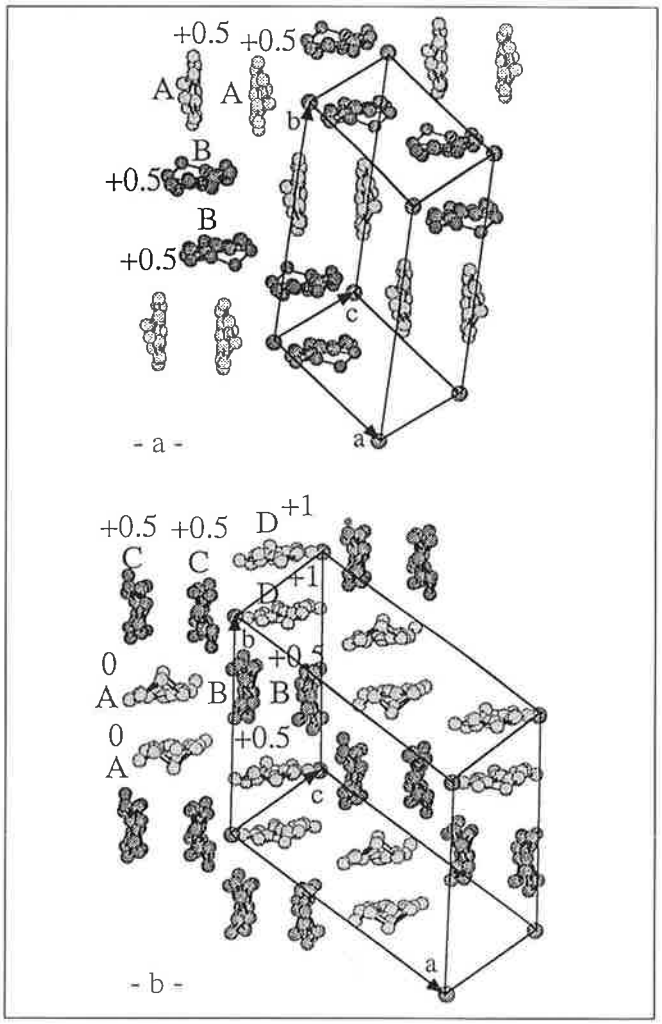


Figure 10 - Structure du sous-réseau organique dans κ-(BEDT-TTF)$_4$(Et$_4$N)[M(CN)$_6$].3.H$_2$O : a) structure à température ambiante ; b) structure à 215 K.

molécules de BEDT-TTF indépendantes notées A et B qui forment des dimères centrosymétriques orthogonaux. Ce mode d'empilement est caractéristique du type kappa [14].

Propriétés physiques

Les mesures de conductivité électrique ont révélé un comportement semi-conducteur avec des conductivités à température ambiante σ_{amb} = 10, 0,5 et 2 S.cm^{-1} pour respectivement M = Fe, Co et Cr. Les mesures magnétiques réalisées par RPE ou à l'aide du SQUID (*figure 11*) ont, quant à elles, révélé des anomalies aux environs de 240 K et 150 K. Ces anomalies ont été observées aussi bien dans les composés contenant des anions paramagnétiques (M = Fe, Cr) que dans le composé contenant un anion diamagnétique (M = Co), ce qui laisse à penser qu'elles sont dues au sous-réseau organique de BEDT-TTF. Afin de comprendre l'origine de ces anomalies, nous avons réalisé des mesures de calorimétrie différentielle (DSC). Celles-ci ont révélé des pics endothermiques aux mêmes températures, caractéristiques de transition du premier ordre indiquant que nous sommes en présence de transitions structurales.

Études structurales par diffraction des RX à basse température

Afin de caractériser ces transitions, nous avons entrepris des études structurales à basse température sur les trois composés. Les variations des paramètres de mailles en fonction de la température ont montré un dédoublement du paramètre *a* vers 245 K ainsi que des variations moins prononcées sur les autres paramètres. Cependant, nous n'avons observé aucun changement à plus basse température. Ceci ne veut pas dire qu'il n'y a pas de transition aux voisinages de 140 K mais tout simplement que les faibles intensités diffractées résultant de cette 2e transition n'ont pas été observées par le diffractomètre. Une étude à l'aide de films sur chambre classique donnera sans doute de meilleurs indications. A la suite de ces observations, nous avons résolu les structures cristallines des trois composés à température ambiante et à 215 K, c'est-à-dire en dessous de la première transition. Nous allons nous intéresser uniquement à la structure du sous-réseau de BEDT-TTF car, comme nous l'avons dit plus haut, les anomalies magnétiques sont dues uniquement à la partie organique. La structure de la couche organique à basse température (*figure 10b*) est formée à partir de 4 molécules de BEDT-TTF notées A, B, C et D, alors qu'à température ambiante, elle n'est formée qu'à partir de 2 molécules indé-

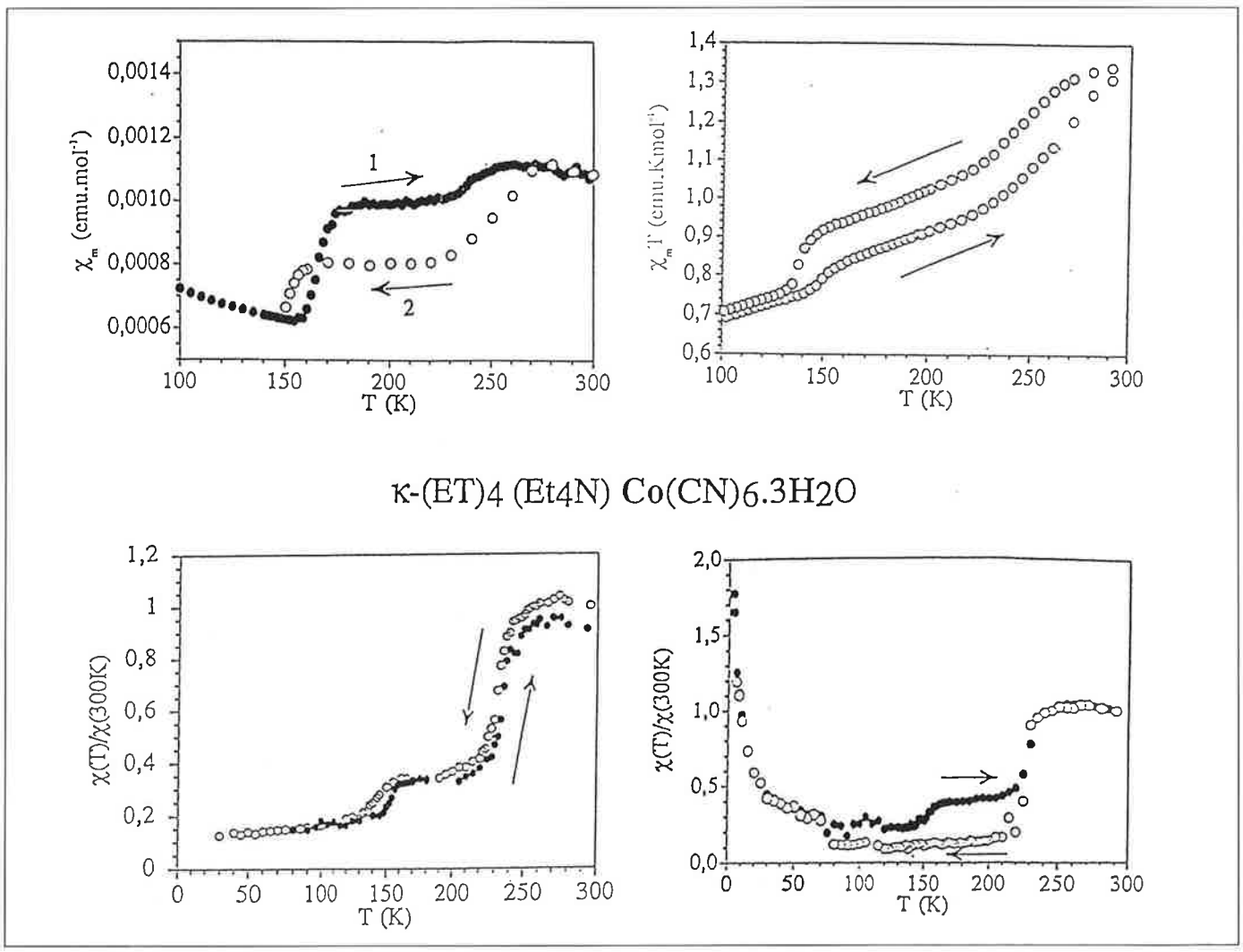


Figure 11 - Propriétés magnétiques de κ-(BEDT-TTF)$_4$(Et$_4$N)[M(CN)$_6$].3.H$_2$O.

pendantes notées A et B (*figure 10a*). L'analyse des distances intramoléculaires au sein des molécules organiques nous a permis d'évaluer le degré d'ionicité pour chacune d'elles. A température ambiante, les molécules A et B portent la même charge moyenne de + 0,5 par molécule. Cependant une distribution inhomogène des charges a été observée à 215 K. La molécule A est neutre, les molécules B et C portent des charges de + 0,5, alors que la molécule D porte une charge de + 1. Ces résultats structuraux ont été utilisés pour interpréter les anomalies magnétiques. A température ambiante, les molécules organiques portent la même charge + 0,5, ce qui revient à dire qu'il y a un spin S = 1/2 par dimère et donc la susceptibilité magnétique à cette température résulte de la contribution de 4 spins S = 1/2. Après la première transition, le dimère A est diamagnétique, et ne contribue donc pas à la susceptibilité magnétique. Si on considère un état singulet pour le dimère D, celui-ci ne contribuera pas non plus à la susceptibilité magnétique. Ainsi, il n'y aura que la contribution des 2 dimères B et C, expliquant la première transition. En l'absence de résultats structuraux à plus basse température, nous pensons que la 2e transition vers 140 K s'accompagne aussi d'une redistribution de charges où il n'y a plus que des molécules neutres et des molécules totalement oxydées conduisant à un état non magnétique de la partie organique [20, 21, 107, 141-143].

Matériaux à base de complexes de coordination

Une autre partie importante de notre activité concerne les complexes de coordination à ligands bis-dithiolates (*figure 2*) [20, 21, 145-147]. Ces complexes sont plans et possèdent des systèmes π étendus. Leurs associations avec des ions métallocinium a donné lieu à de nombreux complexes par transfert de charge à propriétés magnétiques intéressantes [148-156].

Complexes à ligands bis-(dimercapto-dithiole-2-oxo) ou dmio

Interactions ferromagnétiques dans $Ni(dmio)_2(Fe(Cp^*)_2).CH_3CN$

Ce composé dans lequel le ligand dmio = C_3OS_4 = (bis-4,5-dimercapto-3-dithiole-2-oxo) a été préparé par action du sel de tétraphénylphosphonium du complexe $Ni(dimio)_2^-$ sur le sel de tétrafluoroborate de décaméthylferricinium dans l'acétonitrile [146]. La structure cristalline représentée *figure 12* consiste en un empilement de chaînes mixtes de donneurs (D) et d'accepteurs (A). Cet empilement possède la séquence ...$D^+A^-D^+AD^+A^-$... dans les plans parallèles aux plans *ab* et *ac* et la séquence ...$A^-D^+D^+A^-D^+D^+A^-$... dans le plan *bc*. Les mesures magnétiques de ce composé sont représentées *figure 12b* sous forme d'une variation du produit $\chi_M.T$ *vs* T. Le produit $\chi_M.T$ est constant entre l'ambiante et 80 K puis augmente jusqu'à 2,9 K et décroît enfin en-dessous de cette température. Ce phénomène est caractéristique d'interactions ferromagnétiques auxquelles sont juxtaposées des interactions antiferromagnétiques. Les interactions ferromagnétiques résultent du recouvrement entre la densité de spin négative des cycles cyclopentadiényles et la densité de spin positive sur les atomes de soufre de l'anion. Les interactions antiferromagnétiques qui prédominent à très basse température résultent, quant à elles, d'interactions entre les atomes de soufre des anions [146].

Complexes à ligands bis-(maléonitrile-dithiolates) ou mnt

Polymorphisme dans le système $M(mnt)_2$ / $Fe(Cp^*)_2$

Plusieurs composés ont été préparés dans le but notamment d'initier des interactions magnétiques [145]. Dans ces

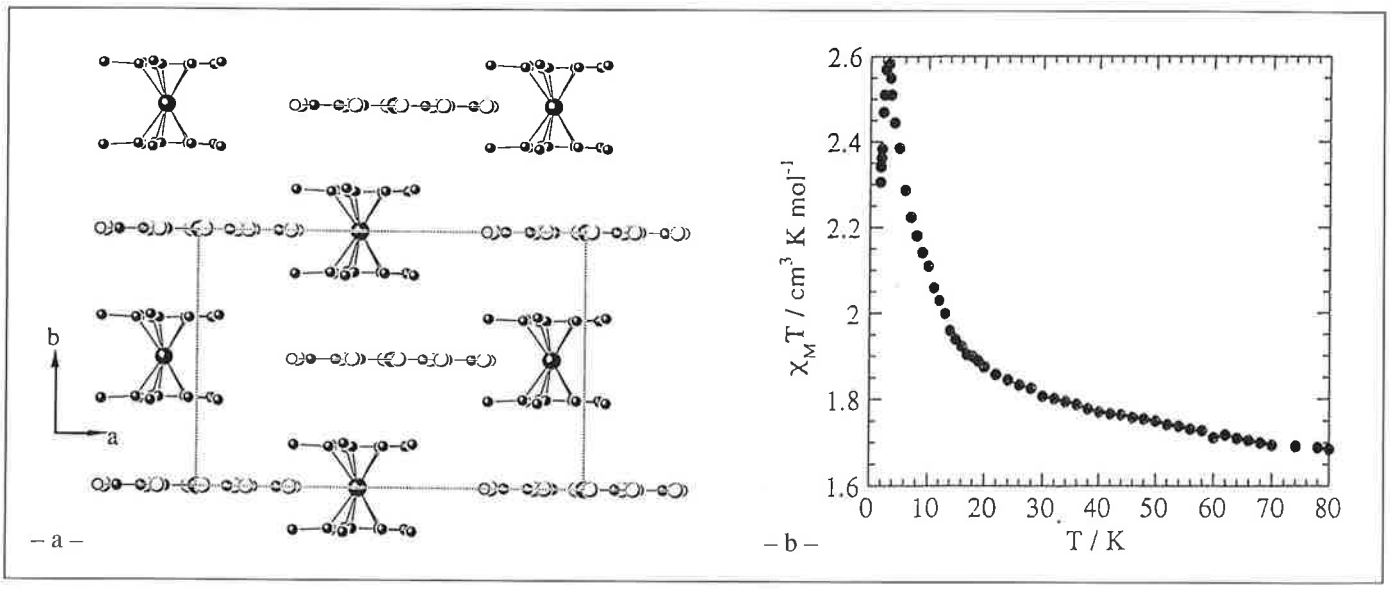


Figure 12 - $Fe(Cp^*)_2Ni(dmio)_2.CH_3CN$: a) projection de la structure dans le plan ab ; b) variation du produit $\chi_M.T$ en fonction de T dans la gamme 2-100 K.

matériaux de formule générale $[M(mnt)_2^{n-}][Fe(Cp^*)_2]_n$, plusieurs structures peuvent être stabilisées :

- les anions peuvent être des monomères où le métal est en coordinence 4 type « plan carré ». Dans le composé $[Cu(mnt)_2][Fe(Cp^*)_2]_2$ par exemple, la structure cristalline résulte de l'alternance de deux cations et d'un anion, selon la séquence ... $A^{2-}D^+D^+A^{2-}D^+$... Le comportement magnétique de ce composé suit une loi de Curie-Weiss avec des interactions antiferromagnétiques dominantes.

- les anions peuvent former également des dimères et, dans ce cas, les métaux sont en coordinence 5 type « pyramide à base carrée ». Dans le cas des composés $[M(mnt)_2][Fe(Cp^*)_2]$ avec M = Co(III) ou Fe(III) par exemple, deux phases ont été isolées : la phase α (*figure 13a*) où les unités $Fe(Cp^*)_2^+$ sont empilées de façon orthogonale selon une seule direction de l'espace. Dans cette configuration les orbitales e_{2g} des unités $Fe(Cp^*)_2^+$ sont orthogonales. Cependant, pour des raisons structurales, les interactions ferromagnétiques attendues n'ont pas eu lieu dans ce composé, les porteurs de spins étant très éloignés les uns des autres (la distance minimale Fe-Fe le long de la chaîne cationique est de 8,40 Å). La variation $\chi_M T = f(T)$ est représentée *figure 13b*. A température ambiante, la valeur du produit $\chi_M T$ est égale à 2,28 $cm^3.K.mol^{-1}$. Elle décroît avec la température jusqu'à 90 K puis atteint un plateau jusqu'à 4,2K correspondant à une valeur de $\chi_M.T$ de 1,82 $cm^3.K.mol^{-1}$. La diminution observée entre 300 et 90 K est due à des interactions antiferromagnétiques prononcées entre les deux ions de bas spin dans le dimère anionique $[Fe(mnt)_2]_2^{2-}$. Le plateau à T < 90 K correspond à deux cations $Fe(Cp^*)_2^+$ isolés et sans interaction.

Dans la phase β au contraire, un arrangement parallèle des cations $Fe(Cp^*)_2^+$est observé. La variation de $\chi_M T = f(T)$ suit une loi de Curie jusqu'à très basse température.

Synergie entre transition de spin et interactions antiferromagnétiques dans le complexe $Fe(mnt)_2$(p-rad)

Dans le but de synthétiser des matériaux à propriétés multiples, nous avons cherché à complexer une entité paramagnétique $Fe(mnt)_2^-$ avec un ligand de type radical nitronyle nitroxyde de spin S = 1/2. Le radical nitronyle nitroxyde (*figure 2*) peut se coordiner aux atomes métalliques soit par l'intermédiaire de l'atome d'azote du cycle pyridinium, soit par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène du groupement nitroxyde. Il peut également agir comme ligand chélatant en se coordinant simultanement par les deux sites dans le cas où l'atome d'azote du cycle pyridinium est en position ortho.

La structure du complexe $Fe(mnt)_2$(p-rad) [147] synthétisé dans ce contexte est représentée sur la *figure 14*. Le radical organique est lié à l'atome de fer par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène du groupement nitroxyde. Dans la structure moléculaire, le métal est en coordinence 5 type « pyramide à base carrée », l'atome d'oxygène du radical étant en position apicale. Dans la structure cristalline, les molécules forment des chaînes dans lesquelles les ligands *mnt* s'empilent face à face alors que les radicaux présentent un empilement côte à côte. Vu les grandes distances intermoléculaires, les molécules peuvent être considérées comme magnétiquement isolées *i.e.* toute interaction magnétique sera intramoléculaire.

La variation $\chi_{MT} = f(T)$ est représentée *figure 14b*. A température ambiante, $\chi_{M.T}$ est égale à 1,97 cm3.K.mol-1. Cette valeur correspond à celle attendue pour un spin S = 1/2 émanant du radical et un spin intermédiaire S = 3/2 pour l'ion Fe(III). $\chi_{M.T}$ reste constant jusqu'à la température de 75 K à partir de laquelle une chute brutale vers 0 est observée. Ce comportement est caractéristique d'interactions antiferroma-

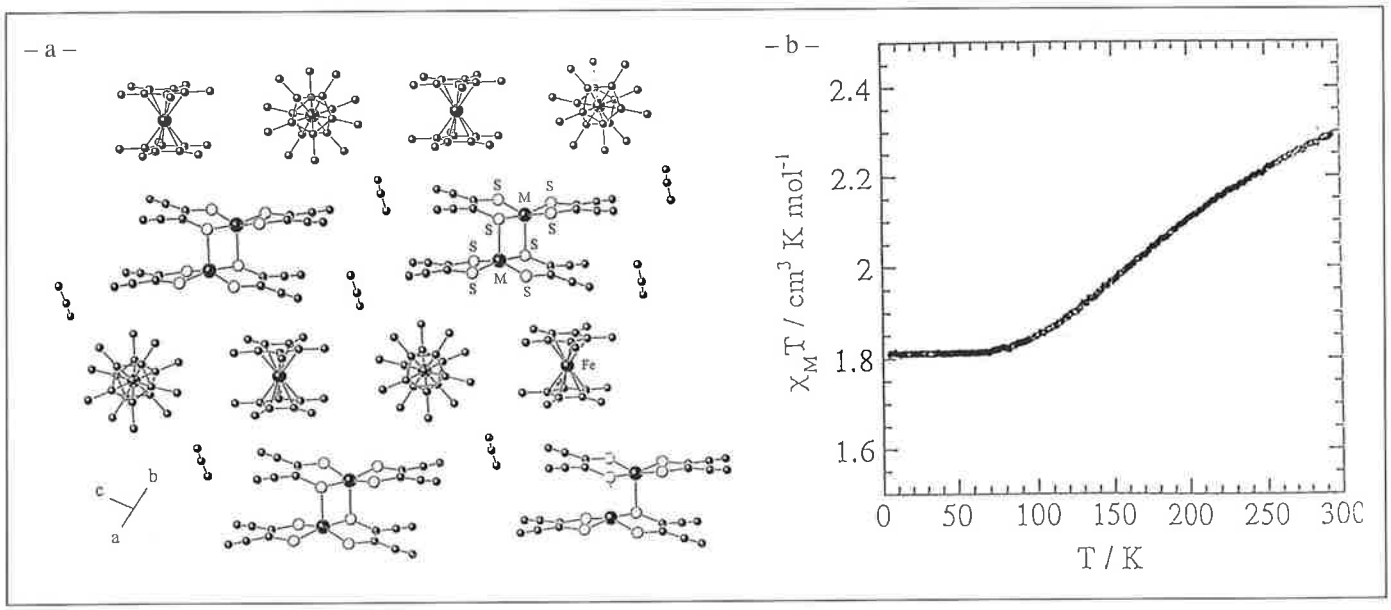


Figure 13 - α-[M(mnt)$_2$][Fe(Cp)$_2$] M=Fe(III), Co(III), a) Structure cristalline ; b) Variation du produit χ_M.T en fonction de T dans la gamme 2-100 K.*

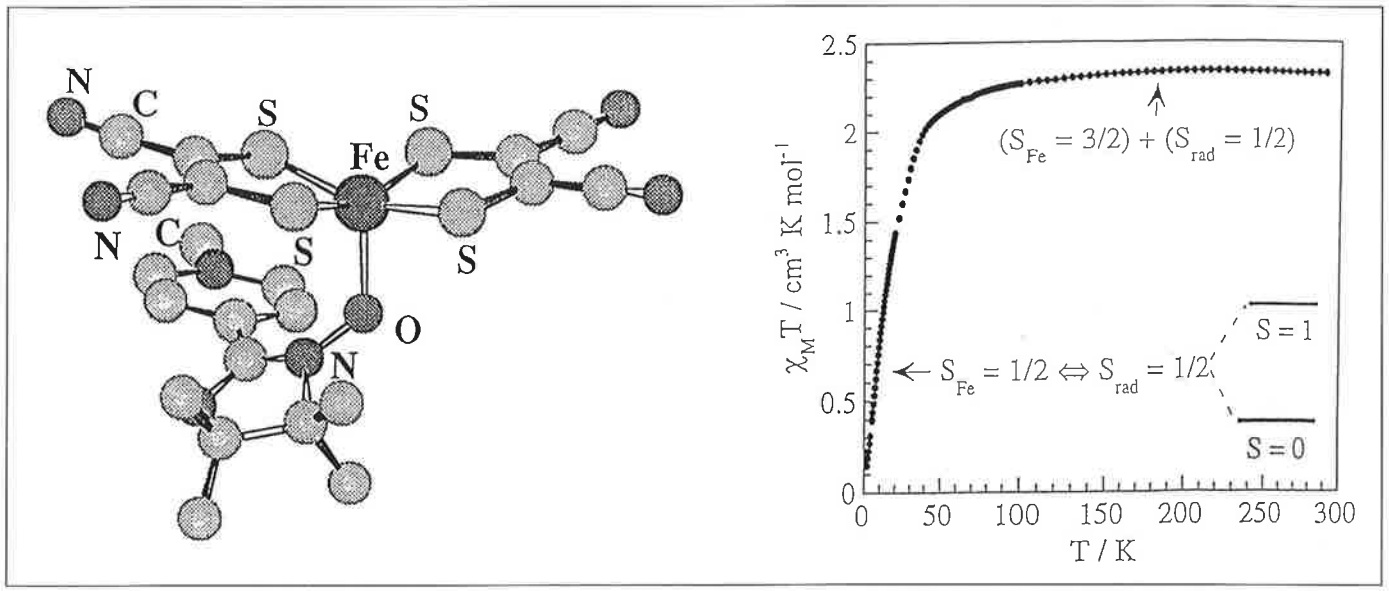


Figure 14 - *Fe(mnt)$_2$(p-rad) : a) structure moléculaire ; b) variation du produit $\chi_M T$ vs T.*

gnétiques entre deux spins de même valeur. La variation de $\chi_M = f(T)$ montre que l'état fondamental de ce complexe est le singulet, il s'en suit que ces interactions antiferromagnétiques ont eu lieu entre le spin 1/2 du radical et un spin équivalent S = 1/2 de l'ion Fe(III). Nous sommes donc bien en présence d'une transition de spin 3/2 - 1/2 [157] pour l'ion Fe(III) associée à des interactions antiferromagnétiques [147].

Conclusion

L'assemblage moléculaire par voie chimique ou électrochimique entre des précurseurs organiques de type TTF, nitronyle nitroxyde ou organométalliques de type métallocinium et des précurseurs inorganiques de type polyoxométallate, polycyanométallate et métal bis-dithiolate nous a permis d'accéder à des matériaux hybrides organominéraux possédant des agencements cristallins et des propriétés physiques variées.

L'utilisation de l'énorme potentialité offerte par les polyoxométallates dans la conception de matériaux moléculaires conducteurs et/ou magnétiques a été illustrée par (i) les phases $(TTF)_6(Et_4N)(HXM_{12}O_{40})$ dans lesquelles un transfert d'électrons entre le TTF et les anions phosphométallates a été mis en évidence ; (ii) les phases α-(BEDT-TTF)$_8$M'W$_{12}$O$_{40}$, M' = Fe(III), Co(II), Cu(II) associant des électrons itinérants du sous-réseau organique et des spins localisés du sous-réseau inorganique ; (iii) les phases (p-rad)$_2$Mo$_6$O$_{19}$ présentant des interactions ferromagnétiques ; (iv) les phases $(Fe(Cp^*)_2)_4XM_{12}O_{40}$ à structure 1-D et 3-D ou encore les phases $[Fe(Cp^*)_2]_3[Cr(OH)_6Mo_6O_{18}].20H_2O$ à structure 2-D.

L'importance de la relation structure cristalline-propriétés physiques est illustrée dans les phases κ-(BEDT-TTF)$_4$M(CN)$_6$, M = Fe(III), Cr(III), Co(III) où les anomalies magnétiques observées dans le sous-réseau organique ont été expliquées à partir des modifications structurales observées à basse température.

La grande richesse et l'exceptionnelle flexibilité des complexes de coordination ont, quant à elles, été illustrées par (i) le composé $(Fe(Cp^*)_2Ni(dmio)_2$ qui présente des interactions ferromagnétiques ; (ii) les phases $(Fe(Cp^*)_2)M(mnt)_2$ présentant des empilement moléculaires originaux ou encore (iii) le composé Fe(mnt)$_2$(p-rad) présentant une synergie entre transition de spin et interactions antiferromagnétiques.

Afin de mieux comprendre ces assemblages supramoléculaires, nous travaillons sur (i) l'exploration de nouveaux systèmes contenant des radicaux organiques du type nitronyle nitroxyde ou des radicaux métallocinium de petite taille et de spin élevé associés à des polyoxométallates paramagnétiques et aux anions organométalliques paramagnétiques $M(mnt)_2^{n-}$ et $M(dmio)_2^{n-}$; (ii) l'utilisation de polyoxométallates contenant plusieurs centres paramagnétiques ; (iii) l'utilisation de donneurs organiques fonctionnalisés pouvant induire des interactions et enfin (iv) la synthèse et l'étude de matériaux à base de nouveaux précurseurs moléculaires organiques/inorganiques dans lesquels l'entité inorganique et l'entité organique seront liées de manière covalente.

Remerciements

Je suis très reconnaissant à tous mes étudiants et collaborateurs dont les noms sont cités en références. Je remercie l'université de Rennes I, la région Bretagne-Pays-de-Loire, le CNRS et l'Union Européenne pour leur support financier.

Références

[1] H. Mc Coy, W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1911**, *33*, p. 273.
[2] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature (London)*, **1954**, *173*, p. 168.
[3] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,**1956**, *29*, p. 213.
[4] D.S. Acker, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, p. 6408.
[5] L.R Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, p. 3374.
[6] W.A. Little, *Phys. Rev.*, **1964**, *134A*, p. 1416.
[7] H.M. Mc Connell, *J. Chem. Phys..*, **1963**, *39*, p. 1910.
[8] F.,Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, p. 1453.

[9] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, p. 498.
[10] L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, *12*, p. 1125.
[11] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, *41*, L95.
[12] M. Mizuno, M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, p. 416.
[13] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, D.M. Watkins, J.M. Kommers, S.J. Boryschuk, A.V.S. Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, p. 3272.
[14] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and Theory*, R.N. Grimes, Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1992**.
[15] J.S. Miller, J. C. Calabresse, A.J. Epstein, W. Bigelow, J.H. Zhang, W.M. Reiff, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, p. 1026.
[16] Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.P Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, p. 25.
[17] J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science*, **1991**, *252*, p. 1415.
[18] O. Kahn, *Molecular Magnetism* ; Verlag-Chemie, New York, **1993**.
[19] O. Kahn, dans *Proceeding of the International Conference Molecule-based Magnet* (ICMM'96), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Itoh & Takui, Eds. **1997**.
[20] L. Ouahab, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, p. 1909.
[21] L. Ouahab, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *180*, p. 1497.
[22] K. Krogmann, H.D. Hausen, *Z. Naturforsch.*, **1968**, *B23*, p. 1111.
[23] K. Krogmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, *8*, p. 35.
[24] M. Williams, K.D. Keefer, D.M. Washecheck, N.P. Enright, N.P., *Inorg. Chem.*, **1976**, *10*, p. 2446.
[25] L. Bossard, M. Ribault, M. Brousseau, L. Valade, P. Cassoux, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II*, **1986**, *302*, p. 205.
[26] T. Mallah, S. Thiébaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, *262*, p. 1554.
[27] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature (London)*, **1995**, *378*, p. 701.
[28] J.A.K. Schlueter, J.M. Williams, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.E. Kelly, J.D. Dudek, *Mol.Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, *285*, p. 43.
[29] H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn. *Science*, **1993**, *261*, p. 447.
[30] H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, O. Kahn. *J. Am. Chem. Soc*, **1994**, *116*, p. 3866.
[31] J.B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, p. 79.
[32] D.O. Cowan, J.A. Fortkort, R.M. Metzger, in *Lower Dimensionnal Systems and Molecular Electronics*, R.M. Metzger, P. Day, G.C. Papavassillou, Ed., NATO-ASI series, Plenum Press, New York, **1991**, *B248*, p. 1.
[33] P. Delhaès , in *Lower Dimensionnal Systems and Molecular Electronics*, R.M. Metzger, P. Day, and G.C Papavassillou, Ed., NATO-ASI series, Plenum Press, New York, **1991**, *B248*, p. 43.
[34] H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, p. 346.
[35] I. Fujita, Y. Teki, T. Takui, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, p. 4047.
[36] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, T. Fulioka, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 1484.
[37] H. Iwamura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, *232*, p. 233.
[38] R. Chiarelli, M.A. Novak, A. Rassat, J.L. Tholence, *Nature*, **1993**, *363*, p. 147.
[39] P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *180*, p. 327.
[40] M. Tamura, Y. Yakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, *186*, p. 401.
[41] Y. Pei, O. Kahn, M.A. Aebersold, L. Ouahab, F. Le Berre, L. Pardi, J.L. Tholence, *Advanced Materials*, **1994**, *6*, p. 681.
[42] A. Lang, Y. Pei, L. Ouahab, O. Kahn, *Advanced Materials*, **1996**, *8*, p. 60.
[43] C. Michaut, L. Ouahab, P. Bergerat, O. Kahn, A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 3610.
[44] I.J. Lepage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 6412.
[45] H.M. Mc Connell, *Proc. A. Robert Welch Found. Conf. Chem. Res.*, **1967**, *11*, p. 164.
[46] J.B. Torrance, S. Oostra, A. Nazzal, *Synth. Metals,*, **1987**, *29*, p. 709.
[47] E. Dormann, M.J. Nowak, K.A. Williams, R.O. Angus, F Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, p. 2594.
[48] J.R. Elliott, in *Magnetism*, Eds. Rado and Suhl, Academic Press, New York, **1965**, *Vol IIA, 385.*
[49] A.J. Heeger, *Solid State Physics*, B, **1969**, *23*, p. 283.
[50] L. Ouahab, *Thèse de Doctorat d'État*, Université de Rennes 1, **1985**.
[51] P. Batail, L. Ouahab, J.B. Torrance, M.L. Pylmann, S.S.P. Parkin, *Solid State Commun.*, **1985**, *55-7*, p. 597.
[52] A. Aumuller, P. Erk, G. Klebe, S. Hunig, J.U. Shutz, H.P. Werener, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, p. 740.
[53] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Solid State Commun.*, **1987**, *64*, p. 45.
[54] M.Y. Ogawa, J. Martinsen, S.M. Palmer, J.L. Stanton, J. Tanaka, R.L. Greene, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 1115.
[55] M. Lequan, R.M. Lequan, C. Hauw, J. Gaultier, G. Maceno, P. Delhaès, *Synth. Metals*, **1987**, *19*, p. 409.
[56] T. Mori, P. Wang, K. Imaeda, T. Enoki, H. Inokuchi, F. Sakai, G. Saito, *Synth. Metals*, **1988**, *27*, A451.
[57] T. Mallah, C. Hollis, M. Kurmoo, P. Day, M. Allan, R.H. Friend, *J.C.S. Dalton Trans*, **1990**, p. 859.
[58] P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I.R. Marsden, R.H. Friend, F.L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gaultier, G. Bravic, L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, p. 10722.
[59] A.W. Graham, M. Kurmoo, P. Day, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1995**, p. 2061.
[60] A. Kobayashi, T, Udagawa, H. Tomita, T. Naito, H. Kobayashi, *Chemistry Letters*, **1993**, p. 2179.
[61] H. Kobayashi, H. Tomita, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 368.
[62] P. Souchay, *Ions Minéraux Condensés*, Masson, Paris, **1969**.
[63] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* ; Springer-Verlag, New York, **1983**.
[64] H.T. Jr. Evans, *Perspectives in Structural Chemistry*, **1971**, *4*, p. 1.
[65] M.T. Pope, A. Müler, Eds, *Polyoxometalates : from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity* ; Kluwer Acad. Pub., The Netherlands, **1994**.
[66] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, p. 34.
[67] J.P. Launay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**,*18*, p. 807.
[68] J.F. Keggin, *Proc. R. Soc. London, serie A*, **1934**, *144*, p. 75.
[69] I. Lindquist,T. Aronsson, *Ark. Kemi*, **1953**, *5*, p. 247.
[70] I. Lindquist, T. Aronsson, *Ark. Kemi*, **1954**, *57*, p. 49.
[71] J.S. Anderson, *Nature (London)*, **1937**, *140*, p. 850.
[72] H.T. Jr. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, p. 1291.
[73] R.G. Finke, M.W. Droege, P.J. Domaille, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, p. 3886.
[74] H.T. Jr. Evans, C.M. Tourné, G.F. Tourné, T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, p. 2699.
[75] T.J.R. Weakley, R.G. Finke, *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, p. 1235.
[76] C.J. Gomez Garcia, J.J. Borras-Almenar, E. Coronado, L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 4016.
[77] B. Dawson, *Acta crystallogr.*, **1953**, *6*, p. 113.
[78] L. Ouahab, *C.R. Acad. Sci. Paris, t.1, série II c*, **1998**, p. 369.
[79] L.C.W. Baker, J.S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.* , **1970**, *92*, p. 3794.
[80] S.N. Shaikh, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, p. 4613.
[81] A. Proust, M. Fournier, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *215*, p. 61.
[82] G.S. Chorghade, M.T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, p. 5134.
[83] J.B. Strong, R. Ostrander, A.L. Rheingold, E. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, p. 3601.
[84] R.A. Prados, M.T. Pope, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, p. 2547.
[85] J.P. Launay, M. Fournier, C. Sanchez, J. Livage, M.T. Pope, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1980**, *16*, p. 257.
[86] J.N. Barrows, M.T. Pope, dans *Electron Transfer in Biology and the Solid State* ; M.K., Johnson, R.B. King, D.M. Kurtz, C. Kutal, M.L. Norton, R.A. Scott, Eds, Advances in Chemistry Series *226*, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**.
[87] M. Che, M. Fournier, J.P. Launay, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71(4)*, p. 1954.
[88] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, p. 6817.
[89] L. Ouahab, M. Bencharif, D. Grandjean, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1988**, *Série II 307*, p. 749.

[90] L. Ouahab, S. Triki, D. Grandjean, M. Bencharif, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, in *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics*, R.M. Metzger, P. Day, G.C. Papavassillou, Eds, Plenum Press, NATO-ASI series, **1991**, *B248*, p. 185.
[91] L. Ouahab, dans référence 65.
[92] A. Mhanni, L. Ouahab, O. Peña, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1991**, *41-43*, p. 1703.
[93] L. Ouahab, M. Bencharif, A. Mhanni, D. Pelloquin, J.F. Halet, O. Peña, J. Padiou, D. Grandjean, C.,Garrigou-Lagrange, J. Amiell, P.Delhaès, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, p. 666.
[94] S. Triki, L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1989**, p. 1068.
[95] S. Triki, L. Ouahab, J.F. Halet, O. Peña, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, p. 1217.
[96] A. Davidson, K. Boubekeur, A. Pénicaud, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, p. 1373.
[97] C. Bellitto, D. Attanazio, M. Bonamico, V. Fares, P. Imperatori, S. Patrizio, *Mat. Res. Soc. Pro.*, **1990**, *173*, p. 143.
[98] D. Attanasio, C. Bellitto, M. Bonamico, V. Fares, P. Imperatori, *Gazzeta Chim. Ital.*, **1991**, *121*, p. 155.
[99] C. Bellitto, M. Bonamico, G. Staulo, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.* **1993**, *232*, p. 155.
[100] C.J. Gomez-Garcia, J.J. Borras-Almenar, E. Coronado, P. Delhaès, C. Garrigou-Lagrange, L.C.W. Baker, *Synth. Met.*, **1993**, *56*, p. 2023.
[101] S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, *Acta. Crystallogr.*, **1993**, *C49*, p. 132.
[102] C.J. Gómez-García, E. Coronado, S. Triki, L. Ouahab, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1993**, *55-57*, p. 1787.
[103] C.J. Gómez-García, E. Coronado, S. Triki, L. Ouahab, P. Delhaès, *Adv. Mater.*, **1993**, *4*, p. 283.
[104] S. Triki, L.Ouahab, D. Grandjean, J.M. Fabre, *Acta. Crystallogr.*, **1991**, *C47*, p. 645.
[105] S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, J. Amiell, C. Garrigou-Lagrange, P. Delahès, J.M. Fabre, *Synt. Met.*, **1991**, *41-43*, p. 2589.
[106] C.J. Gómez-García, L. Ouahab, C. Gimenez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Delhaès, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33-2*, p. 223.
[107] P. Le Maguerès, thèse de l'Université de Rennes 1, **1995**.
[108] C.J. Gómez-García, C. Gimenez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Maguerès, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau, P. Delhaès, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, p. 4139.
[109] V.M. Yartsev, L. Ouahab, *Phys. Stat. Sol.*, **1993**, *B 178*, K109.
[110] P. Le Maguerès, L. Ouahab, S. Golhen, O. Peña, C.J. Gomez-Garcia, P. Delhaès, *Inorg. Chem*, **1994**, *33*, p. 5180.
[111] S. Golhen, thèse de l'Université de Rennes 1, **1997**.
[112] S. Golhen, L. Ouahab, D. Grandjean, P. Molinié, *Inorg. Chem.*, **1998**, *7*, p. 1499.
[113] C. Rimbaud, thèse de l'Université de Rennes 1, **1997**.
[114] C. Rimbaud, L. Ouahab, J.P. Sutter, O. Kahn, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **1997**, *306*, p. 67.
[115] C.J. Gómez-García, E. Coronado, *Comment Inorg. Chem.*, **1995**, *17/5*, p. 255.
[116] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-saiz, C.J. Gomez-Garcia, *Magnetism : A Supramolecular Function*, O Kahn., Ed., Kluwer Academic Publisher, **1996**, p. 281.
[117] C.J. Gómez-García, E. Coronado, *J. Chem. Rev.*, **1998**, *98*, p. 273
[118] H. Yamochi, T. Komatsu, N. Matsukawa, G. Saito, T. Mori, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 11319.
[119] U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, H.A. Charlier Jr., J.E. Heindl, J.A.Yaconi, B.J. Love, M.W. Lathrop, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, J. Ren, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, p. 2586.
[120] X. Bu, A. Frost-Jensen, R. Allendoerfer, B. Lederle, M. Naughton, *J. Solid State Commun.*, **1991**, *79*, p. 1053.
[121] G.C. Papavassillou, D.J. Lagouvardos, V.C. Kakoussis, A. Terzis, A. Hountas, B. Hilti, C. Mayer, J.S. Zambounis, J. Pfeiffer, M.-H. Whangbo, J. Ren, D.B. Kang, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **1992**, *247*, p. 535.
[122] J. Larionova, J. Sanchiz, S. Golhen, L. Ouahab, O. Kahn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1998**, p. 953.
[123] J. Larionova, R. Clerac, J. Sanchiz, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 13088.
[124] J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, R. Clerac, *Inorg. Chem.*, **1999**, sous presse.
[125] J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, sous presse.
[126] S. Golhen, L. Ouahab, A. LeBeuze, M. Bouayed, P. Delhaès, Y. Kashimura, R. Kato, L. Binet, J.-M. Fabre, *J. Materials Chemistry*, **1999**, *2*, p. 387.
[127] M. Fettouhi, thèse de l'Université de Rennes 1, **1993**.
[128] L. Ouahab, J. Padiou, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, M. Bencharif, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1989**, p. 1038.
[129] L. Ouahab, M. Fettouhi, J.F. Halet, V.M.Yartsev, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaès, C. Sourisseau, *New J. Chem.*, **1993**, *17*, p. 399.
[130] C. Garrigou-Lagrange, L. Ouahab, D. Grandjean, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1990**, *35*, p. 9.
[131] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, J. Amiell, R. Canet P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1993**, *56*, p. 1893.
[132] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, L. Ducasse, J. Amiell, R. Canet. P. Delhaès, J. *Chem. Mat.*, **1995**, *7*, p. 461.
[133] G.A. Mousdis, L. Ducasse, M. Fettouhi, L. Ouahab, E. Dupart, C. Garrigou-Lagrange, J. Amiell, R. Canet, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1992**, *48*, p. 219.
[134] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, G. Mousdis, P. Delhaès, *Acta Crystallogr.*, **1992**, *C48*, p. 1920.
[135] L. Ducasse, G.A., Mousdis, M. Fettouhi, L. Ouahab, J. Amiell, P. Delhaès, *Synt. Met.*, **1993**, *56*, p. 1995.
[136] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, G. Mousdis, P. Delhaès, *Acta Crystallogr.*, **1992**, *C48*, p. 2141.
[137] R. Laversanne, J. Amiell, P. Delhaès, D. Chasseau, C. Hauw, *Solid State Commun.*, **1984**, *52*, p. 177.
[138] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, L. Toupet, L., *Acta Crystallogr.*, **1992**, *B48*, p. 275.
[139] M. Fettouhi, L. Ouahab, D. Grandjean, L. Toupet, L., *Acta Crystallogr.*, **1993**, *B49*, p. 685.
[140] S., Bouherour, L., Ouahab, O., Peña, J., Padiou, D., Grandjean, *Acta. Cryst.* , **1989**, *C45*, p. 371.
[141] P. Le Maguerès, L. Ouahab, N. Conan, C.J. Gomez-Garcia, P. Delhaès, J. Even, M. Bertault, *Solid State Commun.*, **1996**, *97/1*, p. 27.
[142] P. Le Maguerès, L. Ouahab, P. Briard, J. Even, M. Bertault, L. Toupet, J. Rámos, C.J. Gómez-García, P. Delhaès, T. Mallah, *Synt. Met.*, **1997**, *86*, p. 1859.
[143] P. Le Maguerès, L. Ouahab, P. Briard, J. Even, M. Bertault, L. Toupet, J. Rámos, C.J. Gómez-García, P. Delhaès, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, *305*, p. 479.
[144] L. Ouahab, S. Golhen, T. Le Hoerff, J. Guillevic, L. Tual, N. Hélou, J. Amiell, P. Delhaès, L. Binet, J. M. Fabre, *Synt. Met.*, **1999**, sous presse.
[145] M. Fettouhi, L. Ouahab, M. Hagiwara, E. Codjovi, O. Kahn, H. Constant-Machado, F. Varret, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, p. 4152.
[146] M. Fettouhi, L. Ouahab, E. Codjovi, O. Kahn, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, *273*, p. 29.
[147] J.P. Sutter, M. Fettouhi, C. Michaut, L. Li, L. Ouahab, O. Kahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 2113.
[148] J.S. Miller, A.J. Epstein, *Research Frontiers in Magnetochemistry*, Ed. C.H. O'Connor World Scientific, London, **1993**, p. 283.
[149] W.E. Broderick, B.M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 6334.
[150] S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, p. 6253.
[151] W.E. Broderick, J.A. Thompsoon, M.R. Godfrey, M. Sabat, M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 7656.
[152] W.E. Broderick, J.A. Thomson, E.P. Day, B.M. Hoffman, *Science*, **1990**, *249*, p. 401.
[153] D.M. Eichorn, D.C. Skee, W.E. Broderick, B.M. Hoffman, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, p. 491.
[154] R.T. Henriques, L. Alcacer, J.P. Pouget, D. Jérôme, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **1984**, *17*, p. 5197.
[155] V. Gama, M. Almeida, R.T. Henriques, I.C. Santos, A. Domingos, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, p. 4263.
[156] V. Gama, R.T. Heniques, G. Bonfait, M. Almeida, A. Meetsma, S.V. Smaalen, J.L. Boer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 1987.
[157] Pour une revue générale sur les transitions de spin, voir : P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, p. 2024 et références citées.

L'Institut des Matériaux Midi-Pyrénées (Im2p) ou l'interdisciplinarité nécessaire

La dernière partie du XXe siècle a vu l'apparition des technologies dites « avancées » ne pouvant plus se satisfaire des clivages disciplinaires traditionnels. La science des matériaux ne concerne plus uniquement la métallurgie, la chimie du solide ou la mécanique mais aussi l'électronique, le biomédical, la catalyse. L'Institut des Matériaux Midi-Pyrénées - Im2p, créé en 1991 à l'initiative du professeur Francis Dabosi (ENSC Toulouse), est né de ce constat et de la nécessité de rassembler localement les anciens et les nouveaux acteurs de la discipline. La région Midi-Pyrénées, vivier d'activités dans le domaine aéronautique et spatial, bénéficie en effet d'un potentiel important de laboratoires de recherche publics menant des actions très diversifiées de recherche et développement en science et génie des matériaux.

Im2p fédère actuellement 18 laboratoires de la région rattachés à plusieurs organismes : CNRS, université Paul Sabatier, INSA Toulouse, INP Toulouse, ENI Tarbes, École des Mines Albi-Carmaux et ONERA. La structure fédérative d'Im2p permet aux 500 chercheurs, ingénieurs et techniciens des laboratoires partenaires de travailler en synergie grâce à la mise en commun des connaissances, des compétences et des moyens techniques d'élaboration, de transformation et de caractérisation nécessaires à l'étude et au développement des matériaux actuels. Les thèmes développés par les laboratoires concernent tant l'élaboration et la mise en œuvre, que l'étude de l'architecture atomique et moléculaire, celle des propriétés et de la réactivité des surfaces ou celle des interfaces et interphases solide/solide dans des matériaux semiconducteurs, céramiques, minéraux, métalliques, polymères, moléculaires ou nanométriques.

Im2p, groupement d'organismes liés par convention, est une structure fédérative renouvelable et évolutive. Il s'est donné quatre missions prioritaires :

- Intensifier les collaborations pluridisciplinaires indispensables à la connaissance et au développement des matériaux et des procédés.
- Mettre à la disposition des laboratoires partenaires et des entreprises l'instrumentation la plus performante pour élaborer et étudier les matériaux.
- Mobiliser les moyens pour répondre aux besoins de formation interdisciplinaire.
- Promouvoir les collaborations scientifiques que suscite le transfert vers les entreprises.

Depuis sa création, Im2p a favorisé l'émergence de nouvelles actions pluridisciplinaires et encouragé leur développement, a soutenu l'acquisition de nouveaux moyens techniques par les laboratoires partenaires et a établi des relations privilégiées avec des entreprises régionales. Im2p dispose maintenant d'un potentiel de recherche inédit en science des matériaux pour développer des projets avec les laboratoires et les entreprises. Il est promoteur du premier réseau de recherche technologique en « matériaux avancés et procédés »

* Directeur : Jacques-Alain Petit, professeur, Laboratoire de génie de production, EA 1905, École Nationale d'Ingénieurs de Tarbes, 47, avenue d'Azereix, BP 1629, 65016 Tarbes Cedex.
Tél. : 05.62.44.27.16.
Fax. : 05.62.44.27.08.
E-mail : petit@enit.fr

* Directrice-adjointe : Lydie Valade, directeur de recherche, Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, UP 8241, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4.
Tél. : 05.61.33.31.38. Fax. :05.61.55.30.03.
E-mail : valade@lcc-toulouse.fr

Numéro spécial : Chimie et vie quotidienne

Dans le cadre de l'Année internationale de la chimie, le CNRS et la Société Française de Chimie ont publié, en novembre 1999, un numéro spécial commun *L'Actualité Chimique/Lettre des Sciences Chimiques*, sur le thème : chimie et vie quotidienne (santé, transport, environnement, communication, hygiène et soins, alimentation, textiles, revêtements, patrimoine, 50 ans de chimie).

Ce numéro en couleur de 156 pages est disponible au prix de 150 F., au service abonnements de la SFC. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61. E.mail : sfc@sfc.fr

Le projet de réforme de l'enseignement de la chimie dans les universités allemandes

Jacques Streith* *professeur*

Summary : ***A project for reforming the teaching of chemistry in the German universities***

During the last decades, the German chemical industry went worldwide on a large scale, both in terms of production plants and of R & D facilities. As a consequence, of the many PhD students who have been trained in German universities and in the Technische Hochschulen, only a small percentage is hired by the chemical companies which are located in Germany proper. Since every German chemistry student is supposed to obtain a PhD - the only qualifying professional diploma so far - something had to be undertaken in order to adapt the German academic chemistry curriculum to the globalisation of the economy and to the chemistry curricula which are in use in the English speaking world. A committee of several experts from industry and from academia came up with a novel and more diversified chemical education scheme. Instead of the only PhD-curriculum, they proposed that two additional professional curricula be taught, both of the MSc type. One of these MSc's would comprise some speciality courses which are not connected to the physical sciences, each university offering a small number of these courses. Furthermore the notation should be of the Eurocats type.

Mots clés : ***Mondialisation de l'industrie chimique, universités allemandes, réforme de l'enseignement de la chimie, introduction des MSc anglo-saxons, notation Eurocats.***

Key-words : *Globalisation of the chemical industry, German universities, reorganisation of the chemistry curricula, introduction of MSc type curricula, Eurocats notation.*

Un constat sévère

La mondialisation de l'économie et, en particulier, les changements structurels auxquels on assiste au sein de l'industrie chimique allemande depuis dix ans, ont conduit des représentants qualifiés des sociétés chimiques et des organismes professionnels de l'industrie chimique allemande à proposer des modifications des cursus universitaires dans les facultés de chimie. Ces responsables constatent en effet que les cursus actuels ne sont pas suffisamment en phase avec les exigences qui se sont fait jour dans le sillage de la mondialisation de l'économie de marché, d'une part, et ne correspondent pas aux cursus - BSc et MSc - en usage dans les pays anglo-saxons, d'autre part. Ils constatent par ailleurs, et ce depuis le début des années 90, une importante diminution du nombre des étudiants en chimie dans toutes les universités allemandes. Ils constatent enfin une diminution notable, depuis 1975, du nombre des étudiants étrangers inscrits dans les universités allemandes, en particulier des Japonais et des Chinois qui s'orientent à présent en grand nombre vers les universités anglo-saxonnes. Cette dernière observation revient à dire que les universités allemandes ont perdu leur légendaire pouvoir d'attraction qu'elles avaient exercé pendant plus d'un siècle sur les étudiants du monde entier, plus particulièrement dans le domaine des sciences chimiques.

La formation d'un chimiste dans les universités allemandes comporte - jusqu'à ce jour de façon quasi obligatoire - la préparation d'une thèse de doctorat (Dr. rer. nat.) qui atteste de sa capacité à conduire une recherche scientifique indépendante dès qu'il sera en poste dans l'industrie chimique ou dans le cadre d'une carrière universitaire. Au sein du système universitaire allemand, la thèse de doctorat, du moins dans les sciences chimiques, constitue le seul diplôme professionnel qui soit reconnu en tant que tel. Les grades de docteur sont octroyés par les « Universitäten », les « Technische Hochschulen » (TH), et les « Technische Universitäten » (TU), mais pas par les « Fachhochschulen » (FH) qui ne sont pas habilitées à les délivrer. Depuis le début des années 90, le nombre de doctorats en chimie délivrés par les universités a augmenté et oscille entre 2 000 et 2 500. Par voie de conséquence, les titulaires d'une thèse de doctorat embauchés dans la recherche industrielle ne constituent plus qu'une petite minorité, la majorité d'entre eux ne réussissant plus à trouver un emploi en adéquation avec leur niveau de formation.

Les nouveaux cursus proposés

Et pourtant la chimie est une discipline transversale, c'est-à-dire une discipline incontournable dans quasiment

* Université de Haute-Alsace, ENSCMu, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
Tél. : 03.89.33.68.71.
Fax : 03.89.33.68.75.
E-mail : J.Streith@univ-mulhouse.fr

tous les domaines de la vie économique moderne. D'où l'impérieuse nécessité de former un nombre suffisant de chimistes, mais pas nécessairement jusqu'au grade de docteur. Une réforme des études supérieures de chimie semblait dès lors indispensable aux yeux d'observateurs avertis. Un projet de réforme fut initié en 1995 par un groupe de représentants des universités et de l'industrie, à l'initiative du professeur G. Märkl [1]. Les réflexions de ce groupe ont été consignées dans un mémorandum intitulé « *Würzburger Modell* » [2], élaboré en 1996 à l'université de Wurtzbourg. Le mémorandum a depuis lors été soumis à réflexion et approfondi par une commission *ad hoc* instituée par la « Gesellschaft Deutscher Chemiker » (GDCh), puis soumis à discussion à des représentants de toutes les parties prenantes, y compris à un panel de jeunes chimistes [3]. Reprenant les propositions de la commission, la GDCh a publié en 1998 un ensemble de recommandations relatives à un enseignement plus modulaire de la chimie et qui se scinderait en deux périodes [4] :

- un tronc commun, appelé « **Basisstudium Chemie** » durant les **6 premiers semestres** d'études ;
- une seconde période d'études d'une durée de **4 semestres selon trois orientations bien distinctes**, dont deux n'aboutiraient plus à l'obtention obligatoire d'un doctorat.

Remarquons toutefois que si le fascicule de la GDCh propose de façon très détaillée le cursus du tronc commun « Basisstudium », il ne donne pas d'indications sur le contenu des trois orientations de la seconde période d'études (semestres 7 à 10) [4]. La commission, qui opère en amont par rapport à la GDCh, va néanmoins plus loin dans ses recommandations. Parallèlement aux études de chimie longues qui, dans l'état actuel des choses, voient plus de 90 % des étudiants allemands obtenir une thèse de doctorat (voir plus haut), la commission donne quelques précisions sur le contenu des cursus des deux orientations non doctorantes qui doivent conduire à l'obtention de diplômes du type anglo-saxon MSc (master of sciences) [2]. Par ailleurs, elle estime que la durée d'une thèse de doctorat ne doit pas excéder 6 semestres.

On aboutit de la sorte au schéma 3 + 2 pour l'obtention d'un des deux MSc et au schéma 3 + 2 + 3 pour l'obtention du doctorat, les deux MSc proposés devant être reconnus comme des diplômes professionnels. Ce dernier aspect de la réforme constituerait assurément une nouveauté dans le paysage universitaire allemand. Par contre, la commission ne recommande pas que le BSc soit reconnu en tant que diplôme professionnel. Elle préconise par ailleurs le maintien du «Vordiplom » (qu'on peut assimiler à l'examen de fin de premier cycle d'une propédeutique française de type Deug) au terme des quatre premiers semestres d'études, cet examen intermédiaire ayant valeur de sélection et surtout d'orientation vers une des trois options citées plus haut.

Le « Basisstudium Chemie »

Sachant que le semestre d'hiver comporte 12 à 13 semaines et le semestre d'été 14 à 15 semaines d'études, l'emploi du temps préconisé par la GDCh est de l'ordre de 30 heures par semaine. Comparé à l'actuel emploi du temps en usage dans les universités allemandes, une semaine de 30 heures peut paraître chargée. La répartition entre heures de cours, de travaux dirigés, de séminaires et de travaux pratiques varie suivant les disciplines ; c'est ainsi que les travaux pratiques auront plus d'importance en chimie organique qu'en chimie théorique.

Selon les indications de la GDCh, l'évaluation des performances des étudiants devrait se faire à l'avenir suivant le système des « credit-points » qui correspondent aux normes européennes « Eurocats » (**Euro**pean **C**redit **A**ccumulation and **T**ransfer **S**ystem) [4]. L'introduction du système de notation Eurocats permettrait aux étudiants de faire leurs études dans plusieurs universités européennes en sus de l'université d'origine et sans perte de temps. L'accumulation de « credit-points » conduirait à l'obtention du «Vordiplom » ou du « BSc » et, par conséquent, à l'admission en deuxième cycle en vue de la préparation d'un diplôme de chimiste ou d'un MSc. En première approximation, les credit-points seraient proportionnels au nombre d'heures d'enseignement des diverses disciplines. Nous indiquons ci-après les credit-points tels qu'ils sont proposés à titre indicatif par la GDCh pour les diverses disciplines, la somme étant de l'ordre de 180 :

Chimie analytique	15
Chimie inorganique	40
Biochimie	12
Chimie macromoléculaire	12
Chimie organique	40
Chimie physique	40
Génie chimique	13
Chimie théorique	10

La chimie analytique, la chimie organique, la chimie inorganique et la chimie physique constitueraient des disciplines obligatoires, des choix limités étant possibles au sein des disciplines suivantes : biochimie, chimie macromoléculaire, chimie théorique et génie chimique. A noter toutefois que le génie chimique est une matière obligatoire dans les TH et les TU.

La filière « Promotionsstudiengang » en vue d'acquérir le grade de docteur en chimie (Dr. rer. nat., Dipl. Chem. Univ.)

Dans cette filière, l'orientation des étudiants vers la recherche scientifique doit être perceptible dès les 7e et 8e semestres durant lesquels les enseignements seront dispensés selon un mode approfondi. Ces enseignements devront être en prise directe avec les thèmes de recherche qui seront proposés aux étudiants durant les 9e et 10e semestres dans le cadre du travail de diplôme et de la thèse de doctorat (en règle générale, le thème de la thèse constitue la continuation du travail de diplôme).

Durant les semestres 7 et 8 - et dans l'hypothèse d'un travail de recherche choisi au sein de la chimie organique -, des cours et des séminaires spécialisés seront dispensés dans les matières suivantes :

- chimie organique ;
- chimie inorganique (*e.g.* en chimie de coordination, en chimie organométallique, en chimie sous hautes pressions, en catalyse au moyen de métaux de transition) ;
- biochimie, biotechnologie ;
- biologie ;
- chimie physique et chimie théorique (*e.g.* en électrochimie, en mécanique quantique, en modélisation moléculaire).

Toujours dans le cadre d'un thème de recherche en chimie organique, des travaux pratiques spécialisés seront proposés aux étudiants dans les domaines suivants :

- synthèses par des méthodes d'activation autres que thermiques (*e.g.* par photochimie, par électrochimie, par chimie organo-métallique) ;
- méthodes de synthèse organique à petite, voire à très petite échelle ;
- méthodes de séparations (e.g. par CLHP, par CPV, par CCM, par électrophorèse) ;
- aspects expérimentaux et théoriques en spectroscopie et dans le domaine de la simulation de spectres ;
- chimie combinatoire ;
- chimie bio-organique et biotechnologie ;
- biochimie, chimie enzymatique, synthèse organique par catalyse enzymatique ;
- chimie pharmaceutique.

Les enseignements spécialisés cités ci-dessus serviront à bien mettre en évidence les connexions interdisciplinaires qui apparaissent dans le cadre de tout sujet de recherche qui se veut d'actualité. On admettra qu'au terme du 8e semestre, les bases pour démarrer un travail de diplôme (et donc de thèse) sont acquises. Le travail de diplôme doit être réalisable en 9 mois durant la cinquième année d'études.

Après le 10e et dernier semestre, l'étudiant doit se poser la question quant à son devenir professionnel et, en particulier, s'il possède réellement les talents requis pour entreprendre une thèse de doctorat, c'est-à-dire la compétence d'un bon expérimentateur, la créativité scientifique et l'endurance proverbiale d'un chercheur. Ici, interviennent les conseillers en orientation dont le rôle doit être souligné. La préparation d'une thèse de doctorat est indispensable pour pouvoir entreprendre une carrière comme chercheur dans l'industrie ou dans des organismes de recherche extra-universitaire. Une thèse de doctorat de haut niveau couplée quelques années plus tard à la présentation d'un mémoire d'habilitation de niveau international, constitue la *conditio sine qua non* pour tout candidat à une carrière de professeur d'université.

La filière professionnalisée « Diplomstudiengang Chemie » en vue de devenir chimiste diplômé (Dipl. Chem. Univ.)

Dans le cadre de cette seconde filière, les quatre semestres qui suivent le « Basisstudium » comportent des enseignements à finalité professionnelle et donc très appliquée ; ils conduisent à la formation d'un « Diplomchemiker ». Les semestres 7 et 8 constituent un élargissement des connaissances chimiques acquises durant le « Basisstudium » au travers d'un enseignement spécialisé dans des domaines relevant de la chimie ou de disciplines proches de la chimie - y compris dans les secteurs R & D - qui n'avaient pas encore été abordés. Les matières enseignées durant les 4 semestres - y compris le travail de diplôme - devront faciliter l'insertion professionnelle du futur « Diplomchemiker » et varieront d'une université à l'autre selon les compétences des enseignants.

Voici quelques exemples de disciplines de spécialisation :

- agrochimie,
- chimie pour la construction,
- informatique chimique/modélisation moléculaire,
- électrochimie,
- traitement des minerais/flottation,
- géochimie,
- métrologie,
- radiochimie,
- spectroscopie/instrumentation analytique,
- toxicologie/écotoxicologie,
- chimie de l'environnement,
- techniques de l'environnement et de l'élimination des déchets,
- technologie du génie chimique,
- chimie de l'eau.

Ces thèmes possèdent un caractère très appliqué et souvent interdisciplinaire. C'est ainsi que la chimie pour la construction nécessite de faire appel à la chimie inorganique et organique, aux sciences des matériaux, à la minéralogie, à la chimie des polymères, à la chimie physique, à l'analyse de traces, aux statistiques, aux mathématiques et à la physique.

Les universités n'étant pas en mesure d'offrir une très grande palette d'enseignements spécialisés, la plupart des étudiants - après avoir complété leur « Basisstudium » - se verront dans l'obligation de changer de ville pour trouver chaussure à leur pied. Ce type d'enseignement favorisera donc une plus grande mobilité des étudiants, ce qui est éminemment souhaitable et constituait d'ailleurs la règle jusqu'avant la Seconde Guerre mondiale. Chaque université aura intérêt à mettre sur pied un ensemble d'enseignements spécialisés qui lui soit propre lui permettant de la sorte de se singulariser et d'affirmer sa spécificité.

Notons que le « Diplomstudiengang Chemie » n'est pas conçu pour devenir une filière à sens unique, des passerelles vers la préparation d'une thèse de doctorat pouvant être aménagées en cas de besoin. Ici, les conseillers d'orientation auront un rôle essentiel à jouer auprès des étudiants. Inversement, les auteurs du projet de réforme estiment que la filière « Promotionsstudiengang » (*vide supra*) doit aussi permettre au titulaire du « Dipl. Chem. » d'entrer directement dans la vie active s'il décide de ne pas poursuivre ses études jusqu'à la thèse de doctorat. Dans l'esprit de la réforme, cette possibilité suppose sans doute quelques enseignements complémentaires et, à nouveau, l'intervention essentielle des conseillers d'orientation.

La filière professionnalisée combinant « Basisstudium » et une formation additionnelle sans lien avec les sciences chimiques

A titre d'exemple : « Diplomwirtschaftschemiker » en vue de devenir chimiste diplômé en sciences économiques

Cette troisième filière d'enseignement, si elle est acceptée, constituera le plus grand chambardement des cursus des facultés de chimie en Allemagne. Les futurs diplômés de cette filière sont appelés à assumer des responsabilités au sein de la société moderne qui présupposent de solides connaissances en chimie, en sus de compétences autres que chimiques et qui, jusqu'à présent, ne relevaient pas du cursus classique d'un étudiant de chimie. L'originalité de ce nouveau cursus réside dans l'offre de disciplines qu'il convient d'étudier pendant les quatre semestres qui sui-

vent le « Basisstudium ». Ces disciplines non chimiques devront être définies en détail en collaboration avec les experts du monde économique, des administrations publiques et des autorités politiques.

Les disciplines additionnelles enseignées au cours des semestres 7 à 10 ne relèveraient plus des sciences « dures » et comporteraient les matières suivantes (liste non exhaustive) :

- droit du travail,
- économie d'entreprise,
- marketing,
- « operations research »,
- management de l'environnement,
- conseil aux entreprises,
- droit administratif,
- législation de l'environnement,
- sciences économiques,
- journalisme économique.

Les perspectives de la réforme

Les premiers projets en vue d'une réforme de l'enseignement de la chimie ont été conçus à partir de 1995-1996, à une époque où plusieurs milliers de docteurs en chimie éprouvaient de grandes difficultés à trouver un premier emploi en Allemagne. Cette situation prendra fin dans très peu de temps, c'est-à-dire au moment même où la réforme proposée devrait entrer en vigueur. En effet, le nombre d'étudiants en chimie a fortement diminué depuis le début des années 90, si bien que le nombre des titulaires d'un doctorat qui arriveront sur le marché du travail diminuera de moitié dès 2001 [3]. Par voie de conséquence, les laboratoires de recherche universitaires ne seront plus en mesure de satisfaire toutes les offres. Dès lors, les laboratoires de recherche - tant dans les universités que dans les industries chimiques et pharmaceutiques - recruteront un nombre croissant de docteurs en chimie à l'étranger. On assistera donc à une internationalisation de la recherche, à l'image de ce qu'on observe déjà en Suisse et ce depuis fort longtemps. C'est là une incidence un peu inattendue de l'évolution des effectifs estudiantins en Allemagne Fédérale et de la mondialisation, à la fois de l'économie de marché et du monde universitaire, qu'il convient d'aborder avec élan et optimisme, l'aspect multiculturel étant source de progrès et d'enrichissement réciproque. Les responsables de la réforme (*vide supra*) espèrent que la diminution du nombre de docteurs en chimie - diminution qui est inéluctable - n'affectera pas la réorganisation de l'enseignement de la chimie qu'ils préconisent.

Références

[1] *Nach. Chem. Tech. Lab.*, **1995**, *43*, p. 123.

[2] *Nach. Chem. Tech. Lab.*, **1996**, *44*, p. 859.

[3] Gesellschaft Deutscher Chemiker, *Quo Vadis Chemie*, Frankfurt am Main, novembre **1998**.

[4] Gesellschaft Deutscher Chemiker, *Empfehlungen der Studien-reformkommission zum Basisstudium Chemie*, Frankfurt am Main, mars **1998**.

L'usine de Saint-Auban d'Elf Atochem

Josette Fournier*

L'implantation

Dans les Alpes de Haute-Provence, on parle de « l'usine », sans autre spécification. A mi-chemin de la neige des Alpes et des plages de la Côte d'Azur, entre Manosque et Sisteron, balayée par les vents de la Durance, l'usine de Saint-Auban (commune de Château-Arnoux) emploie 900 personnes dont 67 femmes, soit près de 20 % des salariés des industries du département, auxquels il faut ajouter les personnels des entreprises sous-traitantes. Elle engendre près de 10 % de la masse salariale du département et a versé 51 millions de francs d'impôts et taxes en 1998. 380 personnes travaillent en poste en 3 x 8, 230 sont employées aux travaux de maintenance. Le site accueille chaque année 12 à 15 jeunes gens en contrat de formation par alternance pour un ou deux ans et 50 à 80 étudiants stagiaires. Un peu plus de 5 % de la masse salariale ont été consacrés en 1998 à la formation professionnelle continue, soit environ 68 000 heures.

C'est en 1915 que la Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de la Camargue a construit à Saint-Auban le premier atelier de chlore, en trois mois. Après la première utilisation du chlore près de Langemarck contre les lignes françaises, par l'armée allemande le 22 avril 1915, selon le choix et après les essais de Fritz Haber, les autorités militaires se dotèrent de structures chargées d'organiser une riposte chimique française dont la promptitude allait étonner ses adversaires. Le 18 juin 1915, le ministère de la Guerre décidait la création d'une direction du Matériel chimique de guerre (DMCG) sous les ordres du directeur des Mines au ministère des Travaux publics. L'un de ses trois départements (section technique et industrielle) était chargé « d'étudier les conditions d'extension et de création des industries nécessaires ». Comme le souligne Olivier Lepick (*La grande guerre chimique 1914-1918*, PUF, 1998, p. 118), La France ne disposait d'aucun site industriel de production de chlore liquide digne de ce nom sur son territoire. Dès août 1915, un premier programme industriel fut adopté. Il planifiait la construction de six sites de production de chlore liquide dans le sud de la France pour une capacité totale de 30 t par jour... Les plus importants centres de production étaient ceux de Pont-de-Claix près de Grenoble (chlore liquide), Saint-Auban dans le sud des Alpes (Produits chimiques d'Alais et de Camargue), Pomblières en Savoie (électrochimie) ». Loin du front et des villes, disposant de l'eau et de l'électricité des Alpes, du sel marin de la Méditerranée et du mistral pour purifier l'atmosphère, le site de Saint-Auban était tout indiqué pour produire du chlore.

En 1919, l'usine est reconvertie : le chlore est utilisé pour produire l'acide monochloracétique, intermédiaire dans la synthèse de l'indigo.

En 1924, l'hydrogène co-produit est utilisé pour fabriquer de l'ammoniac, et l'usine produit de la soude pour traiter la bauxite des Alpes.

Après la Seconde Guerre mondiale, Saint-Auban développe des ateliers de synthèse et de polymérisation du chlorure de vinyle. En 1954, un premier four à carbure sert à produire l'acétylène, suivi par un second four en 1963. En 1970, l'éthylène pétrochimique avait supplanté l'acétylène, c'est la naissance de l'atelier Chloé (chlore-éthylène). 1984 voit la modernisation de l'atelier de production d'acide monochloracétique (AMCA). En 1986, on produit le trichloréthane 111. 1988 voit construire un nouvel atelier de PVC. En 1989, l'usine est agréée pour brûler les *p*-chlorobiphényles (PCB). En 1997, un deuxième atelier de traitement des résidus chlorés porte sa capacité à 45 000 t par an. En 1992, l'usine est équipée d'une station biologique de traitement des effluents qui traite aussi les eaux de la commune. Aujourd'hui, sept ateliers sont organisés en cinq services : électrolyse, Chloé, produits chlorés organiques, PVC et services généraux. Depuis 1964, l'usine est équipée d'un Laboratoire d'application plastique qui contrôle les produits PVC et apporte une assistance technique à ses clients et à d'autres sites Elf Atochem pour les applications à base d'enduction.

De 1962 à 1971, l'usine appartient à la Société Produits Chimiques Pechiney Saint-Gobain. De 1972 à 1974, elle appartient à la Société Rhône-Progil, puis de 1975 à 1980 à Rhône-Poulenc Industries (pétrochimie), puis de 1981 à 1983 à Chloé-Chimie. La restructuration de la chimie française, intervenue en 1983, fait de Saint-Auban la propriété d'Atochem et, depuis le premier janvier 1992, d'Elf Atochem. Saint-Auban constitue le principal débouché du sel de Camargue, bien que des offres plus avantageuses parviennent de Tunisie et même d'Australie, et bien que le prix du transport augmente considérablement son coût à la production.

L'activité

L'usine consomme 860 millions de kWh par an, trois fois la consommation annuelle des habitants du département, 25 000 m^3 d'eau par jour, 300 000 t de sel par an qui circulent par le rail, l'acide acétique est acheminé par la route, 70 000 t par an d'éthylène arrivent par pipe-line enterré de Lavéra et Feyzin. Elle livre 40 000 t par an d'acide monochloracétique destiné à la fabrication de produits phytosanitaires, pharmaceutiques et d'hygiène, 35 000 t de trichloréthylène pour le dégraissage

* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine. Tél./Fax : 02.41.48.34.17.

de pièces industrielles, 55 000 t de trichloréthane 111 en vue de la fabrication d'hydrocarbures chlorofluorés (HFA), 130 000 t par an de polymères à base de PVC (homopolymères en poudre, copolymères chlorure et acétate de vinyle, et microsuspensions) destinés à la fabrication d'emballages hospitaliers et alimentaires, disques, revêtements de sols et de murs, et canalisations ; 400 000 t de lessive de soude sont utilisées par les industries des détergents, du papier et de l'aluminium, et avec l'acide chlorhydrique servent sur place à la fabrication d'eau de Javel. La moitié des produits sont acheminés par des transporteurs locaux, le reste part par la SNCF. La réserve de sel représente une dizaine de jours de fonctionnement, les stocks de PVC une quinzaine de jours.

L'interdépendance des ateliers et le recyclage des produits intermédiaires caractérisent la production de Saint-Auban. La saumure purifiée est traitée dans une salle d'électrolyse de 141 cellules en série, alimentées en courant continu (4,5 V, 122 000 A), qui produisent, sous dépression, 530 t par jour de chlore (et engendrent un champ magnétique important). Les anodes en fil de titane traité sont louées à un fabricant italien. Les cathodes sont encore à lit de mercure. Cette technologie constitue un des points de la fabrication qui devrait être modernisée, ce qui ne peut se faire sans interrompre toute la production et sans dépense ; aujourd'hui un plancher récupérateur de mercure satisfait aux exigences environnementales. On en retire la soude et l'eau de Javel, de l'hydrogène utilisé à purifier l'acide monochloracétique et brûlé en chaufferie, et le chlore. Le chlore et l'acide acétique fournissent l'acide monochloracétique avec un catalyseur à base de palladium en réacteur de 8 m^3, et, avec la soude, son sel de sodium (ateliers AMCA et MCS). Pour maintenir l'acide liquide, à température supérieure à 70 °C, les tuyaux doivent être chauffés, c'est un savoir-faire propre à l'usine de Saint-Auban. Avec l'éthylène, dans l'atelier Chloé, très compact, le chlore conduit au chlorure de vinyle monomère par une réaction exothermique à 400 °C. Ce gaz, explosif et cancérogène, qui a pu être utilisé autrefois comme anesthésique, est rapidement transformé (atelier PVC). De l'atelier Chloé sortent aussi le trichloréthane 111 et le tétrachloréthane (T4) qui, dans l'atelier TRI, est utilisé pour produire le trichloréthylène. Les résidus chlorés sont traités dans l'unité de retraitement des déchets (VRC). Cette unité performante traite également, avec bénéfices, des résidus pour des clients, comme EDF. Le chlorure d'hydrogène produit dans les ateliers AMCA, Chloé, TRI et VRC est distillé et comprimé pour être livré anhydre aux industries de synthèse organique. Une partie sort en solution de l'unité VRC. L'acide monochloracétique est une production commercialement intéressante, le PVC l'est moins. Les ateliers AMCA et TRI sont conduits à partir d'un système centralisé informatique.

Comme dans la plupart des sites de production chimique actuels, la trilogie environnement-sécurité-qualité s'affiche partout. L'usine dépense 36 millions de francs par an pour le traitement des eaux résiduaires.

Les productions sont certifiées ISO 9002 depuis 1997. Les produits à risque sont cantonnés et surveillés dans l'usine, le chlore et le chlorure de vinyle monomère sont consommés sur place. L'usine présente de ce point de vue deux points de fragilité situés avant l'utilisation du chlore et avant la production de PVC. La quinzaine de personnes qui travaillent au niveau de ces verrous ont donc une responsabilité importante pour le bon fonctionnement de l'ensemble.

Le Laboratoire d'application plastique, spécialisé dans les PVC d'enduction (revêtements de sols et de murs, tissus enduits, non inflammables) est l'un des trois laboratoires d'étude de formulations de PVC d'Elf Atochem avec ceux de Saint-Fons pour l'extrusion (profilés, tubes, câbles) et de Miranda (Espagne). A côté de moyens d'analyse des propriétés physico-chimiques, il dispose d'un métier à enduire représentatif d'une ligne de production, long de 23 m et d'une largeur utile de 60 cm qui fonctionne à une vitesse d'enduction de 1 à 100 m/min, et qui est équipé de divers modules d'enduction et de prégélification.

Selon l'équipe d'ingénieurs qui a bien voulu répondre à nos questions, les innovations qui ont marqué récemment la fabrication sont la production de résines mates pour couches de surfaces et des améliorations dans la gélification. Estimant que leur formation scientifique, en écoles, les avait bien préparés, et au-delà, aux problèmes rencontrés dans leur emploi, ces personnes signalent toutefois une faiblesse dans la préparation aux aspects humains de l'entreprise, dans l'aptitude à la recherche bibliographique pour ceux qui n'ont pas complété leur formation d'ingénieurs par la préparation d'une thèse, et dans l'art de rédiger des rapports. Aux formateurs de réagir en conséquence.

L'usine de Saint-Auban (Elf Atochem)

- Créée en 1915 par la Compagnie des Produits Chimiques d'Alais et de Camargue (atelier de chlore)
- Aujourd'hui propriété d'Elf Atochem
- Principal débouché du sel de Camargue (300 000 t/an) pour production de chlore et de soude
- Productions (certifiées ISO 9002) :
  - 530 t/jour de chlore
  - 40 000 t/an d'acide monochloracétique
  - 35 000 t/an de trichloréthylène
  - 55 000 t/an de trichloréthane 111
  - 130 000 t/an de polymère à base PVC
  - 400 000 t/an de lessive de soude
- Alimentée en éthylène par le pipe-line Lavéra-Feyzin
- Personnel : 900
- CA : 58,1 GF*

*pour 1997 (donnée extraite du numéro spécial « Usines chimiques France 1998 », publié par *Info Chimie Magazine* (juillet-août 1998, n° 400).

Bref historique des polymères

Saâd Moulay* *Ph D en chimie des polymères, maître de conférences*

Summary : ***Polymer history in short***

The science of polymers has been built up through a fascinating history from natural rubber to the engineering polymers. The fortuitous and the well-planned findings throughout the history of chemistry are considered to be the unshakable founding of this science. In this manuscript, we shall shed light briefly on the history of some natural and synthetic polymers among which are rubber, cellulose, starch, proteins, condensation and vinyl polymers. The history of the polycondensation and the polyaddition together with their related aspects is depicted in a short way. It may be found in this paper names of some brilliant chemists linked to their discoveries who contributed intensively to this history.

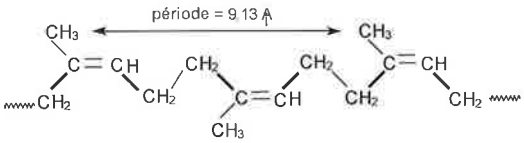
Mots clés : ***Historique des polymères, caoutchouc, cellulose, protéines, polycondensation, polyaddition.***
Key-words : *Polymer history, rubber, cellulose, proteins, polycondensation, polyaddition.*

Les polymères synthétiques et leurs diverses applications ne cessent d'affecter quotidiennement notre vie moderne à tel point que notre monde actuel est devenu difficilement concevable sans eux. Bien que l'utilisation des polymères soit très ancienne, leur reconnaissance en tant que tels est relativement récente. En effet, les phénomènes physico-chimiques associés aux macromolécules n'ont pu être élucidés qu'au début de ce siècle, dans les années trente. Cependant, il est nécessaire de rappeler que l'utilisation de certains polymères synthétiques a débuté bien avant. En effet, les résines Bakélites, qui sont des produits de condensation du phénol avec le formaldéhyde, figurent parmi les premières résines synthétiques employées dans l'industrie (**Adolf von Baeyer**, 1872). En 1909, **Leo Baekeland** découvrit cette polycondensation et valorisa le produit dans un grand nombre d'usages.

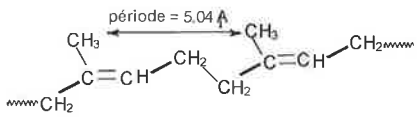
Le domaine d'application des polymères synthétiques ne cesse de s'élargir sous leurs diverses formes : plastiques, élastomères, fibres et adhésifs. Les polymères naturels jouent un rôle dans tous les systèmes vivants tels que les plantes, les animaux et les cellules, s'étendent du domaine de l'agriculture à la zoologie en passant par la biomédecine. Il est opportun de citer cette phrase de la dédicace de **Robert Lenz** [4] : « [...] *and with respect to those pionieers in research and education who have made the field of organic polymer such a fascinating one to write about :* ***Drs. Hermann Staudinger, Wallace H. Carothers, Karl Ziegler, Carl S. Marvel, Herman F. Mark,*** *and* ***Paul. J. Flory*** ».

Caoutchouc naturel - caoutchouc synthétique

Comme toute science, la science des polymères a connu une histoire particulièrement fascinante. Elle est intimement liée à l'histoire propre du caoutchouc naturel qui a le mieux stimulé l'essor de cette science. En 1511, **Piétro Martyre d'Anghiere** a décrit le caractère rebondissant d'une balle faite du caoutchouc avec laquelle jouaient les indiens Aztèques de l'Amérique du Sud. **De la Condamine**, en 1751, a décrit la collecte du caoutchouc naturel sous forme de latex au moyen des incisions réalisées sur l'arbre « Hhévé » qui poussait dans la Guyane, une colonie française. Il a même évoqué ses différents usages à l'époque tels les tissus, les chaussures, et les bouteilles élastiques pour eau. En 1770, **Joseph Priestley**, un chimiste anglais connu par sa découverte de l'oxygène, a appelé ce matériau résilient « *Indian Rubber* » en vertu de ses propriétés gommantes. En effet, des pièces gommantes en forme de petits cubes ont été commercialisées depuis 1772. Le terme *Hevea Rubber* dérive du nom de l'arbre d'extraction *Hhévé* et du nom botanique « *Hevea Brasiliensis* ». Pendant que le produit extrait de cet arbre a une configuration *cis* (le poly cis-isoprène), la nature, par le biais d'un autre arbre appelé *Percha* ou *Balata*, donne un produit de configuration *trans* (le poly trans-isoprène). Ce dernier est connu sous le nom de *gutta percha* ou *balata* (gutta veut dire la sève en malais).



Caoutchouc naturel cis : poly(cis-isoprène)



Caoutchouc naturel trans : poly(trans-isoprène)

* Laboratoire de chimie-physique macromoléculaire, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida, route de Soumaâ, BP 270, Blida 09000, Algérie. Fax : +213 3 43 36 31.

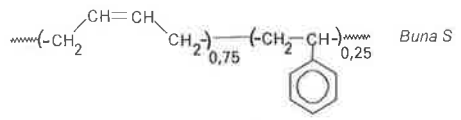
D'autre part, le terme caoutchouc est une combinaison de deux mots d'une langue de l'Amérique du sud, « *cao* » signifiant les pleurs et « *ochu* » signifiant le bois, d'où le sens du terme « *les pleurs du bois* ». En 1823, **Charles Macintosh** a pu fabriquer, à base de caoutchouc naturel, des imperméables auxquels il a laissé son nom. L'arrêt de la production de ces pardessus fut décidé après protestation de la clientèle à cause de leur mauvaise qualité : ils étaient poisseux en périodes chaudes et cassants en périodes froides. En 1839, l'américain **Charles Goodyear** trouva fortuitement une amélioration aux propriétés de ce matériau en le traitant par le soufre. Cette trouvaille accidentelle a vraiment marqué l'histoire du caoutchouc naturel et cette « vulcanisation » est appliquée jusqu'à ce jour. Émerveillé par cette substance naturelle, il annonça : « *There is probably no other substance the properties of which excite in the human mind an equal amount of curiosity, surprise and admiration. Who can examine and reflect upon this property of gum-elastic without adoring the wisdom of Creator* ». Notons que l'anglais **Thomas Hancock**, à l'insu de la découverte de **Goodyear**, rapporta la vulcanisation du caoutchouc en 1844. L'impact de cette découverte fut ressenti dans l'exploitation de ce matériau qui connut une production croissante notable de 750 tonnes en 1850 à 6 000 tonnes en 1860. **John Boyd Dunlop**, en 1888, breveta une roue pneumatique à base de caoutchouc naturel. Il est à noter que ce chirurgien vétérinaire de Belfast a conçu cette roue dans le but d'amortir les vibrations de la bicyclette de son fils. Les caractéristiques élastiques du caoutchouc naturel ont été observées au début du XIXe siècle. En 1805, **J. Gough** rapporta deux observations de sa première expérience sur son élasticité en disant : « *Hold one end between the thumb and the forefinger of each hand and bring the middle of the piece into slight contact with the edge of the lips, extend the slip suddenly and you will perceive a sensation of warmth. The increase in temperature may be destroyed in an instant by permitting the slip to contract again* ». Dans une autre expérience, il fit une autre observation intéressante : « *If one end of a slip of caoutchouc be fastened to a rod and a weight be fixed to the other extremity, the thong will become shorter with heat and cold* ». De 1857 à 1859, **Lord Kelvin** et **J. P. Joule** ont confirmé les observations de **Gough**, c'est-à-dire que le caoutchouc s'échauffe en traction et se contracte au chauffage quand il est chargé.

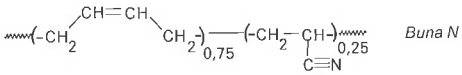
On manipula longtemps le caoutchouc au laboratoire sans connaître réellement sa structure chimique. Les premiers travaux, qui ont contribué à mieux connaître ce matériau et sa réalité chimique, datent du XIXe siècle. **M. Faraday**, en 1826, a pu isoler un produit presque pur de la distillation destructive du caoutchouc, et lui a donné le nom de *dipentène,* de formule brute $C_{10}H_{16}$. Dix ans plus tard, **F. C. Hilmy** a obtenu une fraction de la distillation qui bout à 33-34 °C, qu'il nomma *Faradyine* en l'honneur des travaux de **Faraday**. Le produit soigneusement purifié bouillait à 38-40 °C, ce qui est le point d'ébullition de l'isoprène. Les travaux qui ont clarifié les résultats de la distillation destructive sont ceux de **Williams Greville**. En 1860, celui-ci a pu pyrolyser le caoutchouc et obtenir un composé qu'il nomma « *isoprène* », d'où le nom scientifique *polyisoprène*. Il fut surpris par le fait que le matériau du départ et l'isoprène possèdent la même composition chimique (par analyse élémentaire). On peut lire l'expression de sa surprise dans le passage suivant : « *I am anxious to call to the fact that the atomic constitution of caoutchouc appears to bear a simple relation to the hydrocarbon resulting from its decomposition heat. The composition of caoutchouc coincides with that of isoprene to a degree which is remarkable when we consider that caoutchouc, in addition to being crystalline, is scarcely able to be purified by chemical means* ». Bien que le résultat de cette analyse lui confirmât que le constituant de base du caoutchouc est l'isoprène, il demeura loin de penser à l'idée de polymère. Cette expérience a été confirmée indépendamment par **G. Bouchardat**, **O. Wallach**, et **Sir W. Tilden**. En 1882, ce dernier a pu produire un caoutchouc à partir de l'isoprène, qui se comporte chimiquement vis-à-vis du soufre de manière identique au caoutchouc naturel ; l'isoprène employé était produit de l'essence de térébenthine. Il proposa pour l'isoprène la formule chimique suivante : $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$. **Bouchardat** confirma que la composition du caoutchouc naturel était faite d'unités isoprène, en remarquant qu'une masse solide se forme lorsqu'on agite l'isoprène avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il en rapporta la description suivante : « *It possesses the elasticity and other properties of rubber itself. It is insoluble in alcohol, swells in ether, and also in carbon disulfide, in which it dissolves after the fashion of natural rubber* ».

D'autres travaux furent axés vers la synthèse du caoutchouc à partir de divers produits naturels. Par exemple, **C. Kirchhoff**, en 1811, a pu convertir l'amidon en sucre en espérant obtenir le caoutchouc ; cette découverte fut, par ailleurs, une nouvelle voie de fabrication du sucre.

De 1905 à 1912, **C. Harries** a entrepris des travaux sur le caoutchouc dans le but de mettre en évidence l'existence des insaturations et, éventuellement, leurs positions dans la chaîne. L'ozonolyse conduit à un ozonide macromoléculaire obtenu sous forme de masse vitreuse et explosive pouvant se décomposer dans l'eau en donnant l'aldéhyde lévulinique de formule $HOCCH_2CH_2COCH_3$. Ce résultat a été confirmé plus tard par **R. Pummerer** en 1931. Ce dernier, par contre, a pu hydrogéner une solution très diluée (0,1-0,6 %) de caoutchouc en présence de noir de platine à 80 °C.

En 1910, **Carl Dietrich**, en Allemagne, et **Francis Matthews**, en Angleterre, furent les premiers, et indépendamment l'un de l'autre, à mettre au point un caoutchouc synthétique en faisant réagir l'isoprène avec le sodium métallique. Parallèlement, **S. V. Lebedev,** en Russie, a pu obtenir un produit similaire au caoutchouc en utilisant le butadiène comme matière de départ (monomère). Les Allemands de Bayer ont pu fabriquer un autre type de caoutchouc à base de 2,3-diméthyl butadiène, d'où le nom « *methyl rubber* » ; ils ont produit 2 350 tonnes de ce matériau lors de la première guerre mondiale. La copolymérisation a été tentée en 1930 pour l'obtention d'élastomères ; **Edward Tschunkur** de la société Bayer a pu développer un système d'émulsion aqueuse pour la fabrication industrielle de deux nouveaux caoutchoucs, *Buna-S* et *Buna-N*, des copolymères butadiène-styrène et butadiène-acrylonitrile respectivement.





Les Etats-Unis n'ont commencé à fabriquer leur propre caoutchouc, *GR-S*, un produit similaire au *Buna S*, qu'en 1940 à des fins militaires. En réalité, le premier caoutchouc synthétique américain fut le polychloroprène ou *néoprène* préparé en 1931-1932 par **Wallace Carothers** et **Collins** de Du Pont de Nemours. Ce travail repose sur les recherches de **Nieuland** qui portaient sur la conversion de l'acétylène en divinylacétylène en présence de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium. **Carothers** obtint le chloroprène en traitant le divinlyacétylène par l'acide chlorhydrique. La suprématie de ce monomère est due à sa grande vitesse de polymérisation ; elle est 700 fois plus grande que celle de l'isoprène. Sa polymérisation est stéréospécifique dans la mesure où la configuration du motif dans la chaîne est en majorité *trans-1,4*.

Au début des années quarante, les Allemands employèrent des acides de Lewis tels que $AlCl_3$ ou BF_3 comme catalyseurs de polymérisation de l'isobutylène, le polyisobutylène, un caoutchouc dépourvu d'insaturations, a été commercialisé sous le nom *Oppanol* (Allemagne) et sous le nom *Vistanex* (États-Unis).

En 1956, **F. W. Stavely**, de la société Firestone, a pu mettre au point la synthèse d'un caoutchouc 1,4-poly(cis-isoprène) employant une dispersion de lithium métallique dans le monomère isoprène ; en vertu de la ressemblance des propriétés au caoutchouc naturel, il fut nommé « *caoutchouc naturel synthétique* ». Au cours de la même année, **S. E. Horne** de Goodrich Laboratories utilisa un catalyseur de coordination récemment développé par **K. Ziegler** et **G. Natta**.

D'autres types de caoutchouc renfermant des hétéroatomes ont vu le jour tels que les polymères à base de soufre ; le caoutchouc polysulfure (*Thiokols* des États-Unis et *Perduren* de l'Allemagne) a pu être obtenu en faisant réagir le dichloroéthane avec le pentasulfure de potassium comme le montre la réaction suivante :

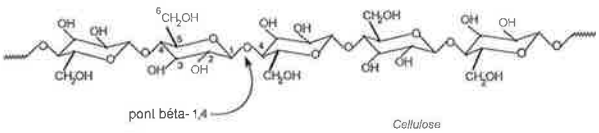
Bien que ce caoutchouc soufré fut synthétisé en 1840, il n'a été breveté qu'en 1927. Il convient, à ce stade, de mentionner l'évolution du prix du caoutchouc avec les progrès réalisés en synthèse ; il passe de \$ 3/Lb en 1910 à 3 cents/Lb en 1932 (Lb = pound = 454 g). Par ailleurs, le prix d'une roue pneumatique de véhicule coûta \$ 163 en 1920 et chuta à \$ 38,30 en 1936.

Cellulose - Amidon

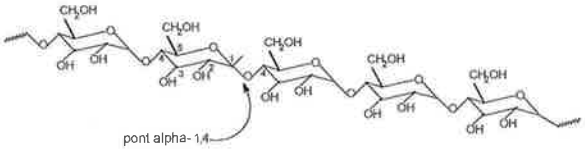
Les études entreprises au cours du siècle dernier sur d'autres substances naturelles macromoléculaires telles que l'amidon, la cellulose, et les protéines, furent d'un grand intérêt pour le développement de la science des polymères. A cette époque de l'histoire, il a été montré et prouvé que l'amidon, la cellulose, et un sucre (glucose) appartiennent à la famille des carbohydrates. **A. Payen** décrivit en 1839 la similitude étonnante entre l'amidon et la cellulose : « *En effet le bois contient une substance renforçant les cellules de structure lignineuse* ». Il affirma, de plus, que la cellulose peut être trouvée à l'état pur dans les fibres de coton. Sur une période de vingt années, une controverse sur les propriétés de la cellulose opposa **Payen** et **E. Frémy** ; pendant que le premier pensa que la cellulose et l'amidon sont constitués d'une même substance existant dans différents états d'agrégation, **Frémy**, en 1859, attribua la différence de leurs propriétés à une isomérie. En effet, bien que la dégradation par hydrolyse de l'amidon et de la cellulose donne le même produit « *dextrose* », leurs propriétés sont différentes.

En 1906, **A. G. Perkin** écrivit, au sujet de la cellulose, en lui proposant une structure non polymère : « *With the reference to the objection that so simple a structure is at variance with the physical properties which seem to indicate a body of high molecular weight. The suggested formula is only intended to represent cellulose in its unpolymerized form in which it may exist in ammoniacal cupric solution. The cellulose of fiber may be regarded either as a physical aggregate of simple molecules, or as a chemical polymer. The former hypothesis appears to us the more probable* ».

Les études de diffraction des rayons-X et d'autres méthodes chimiques ont révélé une différence dans les structures macromoléculaires de l'amidon et de la cellulose. Pendant que les conformations des D-glucoses sont β-1,4 dans la cellulose (les ponts éthers sont en position équatoriale de part et d'autre), elles sont α-1,4 dans l'amidon (alternance de positions, axiale et équatoriale).



Cellulose



Amidon

Une propriété typique de l'amidon est sa fameuse interaction avec l'iode formant un adduit de couleur bleue, découverte par **J. J. Colin** et **Gauthier de Glaubry** en 1814 (cette découverte eut lieu trois années après celle de l'iode lui-même). Notons que ce complexe reste, à nos jours, un indicateur important dans l'étude cinétique des réactions chimiques.

Alors que l'amidon présente une certaine solubilité dans l'eau chaude, la cellulose est insoluble dans l'eau. Le seul milieu solubilisant la cellulose est une solution ammoniacale de cuivre (II), la solution de **Schweitzer**, comme **Perkin** l'a observé.

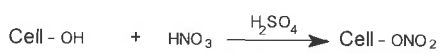
Toutefois, il faut signaler que le traitement de l'amidon à l'eau chaude donne deux produits :

• *L'amylose* (10-20 %), un produit hydrosoluble donnant une couleur bleu-noir avec l'iode (conformation α-1,4)

• *L'amylopectine* (80-90 %), un produit insoluble donnant une couleur rouge-violet avec l'iode (α-1,4 + β-1,6).

Mercer observa, en 1845, que si l'on traite la cellulose avec une solution alcaline (solution de soude), on obtient un degré de gonflement appréciable. Cette technique, connue sous le terme de « *mercerisation* », restera la première étape lors d'une quelconque modification chimique de la cellulose.

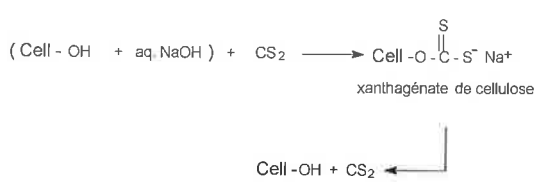
Il a été judicieux, à cause de son abondance naturelle, de penser à l'exploitation de la cellulose moyennant des modifications chimiques par le biais de ses trois groupements hydroxyle. L'une des modifications est la nitration qui fut décrite par **H. Braconnot** en 1833. La nitrocellulose, produit de cette réaction, constitue une matière première pour un grand nombre d'industries. Cette réaction a été améliorée par l'emploi de l'acide sulfurique comme activateur par **C. F. Schonbein** en 1847.



(Cell - OH = cellulose ; Cell - ONO_2 = nitrocellulose)

La solution de la nitrocellulose dans un mélange éther-éthanol a été communément dénommée « *collodion* », produit très employé comme liant dans les peintures laquées. La solubilité de la nitrocellulose a, en effet, élargi le champ d'application de la cellulose. Pour preuve, **H. de Chardonnet** publia un article, en 1887, décrivant la production des fibres de soie artificielle en extrudant une solution de nitrocellulose.

Une transformation de la cellulose très importante est celle qui est à la base de la production des fibres textiles, *la viscose* et les films de *cellophane*, par le biais du xanthogénate de cellulose comme l'a décrit **C. F. Cross** en 1884. Dans cette transformation, la cellulose est traitée par une solution d'alcali (mercerisation), suivie de la réaction avec le disulfure de carbone (voir réaction ci-après) ; le produit intermédiaire hydrosoluble est traité par un acide pour régénérer la cellulose dans la forme voulue selon le mode de moulage. Une autre découverte de valeur est la plastification externe de la nitrocellulose par le camphre, élaborée par **J. W. Hyatt** en 1870. En plus de son impact sur les propriétés élastiques de la nitrocellulose, le camphre réduit son inflammabilité et son explosivité qui restent parmi ses inconvénients intrinsèques. Le nom *Celluloid* fut attribué à la nitrocellulose plastifiée au camphre, et trouva un large usage industriel tel que la dentisterie, la fabrication de brosses à dents, de poupées, de balles de billard, de pellicules cinématographiques, etc.

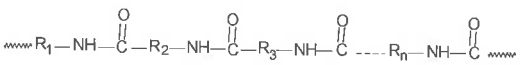


Des produits issus d'autres modifications de la cellulose sont à présent sur le marché tels que les alkyle et les aryle celluloses (méthyl, éthyl, propyl, benzyl cellulose, etc.), les acétates et les acétobutyrates de celluloses qui trouvent leur usage comme liants et comme agents d'anti-sédimentation dans le domaine des peintures. Le *Sephadex*, un dérivé cellulosique, sert comme polymère support pour l'attachement des enzymes pour conserver leur activité biologique dans certaines réactions enzymatiques.

Protéines

Dès 1850, on savait que la composition de certaines substances telles que le sang, l'albumine, les caséines animale et végétale renfermait des atomes d'azote, et qu'elle était identique pour un bon nombre de cas. Tous ces systèmes et d'autres sont constitués de protéines de dimension macromoléculaire et de poids moléculaire de l'ordre de 4 000 à 100 000. A cette époque, on n'avait pu isoler seulement trois résidus d'acides aminés à partir de certaines protéines : *la glycine*, par une hydrolyse acide de la gélatine, *la leucine*, par une hydrolyse de la fibre musculaire, et *la tyrosine*, par fusion alcaline de la caséine (protéine de lait). Rappelons que les protéines et les polypeptides (protéines de poids moléculaire de 100 000) sont des produits naturels de polycondensation des acides aminés qui sont au nombre de 22. Le terme copolymère ne peut s'y appliquer, cependant, vu le grand nombre de résidus d'acides aminés constituant les protéines et les polypeptides, le terme macromolécule s'avère adéquat à cause de leur poids moléculaire élevé.

Emil Fisher compte parmi les chimistes organiciens les plus éminents qui ont contribué largement à la compréhension de la chimie des protéines. Il est réputé par sa technique de séparation des acides aminés résultant de l'hydrolyse des protéines.



Structure polymère des protéines et des polypeptides
$R_1, R_2, R_3, \ldots\ldots R_n$ = Résidus d'acides aminés

Cette technique repose sur la conversion des acides aminés en leurs esters, suivie d'une distillation fractionnée de ces derniers. L'autre tâche, entreprise aussi par **Emil Fisher**, fut la synthèse des polypeptides (ou protéines) à partir des acides aminés via un enchaînement de réactions. Il réussit à surmonter le défi en préparant un polypeptide formé de 18 acides dont il commenta les propriétés de la manière suivante : « *The properties are close to those of proteins and had we first found them in nature, we should not have hesitated to consider them proteins* ». En menant ses travaux, **Emil Fisher** fut obligé d'admettre l'idée d'une molécule géante de poids moléculaire dépassant 10 000 proposée par **Hermann Staudinger**, et souligna dans l'une de ses conférences : « *I shall therefore continue experiments on the build-up of giant molecules* ». L'une de ses observations les plus frappantes fut l'action stéréospécifique d'un type de protéines appelées *enzymes* auxquelles il consacra ce passage : « *Among the agents utilized by the living cells the*

various proteins play a leading part. They are optically active and since they are formed from carbohydrates of the plant one may assume that the geometry of their molecules is similar to that of hexoses as far as asymmetry is concerned. With this assumption it is not hard to understand that yeast cells with their asymmetric agent can attack only those sugars whose geometry is not too far from that of glucose ». Il résuma cette observation en un fameux mécanisme de « *key-lock* » entre l'enzyme et le substrat : « *Enzyme and glucoside have to fit each other like a lock and key* ».

De nos jours, la synthèse de certains polypeptides est devenue réalisable grâce à l'utilisation judicieuse et ingénieuse des polymères synthétiques comme support de réactif chimique dans la synthèse. En effet, la chimie des polypeptides a connu une révolution depuis la mise en application des résines polystyréniques par **Robert Bruce Merrifield** dans leur synthèse (*schéma 1*). Ce biochimiste de *Rockfeller University* (prix Nobel en 1984) décrivit en 1959 un processus fascinant de la synthèse *in vitro* en phase solide des polypeptides moyennant la protection d'une des fonctions des acides aminés sur le support polystyrénique comme décrit dans le *schéma 1*. Cette technique ainsi développée a permis la synthèse de tout type de protéine en un temps record. Par exemple, la synthèse de l'enzyme *ribonucléase* (constituée de 124 acides aminés) peut être réalisée en quelques jours à l'aide d'une machine automatique conçue à base de cette théorie ; la méthode conventionnelle de synthèse de l'enzyme en question nécessitait environ 369 réactions avec 11 391 opérations en un temps relativement long. Par le biais de la synthèse de **Merrifield**, il a été possible de préparer les protéines suivantes : bradykinine, oxytocin, ACTH, et l'insuline (*schéma 1*).

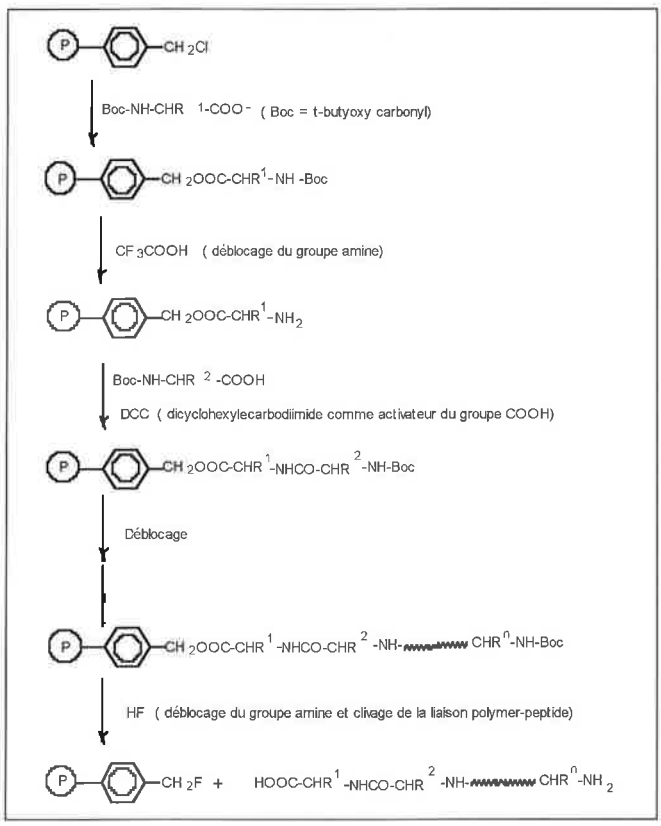


Schéma 1 *- Synthèse de* ***Merrifield*** *des polypeptides.*

La polymérisation par ouverture de cycle (voir ci-après ce type de polymérisation) de N-carboxyamino acid anhydride (NCA), amorcée par une amine primaire, a permis de synthétiser un polypeptide (**K. H. U. Usmanov** en 1961) (voir *Synthetic Polypeptides* de **C. H. Bamford** *et al.*, 1965).

Évolution de la notion de la macromolécule

Jusqu'aux années trente de ce siècle, l'idée de la macromolécule a été totalement rejetée car les composés polymères ne peuvent pas être purifiés par les méthodes conventionnelles telles que la distillation et la recristallisation. Pour les mêmes raisons, les polymères comme sous-produits des réactions organiques ont été à chaque fois non étudiés. La première observation d'une réaction de polymérisation fut notée par **E. Simon** en 1839, lorsqu'il distilla la résine storax en présence d'une solution de carbonate de sodium. L'analyse de l'huile obtenue, nommée *styrol*, révéla 89,25 % C, 10,24 % H, et une trace d'oxygène. Il importe de rapporter sa description de l'huile : « *With old oil the residue which cannot be vaporized without decomposition is greater than with fresh oil, undoubtedly due to a steady conversion of the oil by air, light, and heat to a rubberlike substance* ». Le phénomène de polymérisation fut aussi observé par **J. Blyth** et **A. W. Hofmann** en 1840, comme un changement d'état du styrène en une masse solide, quand exposé à la lumière ou à la chaleur. Leur surprise, comme celle de **Williams Greville**, fut la composition élémentaire du produit, une composition identique à celle du styrène inaltéré, la raison pour laquelle ils nommèrent la substance obtenue « *métastyrol* ». Notons qu'en 1866, **E. Erlenmeyer** a décrit cette substance comme étant le vinylbenzène. On rappelle que la structure réelle du benzène n'a été élucidée qu'en 1872 par **A. Kékulé**.

En dépit de la vague notion de polymère, **M. Berthelot**, en 1863, a pu tenir une conférence sur la polymérisation à la Société Chimique de Paris ; les polymères y furent traités comme étant des isomères spéciaux, des « oligomères ». Dans cette conférence, la polymérisation du styrène fut brièvement évoquée. Une conclusion particulièrement intéressante de cette conférence fut de souligner l'aptitude des composés, capables de réagir chimiquement par le biais de leurs insaturations, à la polymérisation, c'est-à-dire à « l'oligomérisation ». **Berthelot** constata que l'ajout d'une petite quantité d'acide tel que BF_3 est largement suffisant pour induire la polymérisation du pentène et du pinène, et que ce genre de polymérisation est accompagné d'un dégagement de chaleur. A ce sujet, il imagina un mécanisme faisant intervenir le rôle de la chaleur en disant : « *En premier lieu, l'acide réagit avec le composé insaturé en libérant de la chaleur ; en deuxième lieu, cette chaleur va induire les molécules voisines à se polymériser avec davantage de dégagement de chaleur qui, une fois le processus déclenché, se répand à travers toute la masse comme un feu* ». Il y a lieu de noter que **I. Kondakov** a rapporté en 1901 la première remarque sur le rôle de la polarité dans la polymérisation ionique : « *The essential cause of the polymerization of divinyl compounds is the dependence of the properties of unsaturated carbon compounds on their electronegativity.*

Ethylene derivatives in which hydrogen is substituted by electronegative atoms or groups are apt to polymerize by light, heat, or catalysts. Since a double bond has electronegative properties, ethylene substituted by such a residue should also polymerize ».

D'autre part, **Kékulé**, dans l'une de ses conférences en 1878, fit allusion à l'idée de la réticulation en évoquant la théorie colloïdale proposée par **Thomas Graham** en 1861, quand il énonça : « *The hypothesis of chemical valence further leads us to the polymerization that a considerable number of single molecules may, through polyvalent atoms, combine to net-like, and, if we like to say so, to sponge-like masses which resist diffusion and which, according to Graham's proposal are called colloidal* ».

Les substances polymères telles que le caoutchouc, les protéines, l'amidon, et la cellulose, étaient beaucoup plus considérées comme des agrégats colloïdaux de petites molécules maintenues entre elles par des forces intermoléculaires. La notion de la molécule géante fut proposée par **Hermann Staudinger**. Parmi les figures scientifiques convaincues et défendant la version de l'état d'agrégation, on trouve **P. Karrer**, un collègue de **Staudinger**, et **Pummerer**. Dans le souci de le convaincre de la non-existence de la macromolécule, **H. Wieland** disait à **Staudinger :** « *Laissez tomber l'idée des macromolécules ; les molécules organiques de poids moléculaire supérieur à 5 000 n'existent pas. Purifiez votre caoutchouc et il se cristallisera* ».

Hermann Staudinger dut mener un combat acharné au sein des chimistes sur le sujet de la macromolécule. Fallait-il des évidences expérimentales pour l'admettre ? Quelques années plus tard, des données expérimentales irréfutables ont prouvé l'entité macromoléculaire. Parmi ces études, on cite : a) les études aux rayons-X sur le caoutchouc étiré illustrant un diagramme similaire à celui d'une fibre (**J. R. Katz,** 1925), et sur la cellulose mettant en évidence sa structure semi-cristalline (**K. H. Meyer** et **H. Mark**, 1928) ; b) la détermination du poids moléculaire des polymères par la méthode d'ultracentrifugation (**T. Svedeberg**, 1926) ; et c) les études viscosimétriques des solutions diluées des polymères et par conséquent la détermination de leurs poids moléculaires (**Staudinger**, 1928). La notion de la macromolécule pourrait, en outre, être justifiée par la synthèse délicate des polypeptides à 18 résidus d'acides aminés, indiquée ci-dessus, par **Emil Fisher** en 1924. Suite à la suggestion de ce dernier, **W. Kleeberg**, en 1891, reprit l'expérience de **O. Baeyer** sur les résines phénoliques en utilisant le formaldéhyde comme composé aldéhydique. Il obtint une masse insoluble et infusible, et conclut que le produit était dépourvu de sites phénoliques. A propos de ces résultats, **Baekeland**, qui fut le pionnier de ces résines, évoqua **Kleeberg** dans l'une de ses conférences en 1909 en disant : « *He could not crystallize his mass... he described his product in a few lines, dismissed the subject and made himself happy with the study of nicely crystalline substances* ». La narration de ce passage n'est faite que dans le but d'illustrer l'idée dominante que seuls des composés cristallisables avaient une existence réelle.

Polymères synthétiques de polycondensation

La première substance chimique polymère, mise au point par une réaction de condensation, fut celle de **C. Gerhardt** en 1850 quand il fit réagir le salicylate de sodium avec l'oxychlorure de phosphore en vue d'obtenir un anhydride. Il décrivit ce produit qu'il appela « *salycilide* » : « *Extremely hard and difficult to detach from the container ; on warming, it turned into a soft viscous mass which solidified after some time* ». Une structure de tétraester cyclique fut proposée pour cette substance.

En dépit de sa ferme conviction de l'existence de la macromolécule, **H. Staudinger** doutait que la polycondensation puisse conduire à des composés de haut poids moléculaire, comme on peut trouver dans ce passage : « [...] *polycondensation cannot lead to products of high molecular weight* [...] *since the reactivity of a polymer decreases rapidly with increasing chain length* ». Chez Du Pont de Nemours, **Wallace H. Carothers**, depuis 1928, s'est consacré à la mise au point des polymères de polycondensation. Il publia plusieurs articles sur la polycondensation du glycol avec les diacides, leurs anhydrides, leurs esters, ou avec les carbonates diéthyl, formant des polyesters de poids moléculaire avoisinant les 5 000. D'autre part, il affirma qu'un haut polymère ne peut se former à partir de *A*-(R)-*B* ou de *A*-(R)-*A* + *B*-(R)-*B* (*A* et *B* sont des groupements fonctionnels susceptibles de réagir entre eux pour donner une nouvelle fonction organique), que si le processus intermoléculaire l'emporte sur le processus intramoléculaire qui favorise la formation de cycle. Au 82e meeting de American Chemical Society (Buffalo, 1931), **Carothers** annonça que la polycondensation peut conduire à la formation des fibres complètement synthétiques qu'il qualifia de « *superpolymers* » ; ces fibres synthétiques ont reçu le terme de « *artificial silk* » (soie artificielle). La suite de ses travaux a été consacrée à la mise au point d'un polymère à partir de l'acide ε-aminocaproïque d'une part, et de l'hexaméthylène et l'acide adipique d'autre part. En effet, parmi les polymères, il y eut le poly(hexaméthylène adipamide) que la société Du Pont n'a pas tardé à fabriquer et à commercialiser, le fameux « *Nylon 6,6* ».

$$NH_2\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2 + HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$$
$$\rightarrow H\text{-}[NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NHOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO]_n\text{-}OH$$

En 1938, **Paul Shlack** (BASF, Allemagne) arriva à la fabrication d'un polyamide, le Nylon 6, à partir d'un amide cyclique : le caprolactame.

P. J. Flory, recruté en 1934 par **Carothers**, a pu développer la majeure partie de la théorie de la polycondensation qu'on trouve dans le premier ouvrage sur la science des polymères : « *Principles of polymer chemistry* » (1953). Cet ouvrage demeure une référence première. Citons quelques unes de ses grandes contributions : 1) la notion de distribution des poids moléculaires ; 2) la théorie sur la chimie macromoléculaire en solution, mieux connue sous la théorie de Flory-Huggins (1942) et le paramètre d'interaction χ entre les molécules de solvant et les chaînes polymères ; 3) la cinétique simplifiée de la polycondensation par le biais de sa fameuse supposition : « *la réactivité chimique des groupements fonctionnels est indépendante de la longueur*

de la chaîne polymère » ; 4) la notion de point de gel (gélification) lors de la polycondensation d'un système de monomères de fonctionnalité moyenne supérieure à deux. Notons que la gélification de ces systèmes conduisent généralement à des matériaux polymères réticulés qui sont généralement définis comme *thermodurcissables*.

Paul Flory établit la cinétique de la polyestérification entre un acide dicarboxylique et un glycol : elle est de 3e ordre en absence de catalyseur et de 2e ordre en présence d'un acide de Brönsted. La relation de la conversion en fonction du temps a été par conséquent déduite comme suit pour les deux cas :

$$1/(1-p) = [M]_0\, kt + 1 \text{ (avec catalyseur)}$$
$$1/(1-p)^2 = 2[M]_0^2\, kt + 1 \text{ (sans catalyseur)}$$

(p étant le taux de conversion des groupements, $[M]_0$ étant la concentration initiale des groupements fonctionnels ; k étant la constante de vitesse).

Les résultats expérimentaux sont remarquablement en accord avec la théorie de Flory, ce qui ratifie le principe de l'*equal reactivity* cité en [3].

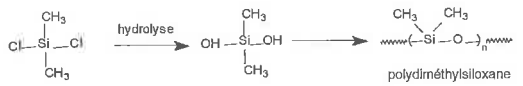
En 1941, il établit l'équation mathématique suivante de prédiction du point de gel pour un système de monomères du type : $A - (R) - A + A - (R) - A + B - (R) - B$ (avec un A sur le groupe (R))

$$(p^2\, \rho) / [1 - p^2(1 - \rho)] > 1/2$$

où ρ désigne la fraction des groupements dans le composé trifonctionnel. Cette relation a été plus tard vérifiée par **W. H. Stockmayer** en 1952. **Flory** reçut le prix Nobel de chimie en 1974.

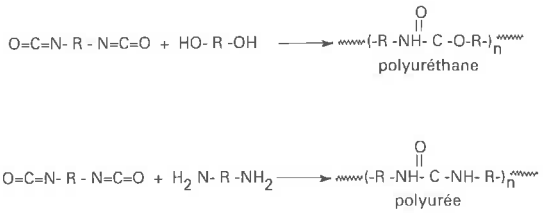
Parmi les fibres synthétiques de grande importance, le poly(éthylène téréphtalate) commercialisé sous les marques « *Tergal, Mylar, Terylene* ou *Dacron* » a connu son essor grâce à **J. R. Whinfield** et **R. O. Gibson** (1944).

Les silicones ou les polysiloxanes furent le résultat d'une observation dans le cadre d'une recherche conduite par **Frederic S. Kipping**, en 1936, en Angleterre, sur la préparation des molécules organosiliciées douées d'une activité optique due à l'asymétrie centrée sur les atomes de silicium. Au lieu de ces molécules attendues, il remarqua des produits fortement visqueux et collants. **E. G. Rochow**, en 1943, décrivit cette classe de polymères et a tracé la réaction de synthèse comme suit :



L'intérêt des matériaux silicones se manifeste par leur grande résistance aux températures élevées. Rappelons que les premières empreintes sur la lune furent celles des bottes dont les semelles ont été faites de caoutchouc à base de méthylsilicone (expédition Apollo 11).

Otto Bayer, en 1947, entreprit des travaux sur la fabrication des polymères de polycondensation à partir des diisocyanates et de composés dihydroxylés et diaminés. Le fruit de ces expériences furent les polyurées et les polyuréthanes dont les applications sont nombreuses. Par exemple, les peintures « émail » pour électroménager et les peintures pour carrosserie (l'une des peintures les plus coûteuses), demeurent des applications importantes. Il est intéressant de rappeler que le cœur artificiel « *Jarvic* » implanté dans le corps humain était à base de polyuréthane.



Lors de développement, en 1872, d'une nouvelle classe de colorants « *les phtaléines* » à partir des benzène polyhydroxylés, **Adolf von Baeyer** s'étonna de ne pas observer une coloration de la réaction simple entre le phénol et le diméthoxyméthane (source du formaldéhyde), mais d'obtenir une résine visqueuse. Quelques années plus tard (1909), **Léo Hendrick Baekeland** reprit minutieusement les travaux de **Baeyer** dans différentes conditions et put mettre au point les premières résines artificielles « *les résines formo-phénoliques ou phénoplastes* » : la réaction catalysée par un acide donna la résine *Novolaque* et celle catalysée par une base donna la résine *Résole* (*schéma 2*). **Baekeland** ne tarda pas (1906) à breveter ses découvertes et attribua le nom « *Bakélite* » à sa résine. Depuis, il ajouta 400 brevets sur ce type de résines. Une première application fut dans l'isolation électrique sous forme de vernis.

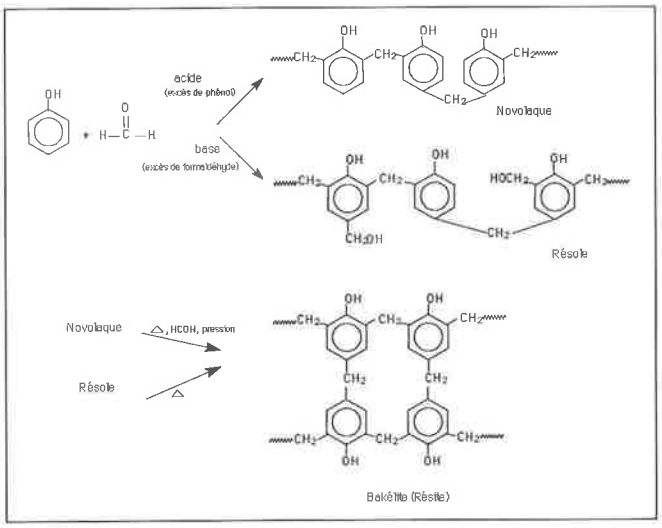


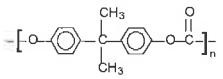
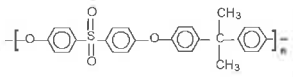
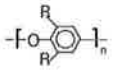
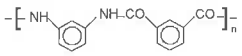
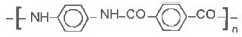
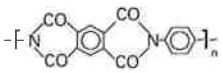
Schéma 2 *- Synthèse des résines formophénoliques.*

A l'instar des résines phénoplastes, **Henkel**, en 1939, développa « *les résines aminoplastes* » à base de mélamine et de formol. Ces résines, avec les urée-formol développées par **H. John** en 1918, constituent des liants performants dans la formulation de peintures « émail ».

Depuis plus d'une vingtaine d'années, une classe de polymères nommés « *engineering polymers* » a été l'objectif de nombreux chercheurs. Certains de ceux-ci sont des polycondensats qui peuvent se substituer aux matériaux métalliques en vertu de leur grande performance mécanique (le module de Young du Kevlar, un polyamide aromatique, est de 4,5 x 10^{11} dynes/cm^2, avec une traction à la rupture σ_r

de 720 x 10^7 dynes/cm^2, comparé à celui du fer, 9 x 10^{11} dynes/cm^2 avec σ_r de 103 x 10^7 dynes/cm^2). Ils sont caractérisés par la présence de structures aromatiques dans la chaîne comme on peut le remarquer dans le *tableau I* dans lequel on a compilé quelques-uns de ces polymères. Parmi cette catégorie de polymères figurent les composites de type polyimides fibre de carbone qui se substituent à l'aluminium dans l'industrie des avions et des engins spatiaux (aviation et aérospace) en vertu de sa haute résistance thermique et de leurs bonnes propriétés mécaniques.

Tableau I - Quelques polymères d'engineering.

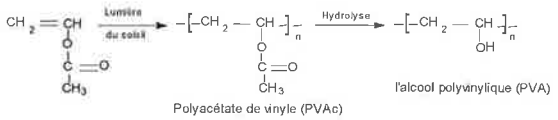
Structure du polymère	Classe	Nom(s) de commerce	Auteur(s)
	Polycarbonates	Lexan Makrolon Merlon	Schnell Fox
	Polysulfone	Udel	–
	Polyéthers aromatiques, (PPO)	Noryl	Hay
	Thiokols	Ryton	–
	Polyaramides	Nomex	Morgan
	Polyaramides	Kevlar	Morgan
	Polyimides aromatiques	Kapton, H-film, XPI, Amanin	–

Polymères synthétiques d'addition

Polymérisation radicalaire

H. Staudinger, suite à ses nombreux travaux sur les monomères vinyliques, introduisit le concept d'amorçage propagation et terminaison. Il est à signaler que, jusqu'à ce stade, la nature de l'espèce activée mentionnée n'était pas claire mais avec le pressentiment qu'il s'agissait d'un radical libre, car l'emploi délibéré d'un amorceur pour induire la polymérisation vinylique n'était pas encore découvert ; on exposait le monomère vinylique à la lumière (soleil) ou au chauffage pour le polymériser. Ce pionnier en la matière (prix Nobel de chimie en 1953) fut le premier à établir la relation entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire du polymère, $[\eta] = K.M$ qui fut plus tard rectifiée à sa dernière forme $[\eta] = K.\ M^a$ connue sous l'équation de **Mark-Houwink-Sakurada.**

Il est intéressant d'indiquer que la fabrication industrielle de polyacétate de vinyle et de polychloroacétate de vinyle (Allemagne, 1924) se faisait par la méthode ci-dessous :



Dans les mêmes années, **W. O. Herrmann** et **W. Haehnel** hydrolysèrent le polyacétate de vinyle et obtinrent, à leur surprise, l'alcool vinylique sous la forme polymère (polyalcool vinylique).

En 1913, l'année où **F. Klatte** breveta un travail sur la possibilité d'utiliser le chlorure de polyvinyle (*PVC*) comme fibres synthétiques, **Otto Röhm** (fondateur de la société Röhm & Haas) découvrit les polyacrylates en tentant de dimériser les esters acryliques en présence de l'éthylate de sodium. Ce dernier décrivit le matériau obtenu comme suit : « *transparent, highly elastic, with a faint odor of liquid ester* », et il le qualifia de « *pseudopolymer* ». Fortuitement, il découvrit le « *Plexiglas* » (polyméthacrylate de méthyle), dont les propriétés sont nettement supérieures à celles des verres obtenus à partir du nitrate de cellulose, utilisé dans les lunettes de protection.

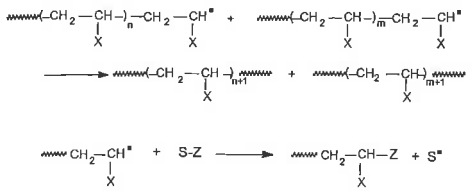
Mécanisme et cinétique

A partir de 1935, le mécanisme de la polymérisation vinylique commença à se dessiner suite à une série d'expériences méticuleuses. Comme on l'a signalé, le mode de terminaison était mal défini, dû à la non-disponibilité de méthodes d'analyse fiables pour la mise en évidence des groupements terminaux. En dépit de cela, **Staudinger** suggéra la possible interaction entre deux chaînes activées (radicalaires) avec un transfert d'hydrogène d'une extrémité d'une chaîne à celle d'une autre, plus tard connue sous le terme « *dismutation ou disproportionation* » :

Cette proposition fut acceptée par **G. V. Schulz** qui étudiait la cinétique de la polymérisation du styrène dont les résultats furent la dépendance de la longueur de la chaîne du rapport cinétique k_p/k_t et son indépendance de la vitesse d'initiation (k_p et k_t sont les constantes de vitesse de la propagation et la terminaison respectivement). Ces derniers résultats montrent bien que le polymère s'agrandit en taille dans l'étape de la propagation. **Flory** et **Schulz**, indépendamment, rapportèrent que la vitesse de polymérisation radicalaire est proportionnelle à $k_p/k_t^{0,5}$. **H. W. Melville** et **G. M. Burnett** (1945) ont appliqué la technique d'illumination périodique à l'aide d'un secteur rotatif (*rotating sector*) pour estimer k_p et k_t séparément en déterminant la durée de vie moyenne τ des centres radicaux.

De son côté, **Paul Flory** affirma sans ambiguïté que les espèces propageantes dans la polymérisation vinylique sont des radicaux qui disparaissent par paires, soit par dismuta-

tion ou par couplage (*combination*) ou par transfert d'atomes (*chain transfer*) :



(S-Z est un agent de transfert de chaîne, Z est atome ou un groupement labile).

En 1942, **R. G. W. Norrish** et **R. R. Smith** constatèrent que la polymérisation vinylique s'accélère fortement quand elle est à sa fin. Cette observation constitua un phénomène frappant car on devait s'attendre à une décélération du fait que, à temps prolongé, la conversion doit normalement chuter avec la concentration en monomère. Ces mêmes chercheurs ont pu élucider ce phénomène d'auto-accélération par une polymérisation minutieusement contrôlée moyennant la technique de la dilatométrie. En conséquence, ils l'expliquèrent par une lente diffusion de chaînes radicalaires au sein du milieu extrêmement visqueux pour se terminer. Depuis, ce phénomène demeure une réalité pour un grand nombre de monomères vinyliques connu sous les effets suivants : « *effet de Norrish-Smith* », « *effet de Trommsdorff* », et « *effet gel* ». Cet effet gel (à ne pas confondre avec le sens du gel discuté plus haut) a été plus tard confirmé par des études cinétiques entreprises par **J. Matheson** (1951) et par la spectroscopie ESR (**S. E. Bresler**, 1959).

Amorçage radicalaire

G. B. Taylor (1930) fut le premier à rapporter l'amorçage de la polymérisation de l'acétate de vinyle monomère par la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle (BPO). En plus, il remarqua que la conversion du monomère en polymère est suivie d'une contraction du système, phénomène qui sera plus tard le principe de la dilatométrie. Le BPO fut le seul initiateur radicalaire généralement utilisé. **Schulz**, en 1949, attira l'attention de l'ensemble des polyméristes sur l'emploi des composés azoïques comme amorceurs radicalaires, suite à son succès avec le triphénylméthylazobenzène. **Charles Overberger** mena, en 1951, ses études cinétiques de certaines polymérisations radicalaires avec l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et, depuis, ce dernier devenait l'initiateur de choix.

W. Kern breveta en 1943 l'emploi des agents réducteurs dans la polymérisation amorcée par les composés peroxydiques (système connu à présent comme amorceur *redox*) ; il y indiqua une accélération de la réaction. Trois années plus tard, **M. G. Evans** mentionna l'emploi du système Fe_2^+-H_2O_2, le célèbre réactif de Fenton, comme amorceur.

Le groupe de recherche de la société *Imperial Chemical Industries* (ICI), supervisé par **M. W. Perrin**, a pu convertir, en 1932, l'éthylène à haute pression en un produit huileux. Accidentellement, la présence de traces d'oxygène dans une de leurs tentatives révéla une accélération de la conversion de l'éthylène en substance solide : « *le polyéthylène* ». Ce procédé (oxygène, 250 °C, 500-3 000 atm), a été longtemps utilisé pour fabriquer un type de polyéthylène connu par sa densité de ramification élevée (*LDPE, low density polyethylene* ou aussi connu sous *high-pressure polyethylene,* densité = 0,91-0,93 g/cm^3, cristallinité = 50-60 %) ; presque 100 tonnes ont été produites en 1939. A cette époque de guerre, son application fut dans l'isolation de câbles de radar en vertu de sa très basse perte diélectrique.

Inhibition radicalaire

Autre trouvaille intéressante : le phénomène d'inhibition de la polymérisation radicalaire par certaines substances chimiques. **C. Moureu** et **C. Dufraisse** observèrent, en 1924, l'inhibition par l'hydroquinone de la transformation de l'acroléine (CH_2=CH–CHO) en résine. Ces mêmes chercheurs ont rapporté, la même année, l'observation suivante : la présence d'oxygène peut induire à l'abri de la lumière la formation d'une résine à partir de l'acroléine, et l'inhibe quand exposée à la lumière. L'effet inhibiteur de l'hydroquinone et d'autres composés organiques similaires permet de stabiliser un grand nombre de monomères sensibles à une autopolymérisation.

Copolymérisation radicalaire

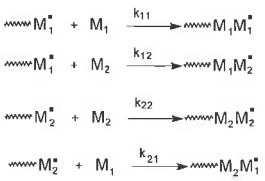
W. O. Herrmann et ses collaborateurs ont réussi, en 1928, la première copolymérisation radicalaire, celle de l'acétate de vinyle monomère et le trichloro- ou le dichloroéthylène.

Six ans plus tard, **Staudinger** rapporta la copolymérisation du styrène–divinylbenzène, dans le but de réticuler les chaînes polystyrènes. Il trouva même que la densité de réticulation est fortement liée à la quantité de divinylbenzène mise en œuvre.

D'autre part, **T. Wagner-Jauregg** montra, en 1930, la copolymérisation de l'anhydride maléique avec le stilbène (l'anhydride maléique est connu par sa non-homopolymérisabilité). Quatorze ans après, **F. R. Mayo** et **F. M. Lewis** d'un côté, et **T. Jr. Alfrey** et **G. Goldfinger** indépendamment, établirent les équations des rapports de réactivité (r_1 et r_2) des monomères vinyliques (M_1 est le comonomère de M_2 et vice versa) dans une copolymérisation radicalaire :

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \; ; \; r_2 = k_{22}/k_{21}$$

(k_{ij} = les constantes de vitesse)



Le produit r_1r_2 permet de prédire la structure interne du copolymère : statistique, séquencée, ou alternée.

En 1947, **T. Jr. Alfrey** et **C. C. Price** introduisirent deux autres paramètres inhérents à chaque couple de monomères dans une copolymérisation : *Q* et *e*, représentant respectivement la réactivité du monomère et sa polarité. Depuis, on connaissait le « *Q-e scheme* » d'**Alfrey** et **Price**. Ces fac-

teurs sont liés aux rapports de réactivité r_1 et r_2 comme illustrés dans les équations suivantes :

$$r_1 = (Q_1 / Q_2)\ \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$
$$r_2 = (Q_2 / Q_1)\ \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

Le système empirique *Q-e* présente l'inconvénient d'être exempt d'une théorie approfondie. Pour répondre à cette objection, **C. H. Bamford** et **A. D. Jenkins**, en 1959, ont développé une théorie dans laquelle les réactivités et les polarités du radical et du monomère sont liées dans une relation ressemblant à l'équation de **Hammett** :

$$\log k_M = \log k_T + \beta + \alpha\,\sigma$$

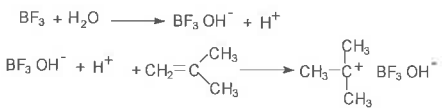
(σ est liée à la polarité du radical ; $\log k_T$ est liée à la réactivité du radical ; α et β sont liés respectivement à la polarité et la réactivité du monomère ; k_T, k_M sont les constantes de vitesse de la réaction du radical avec le toluène et le monomère respectivement).

De nombreuses méthodes d'estimation de ces rapports ont été proposées dont les plus couramment utilisées sont les suivantes : *Mayo-Lewis* (1944) ; *Fineman-Ross* (1950) ; *Yerzielev-Brohhina-Roskin* (1969) ; *Tidwell-Mortimer* (1965) ; *Kelen-Tüdos* (1975).

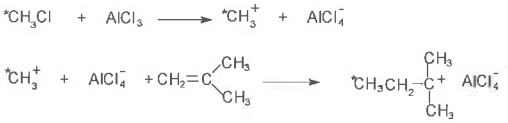
Polymérisation ionique

A l'époque où la notion de la macromolécule a été méconnue, **M. Berthelot**, en 1866, décrivit la première polymérisation ionique. Ce fut la polymérisation du styrène catalysée par l'acide sulfurique. Dix ans plus tard, alors que **A. Butlerov**, en 1877, a pu déclencher la polymérisation de propylène par BF_3, **J. Wislicenus** de son côté utilisa avec succès l'iode pour induire la polymérisation de l'éther de vinyle et de méthyle (CH_2 =CH-OCH_3). Il y a lieu de rappeler que la catégorie de monomères susceptibles à la polymérisation cationique sont ceux possédant un substituant donneur d'électrons. En 1926, **Staudinger** déclencha la polymérisation de styrène et celle de α-méthylstyrène en présence de tétrachlorure d'étain ($SnCl_4$). Le mécanisme de cette polymérisation cationique a été suggéré en partie par **F. C. Whitemore** en 1934 en proposant l'entité de l'ion carbénium (une nomenclature introduite pour un type de carbocation par **G. A. Olah** en 1972 pour le différencier d'un carbonium classique).

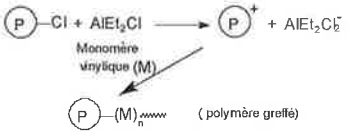
L'un des phénomènes qui a intrigué nombreux chercheurs fut la non-polymérisabilité des monomères vinyliques par les acides Lewis (les catalyseurs de Friedel-Crafts) excessivement anhydre. **M. Polanyi**, en 1946, montra que l'eau en traces cocatalysa la polymérisation. **A. G. Evans** et **G.W. Meadows** confirmèrent l'idée de **Polanyi** en essayant de polymériser (mais en vain) l'isobutène avec BF_3 rigoureusement sec (le BF_3 et le $SnCl_4$ utilisés respectivement par **Butlerov** et **Staudinger** devaient être certainement hydratés). Ils proposèrent la formation d'un proton qui attaque le monomère, comme suit :



P. H. Plesch, en 1953, montra la possibilité d'initier la polymérisation du styrène par le système « *$SnCl_4$-bromure d'alkyle* ». Dans ce cas, l'halogénure d'alkyle, comme l'eau, peut aussi jouer le rôle de cocatalyseur (coamorceur) quand il est ajouté au catalyseur (amorceur) de Friedel-Crafts. Par conséquent, un carbocation généré par cette réaction amorcerait la polymérisation comme le proton. Cette suggestion fut soutenue en 1960 par **J. P. Kennedy**, en choisissant le chlorure de méthyle radioactif (*CH_3Cl) et montrant, par spectroscopie, la présence des méthyles radioactifs comme groupements terminaux :



J. P. Kennedy et **R. R. Smith** ont élégamment appliqué en 1974 cette notion de l'initiation cationogénique à la mise au point d'un copolymère greffé par le biais de cations polymères comme suit :



Une classe importante d'amorceurs cationogéniques sont les sels des ions carbéniums stables tels que les sels d'hexachloroantimonate ($SbCl_6^-$), de cations cycloheptatriényle ($C_7H_7^+$) et de triphénylméthyl (Ph_3C^+) (**A. Ledwith** en 1969).

Il est important de rappeler que, en vertu du mécanisme ci-dessus, **Kennedy** en 1978 corrigea l'attribution erronée de l'amorceur et du coamorceur en publiant : « *The protogen or the cationogen is referred to as the initiator while the Lewis acid is the coinitiator* ». C'est-à-dire, dans le système BF_3-H_2O, l'eau est l'amorceur et BF_3 le coamorceur, et non pas l'inverse.

Bien que des produits d'une polymérisation anionique, en l'occurrence les caoutchoucs synthétiques Buna (voir ci-dessus : caoutchouc naturel et caoutchouc synthétique), aient été mis au point, ce n'est qu'en 1948 que **R. G. Beaman** proposa l'idée de la « *polymérisation anionique en chaîne* ». Méticuleusement, il a conduit la polymérisation de méthacrylonitrile (CH_2 = CH-CN) par une série d'amorceurs anioniques tels que les réactifs de Grignard, le sodium ou le lithium dans l'ammoniaque liquide, et les sels de l'anion triphénylméthyle. Dans un monomère vinylique CH_2 = CH-X, la susceptibilité aux amorceurs anioniques croît avec l'électronégativité de X.

Karl Ziegler et ses collaborateurs, s'inspirant de la polymérisation du butadiène par le sodium métallique pour obtenir le caoutchouc synthétique (**Lebedev**), ont prouvé que les composés tels que le cumyl potassium, le butyl lithium, et le triphénylméthyl sodium sont d'efficaces amorceurs anioniques pour certains monomères vinyliques.

En 1939, la société Du Pont breveta la polymérisation d'un certain nombre de monomères vinyliques par le système « *naphtalene-sodium* » dont la nature réelle a été révé-

lée par **S. I. Weissman** et ses collaborateurs en 1956, comme étant le sel de l'anion radical de naphtalène :

En menant scrupuleusement une polymérisation anionique dans des conditions à éviter tout processus de terminaison (transfert de chaîne), **M. Szwarc** a pu, en 1956, mettre en évidence l'existence de « polymère vivant » (*living polymer*) dont la durée de vie est indéfinie. En profitant de ce phénomène, on peut synthétiser des matériaux copolymères sur mesure (tailor-made copolymer). Par exemple, **Szwarc** *et al.* (1956) ont pu développer un élastomère thermoplastique dont la chaîne renferme une séquence élastomère entre deux séquences rigides. Les copolymères séquencés styrène-isoprène-styrène et styrène-butadiène-styrène, qui sont des matériaux élastomères thermoplastiques, commercialisés sous les noms *Kraton* et *Cariflex*, sont préparés à présent par cette technique. Ces matériaux se comportent comme caoutchouc aux températures ambiantes et thermoplastiques aux températures élevées auxquelles leur transformation est possible.

Polymérisation par coordination

Karl Ziegler, à l'Institut Max Planck, étudiait l'alkylation des oléfines telles que l'éthylène par les alkylaluminium $Al(C_2H_5)_3$. En 1950, son groupe observa la polymérisation de l'éthylène par $Al(C_2H_5)_3$ à basse pression (1-10 atm) et basse température (50-75 °C) (comparer ces conditions à celles citées plus haut pour la production de LDPE). Ces conditions de polymérisation ont permis d'obtenir un polyéthylène (*HDPE*, *high density polyethylene* ou aussi *low-pressure polyethylene*) linéaire donc hautement cristallin (80-90 %) et, par conséquent, relativement dense (densité = 0,94-0,96 g/cm^3). Les polyéthylènes (LDPE et HDPE) ont été commercialisés sous différentes nomenclatures : *Alaton*, *Hostalen*, *Marlex*, et *Petrothene*. **Guilio Natta**, à Milan, qui travaillait à la société Montecatini, incita en 1954 son groupe de recherche à polymériser le propylène par le catalyseur de **Ziegler** espérant trouver un polymère linéaire et de haut poids moléculaire. Ils obtinrent un polypropylène hautement cristallin, une propriété que **Natta** imputa à la configuration des atomes de carbone asymétriques de la chaîne et proposa le terme « *isotactique* » à la structure du polypropylène. Il en déduit une autre morphologie comme rapporté dans ce passage : « *a spiralization of the principal chain must take place* ». D'autres polymères isotactiques (par exemple : polystyrène, poly α-butène) ont été obtenus dans les conditions de **Ziegler**. **Natta** arriva à préparer le poly(1,2-butadiène) avec une prédominance *cis* ou *trans* et d'une stéréorégularité qu'on appelle *syndiotactique* (*schéma 3*, **R** et **S** désignent les configurations de **Cahn-Ingold-Prelog**).

Le *tableau II* rassemble quelques exemples de catalyseurs de **Ziegler- Natta** (généralement, les systèmes « *sel de métaux de transition-trialkyl ou halodialkylaluminium* » tel que $TiCl_3$-Et_3Al, sont connus comme catalyseurs de

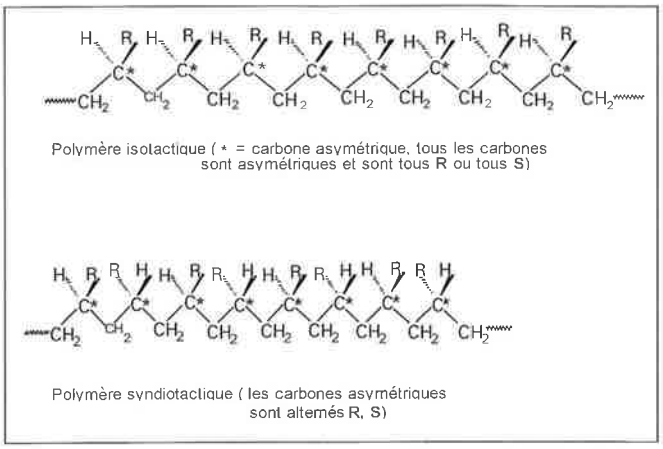


Schéma 3 - Illustration de la tacticité.

Tableau II - Systèmes catalyseurs de Ziegler-Natta.

	Composé de métal de transition	Alkyl d'aluminium
Catalyseurs homogènes	VCl_4, $V(acac)_3$	R_2AlCl
	VCl_4, $VOCl_3$	$(C_6H_5)_4Sn + AlBr_3$
	Et_2TiCl_2	$(CH_3)_3Al$
Catalyseurs hétérogènes	$TiCl_4$	Et_3Al
	$TiCl_3$	Et_2AlCl
	VCl_3	R_3Al

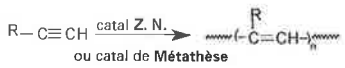
Ziegler-Natta). Ces deux chercheurs sont depuis devenus les maîtres de la polymérisation de coordination et pour leurs grandes contributions, ils ont été les lauréats en commun du prix Nobel en 1963.

Le système « *isopropoxyde de sodium-alkyl sodium* » connu sous le nom « *catalyseur Alfin* » a été découvert par **A. A. Morton** en 1950 qui a montré sa catalyse stéréorégulière comme ceux de **Ziegler-Natta** mais avec un mécanisme anionique. Avec ce système, un polystyrène isotactique a été obtenu à très basse température (- 20 °C).

Le procédé **Montecatini** est une variation de **Ziegler-Natta**, utilisant le $TiCl_3$ au lieu de $TiCl_4$; ce système s'avère doué d'une stéréospécificité supérieure au premier. Depuis, d'autres catalyseurs de performance identique ou meilleure ont été mis au point et sont largement utilisés dans l'industrie. Dans ce cadre, on cite les systèmes les plus en vogue : le procédé **Phillips** qui est basé sur l'oxyde de chrome supporté sur le silice-alumine (Cr_2O_3/SiO_2-Al_2O_3) à pression de 60-100 atm, le procédé **Indiana** qui utilise l'oxyde de molybdène supporté sur l'alumine (MoO_3/Al_2O_3) à une pression de 30-40 atm.

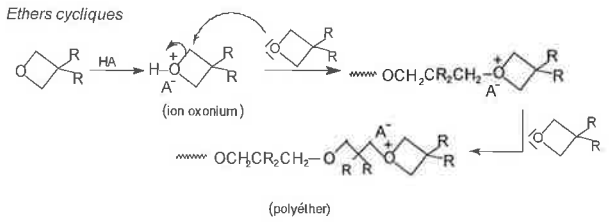
Les catalyseurs de type de **Ziegler-Natta** ont fait l'objet d'études dans la polymérisation des monomères acétyléniques, difficilement polymérisables par les voies ordinaires. Dans les années 1970, **H. Shirakawa** a pu réaliser la polymérisation de l'acétylène en présence de $Ti(n\text{-}BuO)_4$-$AlEt_3$ dans le but d'obtenir un matériau organique doué d'une certaine conductivité électrique. Le polyacétylène obtenu est insoluble, sensible à l'oxydation par l'air, et se décompose sans fondre. **MacDiarmid** et **Heeger** ont aussi élaboré des catalyseurs similaires pour ce genre de polymérisation. Depuis 1980, les catalyseurs de types FeL_3-AlR_3 (type

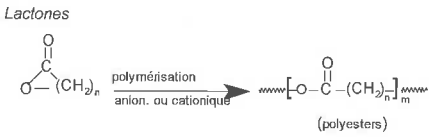
Ziegler-Natta) et WL_3 (métathèse) (L étant un ligand) sont révélés performants dans la polymérisation des acétylènes monosubstitués et les substances polyacétyléniques obtenues sont de haut poids moléculaire, colorés, et doués de propriétés semiconductrices (ces deux dernières caractéristiques sont dues à la forte conjugaison des insaturations dans la chaîne).

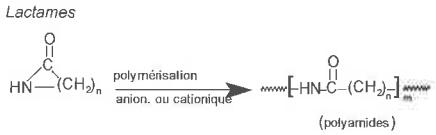


Polymérisation par ouverture d'hétérocycle

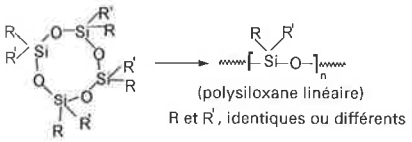
Peu avant les années 1960, un autre type de polyaddition « *la polymérisation par ouverture de cycle* » a élargi les possibilités de formation de polymères. Les composés organiques hétérocycliques peuvent s'ouvrir pour s'ajouter successivement jusqu'à une terminaison quelconque. L'amorçage, et par conséquent la polymérisation, peut être anionique ou cationique. Le facteur thermodynamique impose que seuls les cycles inférieurs à 5 et ceux supérieurs à 7 sont polymérisables par cette voie. Au Japon, dans les années 1970, **T. Saegusa** rapporta la polymérisation de nombreux éthers cycliques ainsi que les thiétanes. En Belgique, c'est **E. Goethals** qui mena, au cours de cette période, la polymérisation des aziridines pour obtenir les polyalkylamines. Quelques exemples de ce type de polymérisation sont tracés ci-dessous ; leurs produits sont quelquefois ceux de la polycondensation (polyesters, polyamides, etc.) :



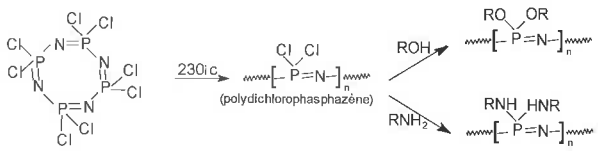




Les silicones, discutées comme étant des polymères de polycondensation, ont pu être préparées par l'ouverture de cycle des monomères siloxanes comme le montre la réaction suivante :



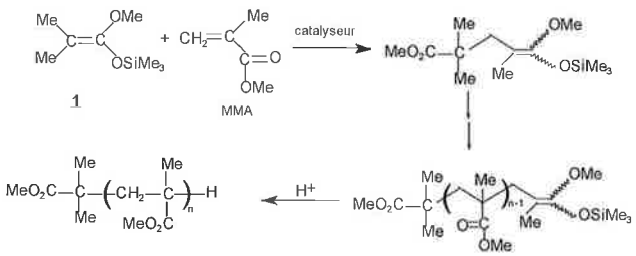
Depuis 1975, **H. R. Allock**, aux États-Unis, a découvert les polyphosphazènes. Un exemple de ce type de réaction est illustré comme suit :



Le mécanisme de cette réaction pourrait être cationique par fragmentation ionique de la liaison à haute température. Le polydichlorophophazène est un élastomère réactif qui peut être facilement converti en dialkoxy et diamino polyphosphazène, des polymères beaucoup plus stables.

Polymérisation par transfert de groupe (GTP)

L'équipe de recherche de Du Pont de Nemours a récemment rapporté et breveté (1983) une nouvelle technique de polymérisation anionique des esters méthacryliques appelée « *group transfer polymerization, GTP* ». Il s'agit d'une polymérisation anionique dont le carbanion propageant est protégé. Cette polymérisation est distinguée par la présence permanente de polymères vivants qui permet de produire des matériaux de différentes architectures. Des masses moléculaires de l'ordre de 160 000 avec une faible polymolécularité ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$ = 1,2-1,8) ont été rapportées. La réaction élémentaire de *GTP* est une addition type de Michael d'un acétal de silylcétène **1** sur le monomère méthacrylique comme décrit dans l'exemple suivant :



Cette réaction est catalysée soit par des catalyseurs nucléophiles ou par des catalyseurs acides de Lewis. Les monomères polymérisables par cette voie sont une variété d'esters et de nitriles de α,β insaturés. Parmi les initiateurs de *GTP*, on cite les acétals de silylcétène **1**, les cyanures et les sulfures de triméthysilyle **2** et **3** ; notons que, dans tous les cas de figure, ces amorceurs subissent une addition-1,4 sur le monomère générant une acétal de silylcétène.

Conclusion

En parcourant avec un intérêt particulier les différentes étapes de l'histoire de la science des polymères, on observe que le développement de cette science moderne s'est effectué avec des étapes accompagnées de tournants et d'événe-

ments très marquants. Diverses controverses ont embelli cette histoire et ont constitué un bouillonnement très fructueux qui a permis d'établir les fondements de cette science. Les chimistes, physico-chimistes, physiciens et mécaniciens apportent désormais des contributions fondamentales pour la compréhension de l'organisation et des relations structure-propriétés.

L'historique des polymères et leur développement décrits dans ce manuscrit sont loin d'être exhaustifs surtout que d'autres phénomènes et d'autres innovations surgissent de jour en jour, épaulés par les techniques modernes sans cesse en progrès. De nouveaux polymères sont mis au point pour diverses applications quelquefois très spécifiques. Aussi spécifiques sont certaines polymérisations telles que les *polymérisations énantiomérique, stéréosélective, et stéréosélective*. On réalise de plus en plus de nouvelles voies de synthèse macromoléculaire, appliquées à l'échelle laboratoire et industrielle, moyennant des systèmes amorceurs nouveaux. La chimie synthétique moderne des polymères est particulièrement ciblée vers l'élaboration de polymères mimant les biopolymères pour élucider les rôles de ces derniers. En effet, la synthèse des polymères de structure supramoléculaire et hélicale qualifiée de « *recognition-directed self-assembly to highly-ordered systems in the biopolymeric world* » intéresse, de nos jours, de nombreux chercheurs.

Références

[1] Herbert Morawetz, *Polymers : the Origins and Growth of a Science*, John Wiley and Sons Inc., New York, **1985**.

[2] Louis F. Fieser and Mary Fieser, *Rubber* in *Organic Chemistry*, 2nd Edition, Reinhold Publishing Corporation, New York, **1950**.

[3] George Odian, *Principles of Polymerization*, 2nd Edition, John Wiley and Sons Inc., New York, **1981**.

[4] Robert W. Lenz, *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience Publishers (John Wiley and Sons Inc.), New York, **1967**.

[5] Frank. A. Bovey and Field. H. Winslow, *Macromolecules, an introduction to polymer science*, Academic Press Inc., **1979**.

[6] Joseph C. Salomone, *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, New York, **1996**.

André Collet (1945-1999)

André Collet nous a quittés soudainement le 26 octobre 1999, emporté en quelques heures par une hémorragie pulmonaire, consécutive à une attaque virale foudroyante. Il avait 54 ans. Cette disparition incroyable a stupéfait et bouleversé ses nombreux amis et collègues, français et étrangers, qui lui portaient, de manière unanime, la plus haute estime. Leur tristesse est immense.

André Collet était un homme d'une amabilité, d'une courtoisie et d'une discrétion exceptionnelles, et bien peu savaient qu'il souffrait durement de rhumatismes articulaires qui ne lui laissaient guère de répit et l'obligeaient à un traitement médical qui affaiblissait ses défenses immunitaires. Aucun n'imaginait, un seul instant, pareille fin, lui si jeune, si actif et si créatif, tant sur le plan de la recherche que dans son activité professorale.

André Collet était professeur à l'École Normale Supérieure de Lyon et à l'université Claude Bernard-Lyon I, depuis 1988. Il avait alors accepté de participer à l'aventure de la création de l'école et d'y développer le « Laboratoire de stéréochimie des interactions moléculaires », unité mixte CNRS/ENS Lyon, dont il était légitiment fier et auquel il était si fortement attaché. Il était membre de l'Institut Universitaire de France depuis 1992 et chevalier dans l'ordre national du Mérite depuis 1997.

Breton d'origine, André Collet débuta en 1963 ses études supérieures à l'université Pierre et Marie Curie/Paris VI. Suivant d'un pas alerte, et avec un constant succès, un cursus classique, il commença, en 1967, sa formation de « chercheur chimiste », sous la direction du professeur Jean Jacques, en rejoignant le Laboratoire de chimie organique des hormones du Collège de France. Avec cette droiture, cette fidélité intellectuelle et cette attention délicate qui le caractérisaient en toute chose, 30 ans plus tard, il ne manquait jamais de rappeler combien il leur devait. Il y prépara d'abord une thèse de troisième cycle sur le thème des analogues simplifiés de prostaglandines (1969), puis, une thèse d'État en abordant l'étude des relations entre structure moléculaire et mode de cristallisation des composés optiquement actifs racémiques. En la soutenant (1973), il montra le premier que la fréquence des dédoublements spontanés pouvait être reliée à la symétrie moléculaire ou à l'existence de motifs structuraux particuliers. Entre temps, il avait été admis, à 23 ans, comme stagiaire du CNRS, établissement au sein duquel il allait successivement être promu, attaché, chargé, puis, après un séjour post-doctoral très fructueux à l'ETH de Zurich, maître, et enfin, à 39 ans, directeur de recherche. Il était très reconnaissant au CNRS de lui avoir offert la chance de développer pleinement sa passion pour la recherche.

Ce thème de la chiralité le fascinait. Il allait, pendant plus de vingt-cinq ans, y apporter régulièrement des contributions originales de très grande valeur. C'était, pour lui, une source d'inspiration et un domaine dans lequel, riche d'une expérience unique et très appréciée des entreprises, il pensait s'investir personnellement plus encore dans les prochaines années. Seul membre français du comité scientifique permanent de « l'International Symposium on Chiral Discrimination », il était particulièrement heureux d'avoir en charge l'organisation de l'édition 2000 qui, nous l'espérons, en dépit de son absence, et en son honneur, pourra se tenir en juillet prochain, à Chamonix.

C'est, au Collège de France, il y a une quinzaine d'années, sensiblement en cette saison, que j'ai eu le plaisir de le rencontrer pour la première fois. L'École Normale Supérieure de Lyon, alors encore en gestation, avait l'objectif de recruter un chimiste à fort potentiel. Elle souhaitait lui confier la responsabilité de créer, ex-nihilo, un laboratoire de chimie expérimentale alliant synthèses d'architectures moléculaires originales et études physico-chimiques, et d'assurer, dans son domaine, la coordination de la formation des élèves normaliens, tout en y participant personnellement de manière active. Je conserve encore de cette première rencontre, dans la pénombre de son bureau envahi, dans un remarquable ordonnancement, de livres et de revues, un souvenir très vivant. Il m'avait accueilli avec beaucoup de gentillesse et d'attention et j'ai eu rapidement la conviction que sa candidature, pour peu qu'il accepte de la présenter, émergerait immanquablement parmi les toutes premières à considérer dans un ensemble pourtant relevé. Tout était à construire. Il s'est attelé à cette tâche difficile et lourde avec une grande détermination et une vision très claire des objectifs à atteindre. L'École et ses élèves lui en sont infiniment reconnaissants.

En un peu plus de 10 ans, que de chemin parcouru en recherche. Sa notoriété scientifique et celle de l'unité qu'il dirigeait sont désormais considérables. La moisson des résultats scientifiques obtenus est exceptionnelle avec quelque 150 publications du tout meilleur niveau international, le dépôt de 3 brevets et la réédition d'un livre, « *Enantiomers, racemates and resolutions* », tiré à plus de 3 000 exemplaires. Il avait en cours l'écriture d'autres ouvrages aussi prometteurs. Il a assuré, avec une grande cordialité, la direction de thèse de 14 jeunes doctorants. Il a présenté plus de 120 conférences invitées. De multiples demandes lui étaient adressées tant la qualité de ses travaux et la clarté de son exposition étaient appréciées. Il répondait également, aussi souvent que cela lui était possible, aux invitations à participer à des conférences grand public ou à des émissions radiotélévisées de vulgarisation. Il était membre actif de 6 comités de rédaction et de plusieurs sociétés savantes (SFC, ACS, RCS). Voilà quelques éléments quantitatifs qui attestent avec éclat du travail scientifique considérable accompli en si peu de temps et qui le passionnait.

Ses centres d'intérêt scientifique majeurs (stéréochimie et chiralité, reconnaissance moléculaire, matériaux moléculaires, pseudo-peptides) relevaient tous de ce qu'il aimait appeler « la sociologie moléculaire ». La lecture de ses travaux frappe l'observateur par l'élégance de sa démarche, son inventivité, la rigueur de ses démonstrations, l'étendue des compétences mobilisées associant harmonieusement la synthèse organique, la thermodynamique des solutions, la microcalorimétrie, la modélisation moléculaire, les spectrométries et les mesures physiques ou biologiques les plus variées (par

exemple, hyperpolarisabilité en optique non linéaire des polyénovanillines ou test de réponse immunitaires des hydrazino-peptides) et impliquant, chaque fois que nécessaire, des collaborations scientifiques durables et de grande qualité.

Les travaux fondamentaux d'André Collet et de ses collaborateurs dans le domaine du dédoublement spontané, une des opérations les plus délicates de la chimie moderne, les ont conduits à la création de nouvelles méthodes. Ils ont aussi considérablement fait progresser celles disponibles. Incontestablement, il était l'un des meilleurs et rares spécialistes mondiaux de ces problèmes et les résultats de ses travaux sont désormais largement enseignés et appliqués pour la production d'énantiomères purs destinés à des applications commerciales de nature médicamenteuse ou phytosanitaire. Le fait que plusieurs de ces applications n'aient pas fait et ne feront pas, le disait-il, l'objet de divulgation indique combien elles sont précieuses pour ceux qui en bénéficient.

Parmi de nombreux autres travaux qui mériteraient d'être cités, deux résultats remarquables concernent l'isolation, la détermination de la configuration absolue et la mesure du pouvoir rotatoire d'une des molécules chirales les plus simples, le fluoro-chloro-bromo méthane, rêve des chimistes depuis plus d'un siècle, et la capture hautement sélective du méthane. Ils ont été obtenus en jouant des capacités de reconnaissance moléculaire des cryptophanes, une nouvelle famille de molécules, dont il est l'inventeur. Avec l'aide de ses collaborateurs, plus de 50 membres de la famille sont sortis de ses mains et certains sont désormais commercialisés. Ici tout particulièrement, l'observateur attentif est séduit par la démarche de longue haleine qui utilise avec panache toutes les ressources offertes par la découverte des cyclotrivératrylènes, une espèce de chapeau chinois moléculaire, formé par un enchaînement de trois cycles benzéniques, auquel il a su attacher de subtils « rubans » qui lui permet de les associer par paire, face à face, pour former ces fameuses cages qui, pour certaines, sont devenues des éléments sensibles de capteurs chimiques ou des matériaux séparateurs, de les empiler pour obtenir des mésophases, ou encore de les lier à des ions métalliques pour élaborer des modèles d'enzymes ou de matériaux magnétiques.

Le mérite qui est le sien peut être plus justement établi, si l'on songe aussi à son activité d'enseignant à laquelle il apportait beaucoup de soin et qui était très appréciée des étudiants qui avaient le plaisir de suivre ses cours. Si l'on songe également à ses responsabilités administratives, d'animation scientifique ou d'évaluation : responsable d'une unité mixte du CNRS pendant 10 ans, responsable du département des Sciences de la matière de l'École pendant 2 ans, membre du Comité national de la recherche scientifique pendant 8 ans, membre du conseil scientifique du département des Sciences chimiques du CNRS, membre du Conseil national des universités, pendant 5 ans chaque fois, membre du conseil scientifique puis du conseil d'administration de l'École, sans mentionner ses collaborations continues avec de nombreux industriels. La Société Française de Chimie en 1984 (prix de la division de chimie organique), l'Académie des sciences en 1991 (prix Jecker), l'association pour le prix scientifique Philip Morris en 1997, lui ont attribué certaines de leurs distinctions les plus prestigieuses. Tous ces éléments cumulés sont impressionnants. Ils ne traduisent cependant pas, avec toute l'ampleur souhaitable, les qualités humaines d'André Collet, notamment sa rigueur morale, sa modestie et sa courtoisie naturelles, sa sensibilité et sa disponibilité, qui rendaient si agréable le travail à ses cotés.

La reconnaissance et l'estime de ses nombreux collègues et amis de la Société Française de Chimie sont à la mesure de ses éminentes qualités scientifiques et humaines, de son courage moral et physique, qui resteront longtemps vivants dans la mémoire de tous ceux qui l'ont connu.

Bernard Bigot

André Boullé (1907-1999)

Le professeur André Boullé, ingénieur chimiste et licencié ès science (Sorbonne, Paris) est entré en 1931, après son service militaire, au Laboratoire de chimie de l'École des Mines de Paris dirigé par le professeur Pierre Jolibois (futur membre de l'Académie des sciences). Ce dernier lui confie des recherches subventionnées par la Société des Mines de Potasse d'Alsace ; une partie des résultats obtenus jusqu'en 1939 par André Boullé est exposée dans sa thèse de doctorat d'État dont la soutenance ne put avoir lieu, par suite de la guerre, qu'en 1941 et lui valut son inscription sur la liste d'aptitude à l'enseignement supérieur. Il exerce alors les fonctions d'assistant (1942), puis de maître assistant à l'École des Mines de Paris.

A partir de l'automne 1944, avec la reprise progressive des activités à l'École, André Boullé devient le principal collaborateur du professeur Jolibois, qui décède le 18 février 1954. André Boullé est alors nommé (octobre 1954) professeur titulaire de chimie générale et industrielle et directeur du Centre de recherches créé par Pierre Jolibois.

Depuis plusieurs années déjà, André Boullé était chargé de cours à l'École des Hautes Études Commerciales et à l'Institut National des Statistiques et des Études Économiques (INSEE) ; il devait progressivement abandonner ces enseignements pour se consacrer entièrement à sa tâche à l'École des Mines.

Tout d'abord, il oriente l'ensemble de son enseignement de manière à attirer un plus grand nombre d'élèves vers l'industrie chimique et l'industrie pétrolière (raffinage) ; à cet effet, il organise avec succès, aidé par un groupe de collaborateurs, l'option « chimie et pétrole ».

Parallèlement, il poursuit le développement du Centre de recherches où travailleront en moyenne 25 personnes : chercheurs, thésards, techniciens... ; il reçoit une aide précieuse du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) : affectation de personnel et de crédits d'équipements ; son laboratoire obtiendra le statut de laboratoire associé au CNRS (1967).

Ses recherches se situent essentiellement dans deux domaines :

- les acides phosphoriques et les phosphates minéraux,
- les métaux (fer, cobalt, nickel...) obtenus à l'état pulvérulent par voie chimique.

Elles permettent :

- de nombreuses publications, en particulier sous forme de notes à l'Académie des sciences (75),
- la préparation d'une trentaine de thèses de doctorat soutenues par de jeunes diplômés des grandes écoles et des facultés et, parmi eux, de plusieurs étrangers,
- l'obtention de contrats d'études avec d'importantes sociétés industrielles (Pechiney, Air Liquide...) et des organismes officiels (Commissariat à l'Énergie Atomique, Bureau de Recherches Géologiques et Minières...), contrats qui permettent d'augmenter les moyens du centre en personnel et techniques de pointe : résonance magnétique nucléaire par exemple.

L'Académie des sciences reconnaît la valeur des travaux dirigés par André Boullé en lui attribuant à deux reprises l'un de ses prix ainsi que la médaille Berthelot.

Quant à la direction de l'École des Mines, elle le fait nommer officier dans l'ordre national du Mérite. M. Boullé était chevalier de la Légion d'honneur à titre militaire. Il avait déjà obtenu une citation et la Croix de guerre après la campagne de mai-juin 1940.

A la Société Chimique de France, André Boullé a été successivement :

- membre du conseil (1950-1952),
- secrétaire (1952-1956) : organisation de la célébration du Centenaire Moissan (1953),
- secrétaire général (faisant fonction) en 1957 : organisation des festivités du Centenaire de la Société sous la direction du président Delaby,
- vice-président du conseil : 1961-1963, puis 1977-1980,
- rapporteur de la commission des finances (1967-1983).

Pierre Poirier

Recherche

Le 4e Forum Scientia Europæa

Pour la quatrième année consécutive, du 19 au 22 septembre 1999, à Strasbourg, l'Académie des sciences et la Fondation Rhône-Poulenc/Institut de France ont réuni 47 jeunes scientifiques issus de 29 pays européens, dans le cadre du réseau européen Scientia Europæa. Ces jeunes ont été sélectionnés parmi plus de 350 candidatures proposées, dans chaque pays, par toutes les académies et organismes scientifiques.

Pour la première fois cette année, un « Prix Scientia Europæa », doté de 60 000 euros, a été créé pour récompenser une collaboration exemplaire, entre des jeunes de disciplines et de pays différents. Ce prix a été remis par Jean-René Fourtou, président-directeur général de Rhône-Poulenc et co-président de la Fondation Rhône-Poulenc/Institut de France, aux deux lauréats, Bo Brummerstedt Iversen, physisien à l'université Aarhus au Danemark, et Sergiu Palii, chimiste à l'Institut de Chimie de l'Académie des sciences de Chisinau en Moldavie. Leur recherche commune, démarrée grâce à leur rencontre lors du premier Scientia Europæa, en 1996, porte sur l'utilisation de la biocatalyse pour développer de nouveaux catalyseurs, plus respectueux de l'environnement, destinés à fabriquer des produits pharmaceutiques, agro-alimentaires ou de chimie de spécialités.

Véritable « marché aux idées », Scientia Europæa, créé en 1996, a pour objectif de permettre à de jeunes scientifiques issus de trois disciplines différentes - biologie, chimie et physique - de se rencontrer, d'établir des échanges nourris sur leurs travaux respectifs, enfin de faire naître de véritables collaborations interdisciplinaires entre communautés scientifiques de différents pays.

Ce forum est donc centré autour des présentations de leurs travaux par les jeunes scientifiques. Par ailleurs, trois conférences plénières, dans chacune des trois disciplines, sont proposées afin de permettre aux participants d'aborder des domaines qui ne sont pas habituellement les leurs. Cette année, ces conférences ont été animées par des personnalités, tous membres de l'Institut : Serge Haroche, physicien de l'École Normale Supérieure de Paris, Pierre Chambon, biologiste à l'université Louis Pasteur et au Collège de France et Jean-Pierre Sauvage, chimiste à l'université Louis Pasteur. Enfin, Guy Ourisson, président de l'Académie des sciences et université Louis Pasteur (Strasbourg), a animé, de façon plus large, les débats sur l'origine de la vie.

Guy Ourisson : Grand Prix de la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie 2000

Le jury international du Grand Prix de la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie a désigné Guy Ourisson, actuel président de l'Académie des sciences, comme lauréat de ce prix pour l'an 2000.

Le Lauréat a été choisi parmi une liste impressionnante de candidats dont le récent lauréat du prix Nobel de chimie 1999 : le professeur Ahmed Zewail.

La Fondation a désiré rendre hommage à notre collègue pour son œuvre originale et souvent « pionnière » dans le domaine de la chimie à la frontière de la biologie et de la géologie, et aussi pour son infatigable dévouement à la science et à la chimie au niveau international.

Par ailleurs, le 29 novembre dernier, Guy Ourisson a reçu à Zurich les insignes de docteur honoris causa de l'École polytechnique Fédérale.

Au nom de tous les collègues de la Société Française de Chimie, l'équipe rédactionnelle de *L'Actualité Chimique* présente toutes ses félicitations à Guy Ourisson.

Récompenses décernées au professeur Henri Kagan

Le **prix de « l'International Precious Metal Institute »** récompense la contribution d'un scientifique au progrès de l'industrie des métaux précieux. Le prix 1999 a été attribué à Henri Kagan et lui a été remis à Acapulco (Mexique) en juillet 1999 pour ses travaux sur la catalyse asymétrique mettant en jeu des composés du rhodium.

Le **prix Tetrahedron**, prix prestigieux créé en 1981 pour récompenser la créativité en chimie organique, a été décerné, en 1999, à Henri Kagan, pour ses travaux sur la synthèse et la catalyse asymétriques. Henri Kagan en est le troisième récipiendaire européen ayant effectué toute sa carrière en France. Cette distinction sied parfaitement à l'œuvre scientifique du professeur Kagan, novatrice dans maints domaines de la chimie, notamment la synthèse asymétrique et la catalyse énantiosélective.

Henri Kagan est professeur émérite à l'université Paris-Sud. Il est membre de l'Académie des sciences.

Les travaux de H. Kagan sur les problèmes liés à la chiralité ont débuté, en collaboration avec le professeur A. Horeau, par la détermination de la configuration absolue des alcools secondaires par dédoublement cinétique (la méthode Horeau), la synthèse asymétrique de l'acide aspartique (présentant l'une des plus fortes sélectivités obtenues de l'époque, en 1968), la double induction en synthèse asymétrique (1968). Ce concept a été repris et étendu en 1985 par S. Masamune. H. Kagan a publié le premier exemple de synthèse asymétrique mettant en jeu la lumière polarisée circulaire (LPC) lors de la synthèse d'hélicènes (1971). Il a aussi effectué des dédoublements cinétiques avec la LPC (1974). Avec la synthèse de la DIOP (1971), il introduit le premier exemple de phosphine chirale bidente qui lui permet de réaliser des hydrogénations avec les plus forts excès énantiomères de l'époque. Un très grand nombre de diphosphines chirales ont été synthétisées de par le monde depuis - et continuent de l'être.

Il a décrit le premier exemple de catalyseur « homogène » sur support, réalisant l'attache covalente de la DIOP à une résine de Merrifield (1973). C'est en 1986 qu'il introduit (dans un travail avec le professeur Agami) le concept d'effets non linéaires en catalyse asymétrique, actuellement très mentionné et dont il met en place les modèles mathématiques (1994), en décrivant plusieurs nouveaux exemples. Il étend

actuellement ce concept au dédoublement cinétique. En 1984, une modification du réactif de Sharpless lui permet de réaliser l'oxydation asymétrique des sulfures par les hydroperoxydes et d'en mettre au point une version catalytique. Il a développé ces dernières années des synthèses asymétriques efficaces de ferrocènes à chiralité plane, particulièrement utiles pour préparer de nouveaux ligands pour la catalyse asymétrique.

J.-Cl. Fiaud

Deux tandems laboratoire CNRS/entreprise à l'honneur

Paris-Ile-de-France Capitale Économique, dont la mission est de promouvoir les atouts de la région capitale et, plus particulièrement, le développement économique régional, vient d'attribuer deux de ses six trophées à deux tandems constitués par des laboratoires du CNRS et des entreprises. Ces trophées récompensent les meilleures opérations de transfert de technologie réalisées en région Ile-de-France entre la recherche publique et des entreprises industrielles ou de service.

Les deux trophées ont été décernés aux tandems :

- Laboratoire physico-chimie, pharmacotechnie, biopharmacie (unité mixte de recherche CNRS-université Paris-Sud, Châtenay-Malabry)/BioAlliance Pharma.

BioAlliance Pharma est une société d'innovation créée en 1997 par Dominique Costantini, président, et Gilles Avenard, directeur général. Elle se consacre à la lutte contre des maladies sévères comme le cancer et le sida. Cette « start-up » développe une technologie originale appelée « Transdrug® » issue des travaux du professeur Patrick Couvreur, directeur du Laboratoire physico-chimie, pharmacotechnie, biopharmacie et de son équipe. Transdrug utilise des nanoparticules pour réaliser un ciblage intracellulaire. Elle favorise l'accès à plusieurs types de classes chimiques de principes actifs. La transposition industrielle du procédé Transdrug est actuellement en cours de développement. BioAlliance vient d'inaugurer son laboratoire de recherche implanté sur le campus de la faculté de pharmacie de Châtenay-Malabry. Onze chercheurs ont déjà été recrutés et trois autres postes seront créés prochainement.

- Laboratoire de physique des solides (unité mixte de recherche CNRS-Université Paris Sud, Orsay)/Nemoptic.

Nemoptic valorise la prochaine génération de technologie d'écrans plats à cristaux liquides. Cette technologie, appelée « nématique bistable » a été développée au laboratoire de physique des solides d'Orsay par Georges Durand, directeur de recherche au CNRS et le professeur Philippe Martinot Lagarde. Cette technologie est l'aboutissement des études sur l'interaction des molécules en bâtonnets formant le cristal liquide nématique avec les parois des cellules : une impulsion électrique peut commuter les molécules sur l'une des parois d'une direction dans la direction opposée. Ceci donne pour chaque point de l'écran deux états stables (lumineux ou noir). L'image écrite par les impulsions se garde ensuite indéfiniment en l'absence d'alimentation électrique. Cette technique peut être utilisée pour les étiquettes électroniques, les cartes à puces avec afficheurs (porte-monnaie électronique) et les afficheurs à très faible consommation (ordinateurs et téléphones portables). La technologie « nématique bistable » permettra également d'augmenter le nombre de lignes des écrans et la réalisation de nouveaux afficheurs de type « papier électronique ». Nemoptic a été fondée en septembre 1998 et a déjà créé douze emplois.

Prix IUPAC Jeunes chimistes

Ce prix IUPAC a été créé pour encourager les jeunes chercheurs au début de leur carrière. Il sera attribué pour une thèse marquante des sciences chimiques.

Quatre prix annuels, de 1 000 $ et donnant droit au remboursement du voyage pour le congrès IUPAC suivant, sont prévus et si possible répartis géographiquement.

Chaque lauréat sera invité à présenter sa recherche lors du congrès de Brisbane (Australie, 1-6 juillet 2001).

• **http://www.iupac.org/news/prize.html**

Industrie

Les concentrations sur le marché des peintures se sont poursuivies en 1999

Le CEPE (Conseil Européen de l'Industrie des Peintures, des Encres d'Imprimerie et des Couleurs d'Art) a constaté, lors de sa conférence de presse annuelle, que les concentrations dans le secteur, par le biais de fusions et d'acquisitions, se poursuivent. En fait, les sociétés multinationales cherchent à augmenter leur part de marché dans leur(s) segment(s) prioritaire(s) pour une meilleure rentabilité.

C'est ainsi qu'au cours des 12 derniers mois, le marché a vu de nouvelles concentrations, conséquence de prises de contrôle et de fusions. En tout, il s'est produit plus d'acquisitions au cours des derniers mois que jamais auparavant dans un délai aussi court : Akzo Nobel a repris Courtaulds, DuPont a racheté Herberts, Kalon et Sigma ont fusionné. Dans les premiers mois de 1999, PPG a acheté l'activité réparation automobile de ICI et repris auprès d'Akzo les anciennes activités de Courtaulds dans l'aéronautique et les produits d'étanchéité. Dans le secteur des encres d'imprimerie, Sun Chemical a annoncé la reprise de Coates Lorilleux, la division encres d'imprimerie de Total/Fina.

En 1998, on estime à 23 milliards de litres, la peinture produite dans le monde entier. Sur ces 23 milliards de litres, environ 10 milliards ont été fabriqués par les dix premières entreprises, soit une part de marchés de 43 %. Ces dix entreprises sont : Akzo Nobel, ICI, Sherwin

Williams, DuPont-Herberts, Sigma-Kalon, BASF, PPG, Nippon, Valspar et RPM. Les 57 % restants sont fabriqués par environ 10 000 entreprises de taille petite et moyenne.

Les conséquences de ce processus de concentration sont particulièrement visibles dans le secteur des peintures décoratives dont la production européenne a été d'environ 3,2 millions de tonnes en 1998. En Grande-Bretagne par exemple, environ 85 % du marché des produits décoratifs sont détenus par les trois premiers producteurs du pays, alors qu'en France et en Allemagne, la situation reste légèrement différente : les grands groupes ont une part de marché d'environ 40 %.

Dans le secteur des revêtements industriels, la production européenne des peintures a été d'environ 2,6 millions de tonnes en 1998. Dans ce secteur, la concentration devient encore plus évidente si l'on examine certains segments du marché. Les groupes multinationaux détiennent 90 % du marché des peintures marines, 90 % des revêtements pour boîtes de conserve et de boisson, 88 % des peintures pour constructeurs automobiles et 80 % du marché du prélaquage.

• CEPE, Av. E. Van Nieuwenhuyse, 4, B-1160 Bruxelles, Belgique. Tél : +32 (2) 676.74.80. Fax : +32 (2) 676.74.90. E-mail: secretariat.cepe.org

Merck Eurolab SA

Prolabo et Cofralab fusionneent dans une nouvelle société : Merck Eurolab SA. L'activité commerciale se poursuit au sein de cette nouvelle entité. Les numéros de téléphone et de télécopie restent inchangés.

En revanche, à compter du 1er octobre 1999, la raison sociale Prolabo a disparu et est devenue : Merck Eurolab DIvision Prolabo.

• Merck Eurolab Divsion Prolabo, 54, avenue Roger Salengro, 94126 Fontenay-sous-Bois Cedex.

Phillips et Solvay envisagent de construire des unités de production de PE-HD aux États-Unis

Pour répondre à la demande croissante de polyéthylène haute densité (PE-HD) en Amérique du Nord, Phillips Petroleum Company [NYSE : P] et Solvay Polymers, Inc., une filiale à 100 % du Groupe Solvay (Bruxelles, Belgique) ont signé un accord de principe pour la construction et l'exploitation d'une unité de production de PE-HD aux États-Unis, qui devrait constituer le plus grand réacteur boucle du monde. Il s'agit d'un procédé qui permet de produire des résines spéciales.

Phillips et Solvay Polymers détiendront chacune 50 pour cent de cette unité de production d'une capacité annuelle de 320 000 tonnes et se partageront sa production de résines pour extrusion-soufflage. Chaque société commercialisera indépendamment sa part de la production de même que les résines fabriquées dans ses propres unités détenues par ailleurs.

L'usine, qui devrait être opérationnelle en 2002, sera construite sur un des sites américains de production d'une des deux sociétés, et il est prévu, sur un site de l'autre société, de construire une autre installation similaire qui devrait démarrer au cours de la période 2005-2007, en fonction des impératifs du marché.

Production de propylène : le procédé Méta-4

Répondant à la demande mondiale croissante en propylène, l'Institut Français du Pétrole (IFP) propose le procédé Méta-4 à régénération continue transformant l'éthylène et le butène-2 en propylène par réaction de métathèse. Le procédé opère en phase liquide à basse température en présence d'un catalyseur hétérogène dont la régénération, par combustion du coke formé, est continue. Méta-4 peut être avantageusement intégré dans un vapocraqueur en permettant l'augmentation sensible du rapport propylène/éthylène tout en absorbant le surplus de coupe C4 et en maintenant une forte production d'éthylène. La technologie Méta-4 permet également d'utiliser la coupe C_4 de FCC d'une raffinerie avec de l'éthylène pour générer du propylène additionnel.

Elf Atochem : 5 000 micro-ordinateurs offerts aux écoles

Elf Atochem, dans le contexte de la modernisation informatique, a remplacé de septembre 1998 à mai 1999 les postes de travail du personnel dans 9 pays européens : Allemagne, France, Belgique, Danemark, Italie, Espagne, Portugal, Grande-Bretagne et Pays-Bas.

Les micro-ordinateurs concernés ont été offerts aux écoles et associations de ces pays. 4 000 postes ont été fournis à près de 600 écoles en Europe, dont 2 600 en France. 1 000 autres postes ont été attribués à des associations.

Des résumés de publications sur la chromatographie planaire

Le service bibliographique de Camag (CBS) a publié son 83e volume contenant des résumés de 186 publications récentes sur la chromatographie (TLC/HPTLC) et regroupés en 38 catégories.

La chromatographie planaire en toxicologie vétérinaire et contrôle de la qualité des aliments est traitée en partie dans cette brochure qui est disponible gratuitement ou consultable sur le site Internet de Camag (www.camag.ch).

• Camag, E. Malzacher, CH-4132 Muttenz, Suisse. Tél. : +41 (61) 467 3434. Fax : +41 (61) 461 0702.

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

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

28 mars 2000

Journée de printemps de la division

Paris (ENSCP)

Division Chimie organique

(*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 54)

- **Éric Fouquet. Tél. : 05.56.84.28.29. E-mail : e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr**

30 mars 2000

Journée Chimie du Grand Delta

Avignon

Sections Languedoc-Roussillon/Provence-Alpes-Côte d'Azur

(*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 54)

- **J. Barbe. Tél. : 04.91.79.38.32. E-mail : gerctop@pharmacie.univ-mrs.fr**

15-17 mai 2000

IXth International Symposium on luminescence spectrometry in biomedical and environmental analysis, spectroscopic and imaging detection techniques

Montpellier

- **D. A. Lerner. Tél. : 04.67.14.43.23. E-mail : lerner@enscm.fr**

17-20 juillet 2000

5th European biological inorganic chemistry Conference (Eurobic-5)

Toulouse

Section Midi-Pyrénées

(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 59)

- **B. Meunier. Tél. : 05.61.33.31.46. E-mail : eurobic5@lcc-toulouse.fr**

24-28 juillet 2000

10th International Meeting of the International Humic Substances Society

Toulouse

(*L'Act. Chim.*, octobre 1999, p. 55)

- **Florence Foucaud. E-mail : Progep@ensigct.fr**

24-28 septembre 2000

ISCD 12 - Chirality 2000

Chamonix-Mont Blanc

(*L'Act. Chim.*, juin 1999, p. 47-48)

- **André Collet. E-mail : Andre.Collet@ens-lyon.fr**

Calendrier des manifestations à venir

Soirées scientifiques de l'UCBL

Villeurbanne

Les conférences se tiendront à 20 h 30, au Centre culturel et de la vie associative, 234, cours Émile Zola.

- 8 février 2000 : La catalyse de demain au service de l'environnement, par Jean-Marie Basset (UCBL, membre correspondant de l'Académie des sciences, LCOMS, CPE-Lyon).

- 9 mars 2000 : Vie marine par grande profondeur et sur les marges continentales, par Myriam Sibuet (Centre Ifremer, Brest).

- **Renseignements : Université Claude Bernard Lyon 1. Tél. : 04.72.43.14.99. Fax : 04.72.43.12.61.**

Un européen du siècle des lumières : Duhamel du Monceau

Orléans

Sous le haut patronage du ministre de l'Agriculture et de la Pêche, et sous les auspices de l'Académie des sciences, l'Académie d'Orléans rend hommage à Duhamel du Monceau :

- Exposition au muséum des sciences naturelles (2e et 3e trimestres 2000).

- Colloque au muséum des sciences naturelles le 12 mai 2000.

- Cycles de conférences

. les 30 mars et 12 octobre 2000 à la médiathèque,

. les 27 avril, 25 mai, 8 juin et 28 septembre 2000 au Muséum des Sciences naturelles, et

. le 22 juin 2000 au Conseil général du Loiret.

- **Renseignements : Académie d'Orléans, 5, rue Antoine Petit, 45000 Orléans. Tél./Fax : 02.38.53.64.81.**

18 janvier 2000

4e entretiens physique-industrie : physique du vieillissement

Paris

- **Renseignements : Société Française de Physique, 33, rue Croulebarbe, 75013 Paris. Tél. : 01.44.08.67.10. Fax : 01.44.08.67.19. E-mail : sfp@ihp.jussieu.fr Serveur : http://sfp.in2p3.fr/SFP**

26-28 janvier 2000

De la génétique à la thérapie génique

Paris

- **Renseignements : SCI, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 01.53.59.02.10. Fax : 01.45.55.40.33. E-mail : sci.fr@Wanadoo.fr Serveur : http://www.scifrance.org**

1-3 février 2000

13e Salon de l'analyse industrielle

Paris-La-Défense

- **Renseignements : MCI, 19, rue d'Athènes, 75009 Paris. Tél. : 01.44.53.72.20. Fax : 01.44.53.72.22. E-mail : mci-salons@wanadoo.fr**

1-3 mars 2000

Journées de rencontre des jeunes chimistes (Société Royale de Chimie)

Borzée (La Roche en Ardenne)

- **Renseignements : B. Lebrun, ULB, Laboratoire de chimie bio-organique, CP 160/07, 50, avenue F. Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgique. Tél. : + 32 (2) 650 29 63. Fax : +32 (2) 650 27 98. E-mail : blebrun@ulb.ac.be**

13-17 mars 1999

18th Condensed matter physics

Montreux (Suisse)

Cette conférence de la division de l'European Physical Society comporte 31 mini-colloques.

- **Renseignements : Sekretariat Prof. Dr D. Richter, S. Oubenkhir, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Allemagne. Tél. : +49 2461 61 2499/5774. Fax : +49 2461 61 2610.**

26-30 mars 2000

RECOB 8 - Rencontres en chimie organique biologique

Aussois

- **Renseignements : M. Reglier, LBS-432, Faculté des sciences de Saint-Jérôme, avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20.Tél. : 04.91.28.88.23. Fax : 04.91.98.32.08 ou 04.91.28.80.30. E-mail : recob8@lbs.u-3mrs.fr Serveur : www.recob8.u-3mrs.fr**

SFC 2000

Rennes
18-22 septembre 2000

Journée commune

Dans sa nouvelle formule, le congrès maintenant biennal de la SFC débutera par une journée commune à toutes les divisions, coprésidée par J.-M. Lehn et P.-G. de Gennes, ayant pour thème « **la chimie face aux attentes industrielles du XXIe siècle** ».

Les domaines suivants seront abordés lors de cette journée :

- Sciences de la vie et Agroressources,
- Nanotechnologies,
- Informatique et communication,
- Matériaux,
- Énergie et environnement,
- Formulation.

Thèmes et conférenciers

Les divisions animeront du mardi 19 au vendredi 22 septembre des colloques pour la plupart interdisciplinaires. Pour ces colloques, les conférences plénières seront accompagnées de séances d'affiches et de communications orales.

A ce jour, les thèmes retenus sont :

- Agrégats métalliques et composés intermétalliques : A. Simon (Stuttgart), J. Etourneaux (Bordeaux).
- Catalyse et polymères : M. Brookhart (Caroline du Nord), R.F. Jordan (Chicago), Y. Gnanou (Bordeaux).
- Catalyse industrielle (SCI-SFGP-SFC).
- Chimie sur support et chimie combinatoire : S.V. Ley (Cambridge), V. Dive (CEA, Saclay), W.H. Weinberg (Santa Clara).
- Chimie verte et environnement : J.H. Clark (York), K.R. Seddon (Belfast), W. Leitner (MPI, Mülheim/R).
- Chiralité et synthèse asymétrique : R. Noyori (Nagoya), H. Kagan (Orsay).
- Couches minces.
- Électrochimie analytique : C. Amatore (ENS, Paris), H. Girault (EPF, Zurich), S. Andresio (INSA, Lyon).
- Formulation et industrialisation (SFGP-SFC).
- Interactions lumière-molécules.
- Interface chimie organique-biologie : M.-C. Lasne (Caen).
- Lasers et industrie.
- Matériaux pour l'optique.
- Métathèse et applications synthétiques : A. Hoveyda (Boston), F. Noels (Liège), S Blechert (Berlin).
- Modélisation et catalyse.
- Nanosciences : J.-C. Bertolini (IRC, Lyon).
- Rôle des métaux dans les processus biologiques.
- Synthèse organique : P. Renaud (Fribourg), A. Greene (Grenoble).
- Verres et céramiques : H. Arribart (Saint-Gobain,Aubervilliers).

Jeunes sociétaires

L'après-midi du 20 septembre, à partir de 16 heures, sera entièrement consacré aux jeunes sociétaires. Il portera sur les problèmes d'emploi, de métiers et de formations.

Ce congrès, tourné vers le XXIe siècle, doit permettre à un grand nombre d'étudiants de troisième cycle et d'élèves-ingénieurs d'être présents. Des conditions particulièrement avantageuses leur seront consenties.

Site Internet

Le site Internet de la SFC (http://www.sfc.fr) présentera au fur et à mesure de leur avancement le contenu de ces différents colloques. Dès à présent, retenez ces dates :

15 décembre 1999 : envoi de la première circulaire

15 mars 2000 : envoi de la deuxième circulaire

15 mai 2000 :

- retour des fiches d'inscription à taux préférentiel, des fiches de réservation hôtelière

- envoi des résumés des affiches

15 août 2000 : diffusion du programme complet sur le site

PRIX 1999

Grands prix

Prix Le Bel : Jean-Claude Chottard

Prix Süe : Bernard Cabane

(*L'Actualité Chimique*, août-septembre 1999, p. 48-49).

Prix des divisions

Catalyse

• Véronique Dufaud

Véronique Dufaud, 36 ans, est chargée de recherche première classe au CNRS, dans le Laboratoire de chimie organométallique de surface, dirigé par le professeur J.-M. Basset, laboratoire dans lequel elle avait effectué sa thèse de doctorat avant d'effectuer un stage post-doctoral à l'université de Munich. Durant ce stage, son étude a porté sur la synthèse de modèles moléculaires solubles d'oxydes en utilisant des ligands polysiloxy.

Les thèmes de recherche développés depuis son arrivée dans l'équipe de J.-M. Basset s'orientent selon deux axes : la chimie organométallique de surface sur oxydes et la synthèse de modèles moléculaires solubles. Les points forts de son activité actuelle concernent deux grandes classes de réaction :

- Les réactions de polymérisation des oléfines en présence de métallocènes supportés ;
- Les réactions de dégradation hydrogénolysante de polymères hydrocarbonés catalysées par des hydrures métalliques supportés.

Véronique Dufaud est à la tête de deux brevets et 17 publications.

Chimie de coordination

• Anna Proust

Anna Proust est maître de conférences à l'université Pierre et Marie Curie.

Ce prix récompense d'abord ses acquis de recherche dans le domaine de la synthèse, la réactivité et les propriétés physiques des polyoxométallates. L'aspect le plus remarquable de l'activité de A. Proust concerne la fonctionnalisation des polyoxométallates. Les résultats qu'elle a

obtenus dans ce domaine confèrent une nouvelle dimension à la chimie de ces composés. Ils ouvrent également de très intéressantes perspectives quant à l'incorporation de ces espèces dans de véritables matériaux, voire même des dispositifs moléculaires.
Ce prix récompense aussi les efforts déployés par Anna Proust pour repenser l'enseignement de sa discipline.

Chimie organique

• Prix pour un universitaire : Alain Van Dorsselaer

Alain Van Dorsselaer, 50 ans, est directeur de recherche au CNRS à l'université Louis Pasteur de Strasbourg. Il a soutenu une thèse en géochimie organique consacrée à l'étude des dérivés hopaniques dans le laboratoire de Guy Ourisson. Il a effectué ensuite un stage post-doctoral à Bethesda. Nommé chargé de recherche en 1978, il étudie les protéines de la myéline du cerveau et utilise à cette occasion la spectrométrie de masse pour le séquençage de protéines. Au cours de collaborations avec J-P. Sauvage, il développe une nouvelle méthode de volatilisation/ionisation de composés lourds.
En 1989, il constitue un groupe de recherche indépendant au sein de l'URA 31 dirigée par P. Albrecht, puis prend la responsabilité du service de spectrométrie de masse. Depuis cette époque, il a développé cet outil dans l'analyse des protéines recombinantes, la caractérisation de protéines naturelles et de leurs modifications post-traductionnelles (phosphorylation, acétylation, glycosylation...). L'acquisition du premier spectromètre électrospray européen en 1990 constitue le début d'une recherche de fond visant à analyser les protéines de masse > 10 kD et à améliorer la qualité des spectres obtenus. Un progrès décisif en terme de sensibilité a été réalisé par l'introduction, dans cette équipe, de l'ionisation par nanoélectrospray en MS-MS.
La spectroscopie d'édifices supramoléculaires de synthèse a également été abordée permettant la caractérisation de complexes de taille de plus en plus élevée : l'étude de complexes protéiques non covalents et de leur modification lors de la fixation de substrats, de cofacteurs ou d'inhibiteurs en constitue sans doute une des plus belles illustrations. Ce travail trouve une application particulièrement intéressante dans le criblage utilisé par l'industrie pharmaceutique pour optimiser la structure d'un inhibiteur.
Le lauréat est auteur de plus de 130 publications dont environ 90 depuis 1990. Ses travaux ont un fort impact européen et international.

• Prix pour un industriel : Guilhaume de Nanteuil

Guilhaume de Nanteuil, 43 ans, est directeur de la division Chimie à l'Institut de Recherches Servier à Suresnes. Ingénieur chimiste, il a préparé une thèse à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS sous la direction de Pierre Potier, thèse soutenue en 1985. Il a ensuite effectué un stage post-doctoral dans le laboratoire du professeur A. S. Kende à l'université de Rochester.
Les travaux effectués par Guilhaume de Nanteuil depuis son arrivée dans le groupe Servier ont concerné la synthèse organique appliquée à la chimie thérapeutique. Il s'est intéressé à la chimie organique de molécules très variées (aminométhyl-pipéridines, imidazoles, guanidines, 2,4-thiazolidines-diones, dérivés bicycliques azotés, trifluorométhylcétones, dérivés d'acide boronique, etc.). Actuellement, il est impliqué dans des recherches concernant les domaines du cardiovasculaire (plus particulièrement la thrombose), de l'inflammation (arthrose) et des anti-cancéreux. Parmi les succès les plus probants obtenus dans son équipe, il faut citer la mise en développement clinique d'un antithrombotique, anti-coagulant actif par voie orale et d'un inhibiteur de la prolyl-endopeptidase responsable de la dégradation de neuropeptides impliqués dans les processus de mémorisation. Les travaux du lauréat ont été concrétisés par 23 publications et 24 brevets.

• Prix de thèse : Jean-François Betzer

Jean-François Betzer, 30 ans, a effectué ses études universitaires à l'université de Montpellier avant de devenir ingénieur ENSCP. Un financement BDI avec Rhône-Poulenc-Rorer lui a ensuite permis de préparer une thèse au sein de l'École polytechnique, dans le groupe du professeur Jean-Yves Lallemand, sous la direction d'Ange Pancrazi, thèse qu'il soutiendra en 1998. Son travail a porté sur l'étude de l'hydrostannylation d'alcynes et d'énynes pour la préparation de systèmes triéniques utilisés dans la synthèse totale d'antibiotiques naturels comme la kyjamicine. Les travaux de Jean-François Betzer ont fait l'objet de 8 publications, dont 5 sont issues de son doctorat.
Le lauréat est actuellement en stage post-doctoral dans le laboratoire du professeur L. Ghosez à Louvain-La-Neuve.

Chimie physique

• Prix de la division : Éric Levillain

Éric Levillain est chargé de recherche au Laboratoire d'ingénierie moléculaire et matériaux organiques UMR CNRS 6501 à la faculté des sciences de l'université d'Angers. Le prix de la division lui a été décerné pour ses travaux en spectroélectrochimie résolue dans le temps et son application à l'étude de nouveaux matériaux conducteurs.

• Prix jeune chercheur : Christophe Chipot

Christophe Chipot est chargé de recherche au Laboratoire de chimie théorique de l'université Henri Poincaré - Nancy I. Le prix jeune chercheur lui a été décerné pour ses travaux sur la modélisation des systèmes d'intérêt biologique et, tout particulièrement, l'étude de la dynamique et des interactions des membranes lipidiques.

Chimie du solide

• Philippe Barboux

Philippe Barboux est directeur de recherche au Laboratoire de physique de la matière condensée de l'École polytechnique.
Agé de 41 ans, il est dans l'équipe de J.-P. Boilot où il travaille sur l'élaboration de matériaux céramiques par voie sol-gel. Auteur d'une centaine de publications, il a déjà présenté une dizaine de conférences invitées dans des congrès internationaux et vient de passer directeur de recherche (DR2) au CNRS. Il est aussi maître de conférences à l'École polytechnique où il enseigne la chimie du solide.

Autres prix

Prix ACROS-SFC

• Jieping Zhu

Jieping Zhu, 34 ans, est chargé de recherche au CNRS au sein de l'UPR 2301 (Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS à Gif-sur-Yvette) depuis 1993. Après des études en Chine, il a préparé un doctorat de l'université de Paris-Sud (1991) sous la direction de H.-P. Husson et effectué un stage post-doctoral à l'université du Texas, sous la direction de Sir Derek Barton.
Depuis 1993, Jieping Zhu a développé plusieurs approches de synthèses totales [Vancomycine, Teicoplanine, K-13 (inhibiteur de conversion de l'angiotensine), RA-VII (agent antitumoral antibiotique), Sanjoinine G1, Acérogine A.B.C.L., Acéroside IV, Hapalosine et dérivés]. Ces approches ont conduit à plusieurs avancées méthodologiques, en particulier pour la protection et déprotection de fonctions (éthers arylallyliques, hydroxyles de l'acide gallique), la synthèse chimioenzymatique (utilisation de la subtilisine pour hydrolyser un ester). Il a également mis au point un nouveau réactif de transfert du groupe triflate sur les phénols.
53 publications et un brevet sont issus de son travail (dont 46 depuis 1993). Le lauréat a été invité à présenter une trentaine de conférences en France et à l'étranger. Ses travaux de recherche ont déjà été récompensés par l'attribution du prix « Progrès en Science et Technologies » en 1989 en Chine et de la médaille de bronze du CNRS en 1996.

Prix de thèse Dina Surdin

• Didier Bourissou

Didier Bourissou, 26 ans, est chargé de recherche au CNRS au Laboratoire hétérochimie fondamentale et appliquée à l'université Paul Sabatier de Toulouse.

La médaille Lavoisier remise à la Société chimique allemande (GDCh)

A l'occasion du cinquantenaire de la GDCh (Gesellschaft Deutscher Chemiker), le président de la Société Française de Chimie, Philippe Desmarescaux, a remis au président de la GDCh, le professeur E. Meyer-Galow, la médaille Lavoisier, la plus haute distinction de la Société Française de Chimie.

C'est la première fois que la médaille Lavoisier est remise à une personne morale. Dans son discours, le président Philippe Desmarescaux a rappelé le prestigieux passé de la Deutschen Chemischen Gesellschaft, fondée en 1867, qui a précédé l'actuelle Société créée en 1949.

Il a évoqué la dimension européenne de Lavoisier, dimensions que l'on retrouve dans les récentes initiatives de la GDCh pour construire avec d'autres sociétés chimiques la communauté européenne des chimistes pour laquelle la SFC et ses membres s'engagent résolument.

Sa formation a été exceptionnellement brillante : ENS Ulm ; major du magistère interuniversitaire de chimie, du DEA de chimie organique et bioorganique (Paris VI) et de l'agrégation de chimie.

Il a effectué un stage de maîtrise à l'université de Nice, un stage de DEA à Paris V et son service militaire au Laboratoire hétéroéléments et coordination à l'École polytechnique.

La thèse de Didier Bourissou, soutenue en janvier 1998 au Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, sous la direction de Guy Bertrand, s'intitule : « Synthèse de nouvelles espèces phosphorées hautement réactives ». Elle décrit des résultats importants et originaux sur les alcynylcarbènes stables et les phosphaalcynes, espèces rares et instables, à liaisons triples carbone-phosphore. Cependant, les résultats les plus spectaculaires et prometteurs, en utilisant de façon magistrale la chimie expérimentale de synthèse, la chimie théorique et la chimie des métaux de transition, concernent les 1-*H*-diphosphirènes (cycles insaturés à 3 chaînons comportant 2 atomes de phosphore), leurs complexes des métaux de transition et les premiers cations diphosphirényles.

Les travaux du lauréat ont déjà fait l'objet de plusieurs publications.

Prix de thèse Sigma-Aldrich

• Michel Piquet

Michel Piquet, 26 ans, a effectué ses études universitaires à Rennes. Après l'obtention de la maîtrise, il a fait un stage chez Rhône-Poulenc à Lyon pendant 6 mois. Il intègre ensuite le laboratoire de Pierre Dixneuf où il prépare le DEA puis une thèse intitulée : « Nouvelle activité de catalyseurs et de précatalyseurs du ruthénium pour l'isomérisation d'alcools propargyliques, l'addition de Michael et la métathèse d'oléfines ». La thèse est soutenue en décembre 1998, avec le label européen, en ayant réalisé une partie des travaux expérimentaux au Max-Planck Institut de Mulheim.

La contribution de Michel Piquet présente deux aspects : l'un inorganique avec la préparation de catalyseurs et de précatalyseurs du ruthénium, l'autre en synthèse organique avec l'utilisation des complexes du ruthénium précédemment préparés.

Le travail du lauréat a donné lieu à 6 publications et à 1 brevet européen. Michel Piquet est actuellement en stage post-doctoral aux Pays-Bas. Il a été président du Club des jeunes sociétaires SFC de la section Bretagne-Pays de Loire.

Prix du Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères (GFP)

• Gero Decher

Gero Decher occupe actuellement la fonction de professeur de chimie à l'université Louis Pasteur, et mène ses travaux de recherche à l'Institut Charles Sadron (ICS), UPR 22 du CNRS, à Strasbourg.

Après un travail de thèse sur « l'Autoassemblage de systèmes supramoléculaires : synthèse, caractérisation et propriétés biologiques », réalisé en 1986 au laboratoire de H. Ringsdorf, Johannes Gutenberg-Universitat de Mayence (Allemagne), G. Decher a entrepris un stage post-doctoral au laboratoire de Ciba-Geigy, Fribourg (Suisse).

De mars 1988 à septembre 1994, il a occupé un poste d' « assistant professor » à l'université de Mayence et a effectué des recherches sur le thème « Préparation, structure et dynamique de nouveaux films organiques ultraminces » à l'Institut für Physikalische Chemie (Laboratoire du Pr. H. Méhwald). C'est au cours de cette période qu'il découvre la méthode de fabrication de films moléculaires multicouches par adsorption successive de polyanions et polycations qui lui vaudra, en particulier, le Prix R. Zsigmondy de la Société allemande des Colloïdes en 1991.

En 1994, il est nommé professeur associé et rejoint l'Institut Charles Sadron (CNRS-UPR 22) pour y développer des travaux orientés pour l'essentiel vers les études fondamentales ainsi que vers les applications des films moléculaires multicouches. Parmi les nombreux projets de G. Decher, il convient de citer ceux qui touchent aux domaines de la catalyse, de l'optique non linéaire, des assemblages de polymères assistés par colloïdes, des biocapteurs.

Responsable depuis janvier 1997 du groupe de recherche « Chimie des systèmes associatifs » de l'ICS, G. Decher joue par ailleurs un rôle clé dans les relations du laboratoire avec les partenaires étrangers.

CLUB DE JEUNES

Lille

Vincent Tugaut (1972-1999)

Le Président fondateur de la section de jeunes sociétaires de la Section Nord-Pas-de-Calais-Picardie nous a quittés accidentellement le 6 juin de cette année.

Après ses classes préparatoires à Amiens, il a effectué sa licence et sa maîtrise de chimie à Lille pour continuer ses études et obtenir son DEA en 1995.

Durant cette période, il a animé de manière particulièrement active le Club de jeunes de la section locale de la SFC, en tant que président fondateur en 1995.

Son action à ce titre s'est manifestée par la création d'un bulletin mensuel « *Le Chti Chimiste* » dont le comité de rédaction était constitué de membres du bureau et de volontaires du club de jeunes sociétaires.

Ayant un sens aigu du travail d'équipe, il a su insuffler chez les étudiants en chimie de l'université de Lille un esprit associatif particulièrement fort, lui permettant d'assurer la cohésion nécessaire à la bonne marche du club : nombreuses ont été les visites d'entreprises ou de laboratoires y compris dans des régions plus éloignées. A l'écoute aussi des besoins des pays moins favorisés, il avait fait financer par son club l'accueil de délégations d'étudiants polonais et roumains lors de manifestations scientifiques non seulement à Lille, mais aussi à Paris.

C'est encore grâce à son initiative et bien sûr à son concours actif et celui de son club, que s'est mise en place la première Journée des jeunes chercheurs de notre section régionale en septembre 1996, dont la 4e édition vient de se dérouler le 2 décembre 1999.

Après son service national, il prépare à Strasbourg un diplôme de 3e cycle au Centre d'Études International de la Propriété Industrielle où il continue son engagement à la vie associative en étant délégué de sa promotion (1997-1998).

Son stage à Sophia Antipolis dans une filiale de

L'Oréal lui avait valu d'être embauché par cette société début 1999.
C'est donc à l'aube de sa vie professionnelle que Vincent a été arraché aux siens.
Nous garderons de lui l'image d'une personne hors du commun pour ce qui concerne la vie de groupe et d'un enthousiasme communicatif.
Discrétion, efficacité étaient aussi deux traits de caractère que nous pouvons lui donner, tant dans ses actions collectives que durant ses études de DEA, de 3e cycle et dans sa courte vie professionnelle.
Par son esprit d'initiative, Vincent Tugaut a su creuser un sillon dans la vie des chimistes lillois ; même si le « *Chti Chimiste* » est désormais orphelin, le succès grandissant des Journées jeunes chercheurs en est la manifestation la plus profonde.
Nous adressons à sa famille toute notre sympathie en l'assurant que tous ceux qui l'ont connu se souviendront de l'exemple d'une personne d'une extrême gentillesse et au cœur généreux, telle que l'on souhaiterait en rencontrer plus souvent à l'aube de l'an 2000.

A. Mortreux
Ancien Président
section régionale Nord-Pas-de-Calais-Picardie

PARRAINAGES

20-22 décembre 1999

1st French-Israeli bi-national workshop on catalysis

Paris

Une rencontre, organisée sous l'égide du ministère des Sciences israélien, de l'ambassade de France en Israël et de la Conférence des Grandes Écoles, réunira français et israéliens, chercheurs universitaires et industriels à Paris (ENSCP). Elle est patronnée par la division Catalyse de la SFC.
Programme scientifique :
Session I (catalyse environnementale) : oxydation de polluants i) dans l'air, ii) dans l'eau, iii) par photocatalyse.
Session II (chimie organométallique) : chimie organométallique et catalyse.
Des conférences et tables rondes permettront à tous de discuter de problèmes scientifiques et de faire naître de nouvelles collaborations.

- **Renseignements : Session I : C.M. Pradier.**
  E-mail : pradier@ext.jussieu.fr
  Session II : C. Aubert.
  E-mail : aubert@ccr.jussieu.fr

3-4 février 2000

1re Journées : Chimie, soleil, énergie et environnement

Saint-Avold

Cette journée est organisée par le LCI (Laboratoire de chimie industrielle, université de Metz) et le LSGC (Laboratoire des sciences du génie chimique -CNRS-ENSIC-INPL, Nancy), avec pour objectif de faire le point sur l'utilisation du rayonnement solaire dans les domaines de la dégradation des effluents et dans les procédés thermochimiques avec comme thèmes : le traitement de l'eau par photocatalyse, la destruction des COV par photocatalyse et les procédés thermochimiques solaires.

- **Renseignements : Didier Robert, Laboratoire de chimie industrielle (LCI), rue Victor Demange, 57500 Saint-Avold.**
  Tél. : 03.87.93.91.00. Fax : 03.87.93.91.01.
  E-mail : drobert@iut-metz.fr

10-15 septembre 2000

ICNMTA 2000 - 7e Conférence internationale sur la technologie et les applications des microsondes nucléaires

Bordeaux

ICNMTA 2000 est une conférence scientifique internationale organisée par trois instituts de recherche français spécialistes de l'analyse par microsonde nucléaire : le Laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS), le Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CNRS/Université de Bordeaux 1), et le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (CNRS/ministère de la Culture). Trois unités de recherche du département des Sciences chimiques du CNRS sont ainsi associées dans cette organisation : UMR 9956, URA 451 et UMR 171.

- **Renseignements : Richard Ortega, ICNMTA 2000, CENBG, BP 120, Le Haut Vigneau, 33175 Gradignan.**
  Tél. : 05.57.12.09.07. Fax : 05.57.12.09.00.
  E-mail : ortega@cenbg.in2p3.fr
  Serveur : http://icnmta2000.in2p3.fr

9-11 octobre 2000

SPICA 2000 - International Symposium on preparative and industrial chromatography

Zurich (Suisse)

- **Renseignements : Spectrum Events AG, SPICA 2000, Weinbergstrasse 11, 8001 Zürich, Suisse.**
  Tél. : +41 (1) 252 50 30. Fax : +41 (1) 251 31 49.
  E-mail : spica2000@spectrum-ch.com
  Serveur : www.spectrum-ch.com

ANALUSIS
European Journal of Analytical Chemistry (EurJAC)

Sommaire du n° 7/99

• Dossier : Biosensors
- Foreword, by F. Bedioui.
- Fabrication of biosensors by attachement of biological macromolecules to electropolymerized conducting films, by S. Cosnier, Ch. Gondran.
- Selective and sensitive electrochemical biosensing of superoxide anion production by biological system : a short overview of recent trends, by M. Pontié, F. Bedioui.
- Recent developments towards disposable screen-printed biosensors incorporating a carbon ink modified with the redox mediotor. Meldola's Blue, by R. Wedge, R.M. Pemberton, J.P. Hart, R. Luxton.
- Development of new polymeric membranes for ENFETs for biomedical and environmental applications, by N. Jaffrezic-Renault, K. Wan, A. Senillou, J.M. Chovelon, C. Martelet.
- Effect of the mutarotase on the analytical behaviour of modified carbon paste type glocose biosensor, by S. Guegen, M. Boujtita, N. El Murr.
- Graphite-Teflon-tyrosinase composite electrodes for the monitoring of phenolic compounds in predominantly non aqueous media, by B. Serra, E. Mateo, M. Pedrero, A.J. Reviejo, J.M. Pingaron.
- Organic phase immunosensors, by S.J. Setford, S. Kröger, A.P.F. Turner.
- Biosensors based on piezolectric transducers, by K. Bizet, C. Gabrielli, H. Perrot.
- Magnetic transducers in biosensors and bioassays, by K. Larsson, K. Kriz, D. Kriz.
- Developments of immunosensors based on commercially avaible surface acoustic wave (SAW) devices, by N. Barié, H. Sigrist, M. Rapp.
- Biosensors : the stability problem, by T.D. Gibson.
- DNA Chips : from elaboration to application, by E . Souteyrand.

• Original articles
- Detection of the radiolysis of solid ampicillin by UV-detection, by M. Gibella, B. Tilquin.
- Verification of quality of brandies and cognacs using GC/MS method, by V.N. Vlassov, D.S. Maruzhenkov.
- The synergetic effect of redox mediators and peroxidase in a bienzymatic biosensor for glucose assays in FIA, by N. El Murr.

PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les plis cachetés suivants (droits de garde 80 F par pli cacheté déposé) :
- le 2 novembre 1999, de M. C. Le Roux, enregistré sous le n° 341.
- le 17 novembre 1999, de J. Bressieux, T. Deforth, G. Mignani, C. Pusineri (Rhodia Chimie-Rhodia Silicones, réf. S/SF/99092), enregistré sous le n° 342.
- le 17 novembre 1999, de J. Bressieux, T. Deforth, G. Mignani, C. Pusineri (Rhodia Chimie-Rhodia Silicones, réf. S/SF/99093), enregistré sous le n° 343.
- le 17 novembre 1999, de L. Gambut (Rhodia Chimie-Rhodia Silicones, réf. S/SF/99094), enregistré sous le n° 344.

Paris-Ile-de-France : la bourse de l'emploi, çà bouge... !

Nicole Leray, Bernard Brunie *délégués à l'emploi de la SFC*

La « bourse de l'emploi » de Paris-Ile de France diversifie ses activités de manière à proposer aux jeunes chimistes demandeurs d'emploi une aide concrète, spécifique de la chimie, dans leur recherche d'emploi, à savoir :
- mieux connaître les métiers de la chimie,
- présenter CV et lettre de motivation pertinente,
- se préparer à l'entretien d'embauche.
Plusieurs actions sont réalisées ou sont en cours de réalisation :
• Tables rondes sur les métiers de la chimie (19 octobre 1999),
• Préparation d'une journée « simulation entretien d'embauche » (prévue le 14 janvier 2000),
• Un club « objectif emploi », animé par deux jeunes sociétaires, démarre.

Table ronde sur les métiers de la chimie

Quatre professionnels sont venus nous présenter leur parcours, leur métier :

- **Une journaliste technique** en CDD depuis un an (4 ans de recherche d'emploi après un doctorat).

Après nous avoir décrit le travail qui est le sien (interviews, contacts, rédaction), elle nous a parlé des métiers de la communication (journalisme, éditions scientifiques, communication d'entreprise). Elle a insisté sur la nécessaire remise en question et, lorsque l'on n'envisage pas ce débouché au départ, sur la nécessité de changer complètement son projet professionnel. Elle a insisté sur le fait qu'il fallait « oser » demander de collaborer même bénévolement, « oser » demander à rédiger des piges, autant d'activités qui permettent de justifier d'un minimum d'expérience professionnelle permettant ultérieurement de poser sa candidature dans le monde du journalisme et de la communication.

- **Un ingénieur** (issu d'une grande école) travaillant dans une grande entreprise

Au cours de dix ans de pratique professionnelle, il a occupé des fonctions diverses : ingénieur production, ingénieur formulation, ingénieur technico-commercial, ingénieur de recherche. Il nous a montré que toutes ces fonctions pour différentes qu'elles paraissent sont en réalité très proches du point de vue du savoir-faire. Dans une entreprise, l'autonomie d'action des cadres est fondamentale, il faut lorsqu'un problème se pose trouver une solution dans les meilleurs délais, souvent même dans la journée. Il importe d'être à l'écoute du « terrain », de tous les partenaires impliqués dans la production, des clients de l'entreprise, des acheteurs etc.

- Un ingénieur occupant un poste d'**ingénieur commercial** dans une petite PME

Dans une telle entreprise, les tâches sont peu séparées, et il est nécessaire de connaître tous les rouages de la PME. L'ingénieur est amené à voir les clients et leur proposer des solutions aux problèmes techniques qu'ils se posent, à voir les acheteurs, à gérer le personnel. Il a montré le rôle des PME comme gisement d'emplois pour les diplômés en chimie (**70 % des embauches en France sont faites par les PME**).

- Un ingénieur docteur travaillant dans une grande entreprise comme **ingénieur recherche & développement**

Il a insisté sur la différence qui existe entre la recherche fondamentale dans un laboratoire universitaire et la recherche & développement telle qu'elle se pratique dans l'industrie. Dans l'industrie, les délais sont nécessairement courts, l'ingénieur a moins le temps d'approfondir son sujet à partir du moment où la solution a été trouvée. L'ingénieur est souvent amené à travailler dans un secteur très différent de celui pour lequel il a été formé. Il est donc indispensable de s'adapter à un problème nouveau, de savoir ouvrir les livres pour y trouver l'information et apprendre pour mieux résoudre.

Conclusion

Tous les intervenants ont insisté sur la nécessité pour toutes fonctions dans l'entreprise, de connaître les langues étrangères et, en particulier, l'anglais.

D'autre part, la formation « tout au long de la vie » est indispensable pour rester au niveau de sa fonction et, éventuellement, être amené à effectuer d'autres métiers dans l'entreprise.

Objectif emploi

Le club « Objectif emploi » ayant pour but de favoriser l'insertion dans l'industrie chimique des titulaires de diplômes bac + 4 à bac + 8 est créé.

Plusieurs objectifs sont déjà ciblés :

- réunion entre demandeurs d'emploi pour débattre de l'approche de l'entreprise, discuter des difficultés rencontrées lors des entretiens et échanger les points de vue sur la présentation des CV, lettres de motivation et sur la présentation orale ;
- définition des thèmes de conférences et de tables rondes autour des entreprises et des différents métiers de la chimie ;
- simulation d'entretiens collectifs et individuels par des professionnels.

Il est également proposé de manière plus générale d'étendre les objectifs de ce club en établissant des contacts avec les entreprises, en prenant bien en compte, en particulier, les PME-PMI.

Journée « simulation d'entretien d'embauche »

Une première réunion « simulation d'entretien d'embauche » s'est tenue en avril 1999. La prochaine journée est prévue le 14 janvier 2000. Nous ferons parvenir aux intéressés une liste de fonctions dans des métiers différents de la chimie parmi lesquelles chacun choisira celle qui lui convient le mieux. Le jeune en recherche d'emploi aura une simulation d'entretien d'embauche avec un recruteur professionnel. Au terme de cet exercice, un bilan collectif, et éventuellement personnalisé, sera tiré.

Offres

Cette rubrique est consultable sur notre site Internet (http://www.sfc.fr, rubrique bourse de l'emploi.). Vous y trouverez des offres que nous n'avons pu publier dans L'Actualité Chimique *compte tenu des délais d'impression.*

97290 - Professeur ordinaire de chimie inorganique moléculaire

L'Institut de Chimie (faculté des sciences - université de Neuchâtel, Suisse) nous informe qu'un poste de professeur est mis au concours.

Le titulaire de cette chaire devra assumer l'enseignement en chimie inorganique et analytique pour les étudiants en chimie, pharmacie et biologie.

Une orientation de recherche en chimie bioinorganique, ou tout autre s'intégrant dans les domaines de la catalyse ou de la reconnaissane moléculaire est souhaitée.

Le nouveau professeur sera amené à collaborer avec les Instituts de chimie des universités de Berne et Fribourg dans le cadre de la convention BENEFRI.

Les places mises au concours à l'université de Neuchâtel sont ouvertes indifféremment aux femmes et aux hommes.

Traitement et obligations : selon conditions légales.

Entrée en fonction : **1er octobre 2000**.

Les candidatures doivent être présentées avec curriculum vitae, liste des publications, projets de recherche et références, au Service de l'enseignement universitaire, Château, 2001 Neuchâtel, **jusqu'au 31 décembre 1999.**

- **Renseignements : Monsieur le Directeur de l'Institut de Chimie, avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel, Suisse.**
  Tél. : +41 (32) 718.24.29.
  E-mail : raphael.tabacchi@ich.unine.ch

L'Université Catholique de Louvain (Belgique) offre deux postes à temps plein (97291-97292) au département de Chimie pour 2000-2001 :

97291 - Poste académique en chimie physique

a) Description de fonction

Le titulaire de ce poste développera des recherches dans le domaine de la chimie physique expérimentale. Une activité faisant appel à diverses **techniques analytiques** et permettant d'établir des relations avec d'autres groupes de recherche du département de chimie (chimie des polymères, analyse structurale, photochimie, photophysique, chimie des matériaux, chimie inorganique, électrochimie, spectroscopie, etc.) serait privilégiée.

Il sera amené à prendre en charge ou à participer à des **enseignements en chimie analytique**, en **chimie générale** et, éventuellement, dans divers domaines de la **chimie physique expérimentale**.

b) Qualifications requises

- Titre de docteur en sciences.
- Expérience de recherche postdoctorale acquise, en partie au moins, dans un laboratoire extérieur à l'institution d'origine.
- Expérience scientifique reconnue par des publications de niveau international dans les domaines de la chimie analytique ou de la chimie physique expérimentale.
- Compétences pédagogiques confirmées
- Aptitudes à animer un groupe de recherche et à entretenir des collaborations.

97292 - Poste académique en chimie physique

a) Description de fonction

Le titulaire de ce poste développera des recherches dans le domaine de la chimie physique expérimentale. Une activité faisant appel à des spectroscopies et permettant d'établir des relations avec d'autres groupes de recherche du département de chimie (chimie des polymères, analyse structurale, photochimie, photophysique, chimie des matériaux, chimie inorganique, électrochimie, spectroscopie, etc.) serait privilégiée.

Il sera amené à prendre en charge ou à participer à des **enseignements en chimie physique expérimentale et en chimie générale**.

b) Qualifications requises

- Titre de docteur en sciences.
- Expérience de recherche postdoctorale acquise, en partie au moins, dans un laboratoire extérieur à l'institution d'origine.
- Expérience scientifique reconnue par des publications de niveau international dans les domaines de la chimie physique expérimentale.
- Compétences pédagogiques confirmées - Aptitudes à animer un groupe de recherche et à entretenir des collaborations.

- **Les candidatures sont à adresser, avant le 15 janvier 2000, au professeur Marcel Crochet, recteur de l'université, Place de l'Université 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique, sous les réf. SC 2000/02 ou SC 2000/03, accompagnées de trois lettres de recommandation.**
  Renseignements : Professeur D. Peeters, Unité de Chimie physique moléculaire et de cristallographie. Tél. : +32 (10) 472 819. Fax : +32 (10) 472 707.
  E-mail : peeters@cpmc.ucl.ac.be
  (Faculté des Sciences, Doyen Professeur Francis Borceux, Place des Sciences,
  2B- 1348 Louvain-laNeuve).
  Pour des informations sur le département de chimie à l'UCL, voir aussi http://www.chim.ucl.ac.be/

97293 - Vacataires en physique et chimie

L'Académie de Paris recherche, pour l'année scolaire 1999-2000, des vacataires pour enseigner la physique et la chimie en collège et en lycée à Paris.

Diplôme minimal requis : licence, mais il est préférable d'avoir une maîtrise ou de sortir d'une école d'ingénieurs ou d'avoir déjà préparé un concours de recrutement.

- **Candidatures : Mme Terasse, Service des remplacements, Rectorat de Paris, 94, avenue Gambetta, 75984 Paris Cedex 20.**
- **Renseignements : MENRT, Rectorat de l'Académie de Paris, Enseignement scolaire, 94 av. Gambetta, 75984 Paris Cedex 20.**
  Tél. : 01.44.62.40.40. Fax : 01.40.30.12.72.
  E-mail : ce.rectorat@ac-paris.fr
  Internet : http://www.ac-paris.fr

97294 - Technicien de recherche

Pour une société leader mondial des matériaux, le candidat travaillera dans le domaine de la **chimie organique et de l'interface organique-minéral**.

Il optimisera les produits et modes opératoires existants, créera de nouveaux produits par la synthèse et la formulation, et assurera le suivi par des méthodes analytiques tout en respectant les règles de sécurité.

Profil du candidat :

- de formation BTS/DUT,
- expérience en laboratoire correspondant aux exigences du poste,
- travail en équipe,
- motivé par la recherche et la science,
- **anglais (lu et parlé) exigé.**

Contact : Bourse de l'emploi, Roselyne Messal,
Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques,
75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.64. Confidentialité assurée.

Auteurs

Alagui A., voir Barlet R. (2, p. 26).
Aleboyeh A., voir Aleboyeh H. (6, p. 10).
Aleboyeh H., Études des propriétés dispersantes des produits de condensation des acides naphtalène sulfoniques (6, p. 10).
Andérez J.M., voir Salager J.-L. (4, p. 10).
Arnaudinaud V., Polyphénols du vin : la chimie de la vie (11, p. 29).
Baldy A., Titane : serveur national des bases de donnés en chimie (7, p. 33).
Barlet R., Un exemple de la transposition didactique en chimie organique dans l'enseignement expérimental. Étude critique de la régiosélectivité de l'addition de Hbr aux alcènes dissymétriques (2, p. 26)/L'espace épistémologique et didactique de la chimie (4, p. 23)/Paul Arnaud (1930-1999) (8-9, p. 37)/Plaidoyer pour la réhabilitation et pour l'autonomie de l'enseignement expérimental en chimie en premier cycle universitaire (10, p. 21)/Communication scientifique et place de la chimie dans la société (12, p. 7).
Batail P., voir Gabriel J.-C. P. (8-9, p. 13).
Becker E.D., voir Jortner J. (2, p. 48).
Behra P., Chimie des eaux naturelles (11, p. 111).
Bernier J.-C., Tout n'est-il que chimie... ? (11, p. 3).
Bessière M., voir Comes R. (10, p. 3).
Bezou P., voir Rondelez F. (10, p. 4).
Bigot B., André Collet (1945-1999) (12, p. 44).
Bikales N.M., Les liens entre la science des polymères et les autres domaines de la science. Comment les renforcer ? (2, p. 3).
Bolte M., Restauration des eaux et sols pollués (11, p. 121).
Bouab O., voir Barlet R. (2, p. 26).
Boudaoud A., Chimie amusante : le Défi Expérimental (8-9, p. 33).
Boulon G., Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi (11, p. 96).
Bratos S., Le prix Nobel de chimie 1999 : A.H. Zewail (12, p. 8).
Brik M.-E., Histoire de la chimie dans la civilisation arabo-musulmane (3, p. 30).
Bruneau C., Chimie verte et catalyse (11, p. 127).
Brunie B., voir Leray N. (12, p. 55).
Carrega M., Pharmacie : Schering inaugure de nouvelles installations à Lys-lez-Lanoy (8-9, p. 36).
Carretto J., 1re Conférence européenne sur l'enseignement de la chimie (ECCE), 25-29 août 1998, Budapest (Hongrie), compte rendu (1, p. 27).
Casabianca H., voir Grenier-Loustalot M.-F. (11, p. 40).
Castagnino C., voir Arnaudinaud V. (11, p. 29).
Chastrette M., Chimie, couleurs et sociétés (11, p. 137).
Cheymol N., La microchimie. Une voie d'accès à la chimie des métaux précieux dans l'enseignement supérieur (4, p. 34).
Chèze C., voir Arnaudinaud V. (11, p. 29).
Claes P., Sels et oxydes fondus (5, p. 10).
Claudy P., L'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Application à la chimie (3, p. 13).
Cœuré P., Procédés radiochimiques pour la conservation des biens culturels (11, p. 141).
Comes R., L'abandon du projet soleil : un coup dur pour la recherche et la formation en France (10, p. 3).
Corpart J.-M., voir Pabon M. (7, p. 3)/voir Gourmand M. (11, p. 46).
Coste J., A propos de l'utilisation des bases de données de réactions (7, p. 27).
Daillant J. , voir Comes R. (10, p. 3).
David S., Pour un enseignement de la chimie organique sans formules de Lewis ni orbitales hybrides (7, p. 19).
Davous D., Formation à la sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement en chimie. Lettre à Claude Allègre (6, p. 25).
Delaunay J.-C., voir Arnaudinaud V. (11, p. 29).
Delporte M., L'insertion professionnelle à l'université de Lille I (2, p. 30)/Insertion professionnelle. Se préparer à l'emploi : Pourquoi ? Comment ? (3, p. 29)/« Les Doctoriales » à l'université de Lille I. Une expérience positive d'aide à l'insertion professionnelle (5, p. 42).
Desmarescaux Ph., Une dynamique nouvelle (3, p. 2)/voir Bernier J.-C. (11, p. 3).
Devynck J., Quelle place pour la chimie analytique ? (5, p. 3).
Dietz A., voir Coste J. (7, p. 27).
Dubois J.-Cl., La pile à combustible et la voiture électrique (1, p. 19)/Chimie et électronique (11, p. 86).
Dubois-Gance M., voir Eastes R.-E. (6, p. 16).
Dupas G., Le 18e Colloque européen de chimie hétérocyclique (ECHC), Rouen, 4-7 octobre 1998, compte rendu (1, p. 48).
Eastes R.-E., La Société Ouest-Africaine de Chimie. 4e Journées annuelles, Cotonou, 3-7 août 1998 (1, p. 30)/voir Cheymol N. (4, p. 34)/8e Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes. Quelques expériences de vulgarisation récréatives sur le thème de la lumière (6, p. 16).
Fétique A., voir Eastes R.-E. (6, p. 16).
Forgiarini A., voir Salager J.-L. (4, p. 10).
Forichon N., La journée sur la formulation du groupe Adhésifs de l' AFTPVA, Itech, 9 décembre 1998 (5, p. 55).
Fournier J., A propos des colles... (4, p. 42)/Les pesticides : poisons ou bénédiction (11, p. 34)/ L'usine de Saint-Auban d'Elf Atochem (12, p. 29).
François B., Polymères conjugués et électroluminescence (6, p. 5).
Fruchon Y., voir Philibert J.-P. (11, p. 84).
Gabriel J.-C. P., Cristaux liquides minéraux lyotropes (8-9, p. 13).
Gallet J.-P., voir Philibert J.-P. (11, p. 84).
Gaset A., voir Satgé de Caro P. (10, p. 9).
Gérard J.-C., Une petite PME qui encapsule le produit des grandes (2, p. 35)/Un savoyard colle l'Europe entière (4, p. 39)/Un « pro » de la catalyse (5, p. 44)/Une PME en forte croissance (7, p. 42)/Transfert de technologies dans une PME : Protex International (10, p. 41).
Gien O., voir Coste J. (7, p. 27).
Gourmand M., Hygiène : la révolution des superabsorbants (11, p. 46).
Grenier-Loustalot M.-F., Contribution de l'analyse à l'authentification des produits naturels (11, p. 40).
Grunberg G., Conclusions de la session plénière du Comité national de la recherche scientifique (2, p. 22).
Guibet J.-C., L'apport de la chimie dans la préparation des carburants. De la Seconde Guerre mondiale aux années 2000 (11, p. 76).
Guyomard D., Les matériaux d'électrodes pour batteries au lithium. Où en est-on ? Où va-t-on ? (7, p. 10).
Hamaide T., Un TP de chimie organique au CNAM de Lyon. Synthèse et caractérisation d'oligomères fonctio-nalisés de l'ε-caprolactone par voie anionique coordinée (10, p. 15).
Hérold A., Remarques et propositions relatives à la nomenclature des éléments chimiques (2, p. 33).
Heinrich L., voir Boudaoud A. (8-9, p. 33).
Hoff M., voir Cheymol N. (4, p. 34).
Janin C., Chimie et pneumatiques (11, p. 67).
Jeannin Y., L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquées (IUPAC) et les chimistes (2, p. 46).
Joly M., Chimie et évolution des peintures (11, p. 80).
Jortner J., Changement à l'IUPAC. Letter from IUPAC President (2, p. 48).
Julia M., Changement à l'IUPAC (2, p. 48)/Les sciences à l'école primaire (3, p. 23).
Kozak (de) A., Variations structurales dans les fluorures complexes (1, p. 8).
Ladhari N., voir Aleboyeh H. (6, p. 10).
Laffitte M., voir Davous D. (6, p. 25).
Laszlo P., Rose ou noir ? (11, p. 145).
Laurenço C., voir Coste J. (7, p. 27).
Lefort P., voir Maitre A. (5, p. 35).
Leickman J.-C., voir Bratos S. (12, p. 8).
Leray N., voir Julia M. (3, p. 23)/Paris-Ile-de-France : la bourse de l'emploi, ça bouge...! (12, p. 55).
Le Sergent C., Télécommunications optiques. Gigabits/s et ppb (11, p. 93).
Lincot D., Chimie des solutions et semiconducteurs. De la précipitation hétérogène à

l'industrie photovoltaïque (5, p. 23).
Lorient D., Chimie et qualité des aliments (11, p. 24).
Louvet B., L'industrie chimique française maintient la croissance de son activité, conférence de presse (6, p. 27).
Lucas J., Les verres de fluorures (1, p. 14).
Mabilon G., Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles (11, p. 117).
Madic C., Traitement chimique du combustible nucléaire usé (5, p. 16).
Maeder G., Chimie et matériaux de l'automobile (11, p. 63).
Mahrouz M., voir Barlet R. (2, p. 26).
Maitre A., Représentations thermodynamiques des systèmes solides réactifs. Application à la réduction carburante de divers oxydes (5, p. 35).
Marquet A., Je suis la clé de la vie... (11, p. 12).
Mas T., voir Arnaudinaud V. (11, p. 29).
Massiot G., La chimie et la santé (11, p. 8).
Meyer G., L'œuvre de Pierre Süe (1908-1957). A l'origine de la radiochimie moderne (7, p. 46).
Miola-Delaite C., voir Hamaide T. (10, p. 15).
Mohen J.-P., Chimie et patrimoine (11, p. 132).
Montfort B., voir Davous D. (6, p. 25).
Mordenti L., voir Sillion B. (11, p. 155).
Moulay S., Bref historique des polymères (12, p. 31).
Naslain R., Matériaux pour les aéronefs : de plus en plus de composites structuraux et thermostructuraux (11, p. 72).
Nay B., voir Arnaudinaud V. (11, p. 29).
Némoz G., Chimie pour le textile. Habillement. Des molécules et macromolécules pour le confort et la protection de l'homme (11, p. 56).
Nguyen Q.T., Membranes organiques. Modes de préparation des membranes pour les séparations spécifiques, par Q.T. Nguyen (2, p. 6).
Ouahab L., Assemblages moléculaires organiques/inorganiques : matériaux conducteurs et magnétiques (12, p. 10).
Ourisson G., Chimie et vie quotidienne (11, p. 5).
Pabon M., Les tensioactifs fluorés dans les moussses extinctrices (7, p. 3).
Perche A., Calculer, simuler, enseigner avec Excel (8-9, p. 22).
Petitou M., Chimie de l'héparine. La synthèse livre des outils pour élucider le mécanisme d'action et des principes actifs pour les médicaments de demain (11, p. 18).
Pham Q.T., Poulet puis porc belges et agent orange au Viêt-nam. Toxicité des dioxines et responsabilité des hommes (12, p. 3).
Philibert J.-P., Principales évolutions des formulations d'encre et des procédés d'impression (11, p. 84).
Plé N., voir Dupas G. (1, p. 48).
Poirier P., André Boullé (1907-1999) (12, p. 46).
Poisson L., voir Boudaoud A. (8-9, p. 33).
Potier P., La nature : une bonne source de nouveaux produits utiles à la santé des hommes, des animaux et des végétaux... pour longtemps encore (11, p. 9).
Pradere J.-P., voir Eastes R.-E. (1, p. 30).
Quarton M., Le fluor : un élément à surveiller (1, p. 5).
Queruel A., Vauquelin (1763-1829). Un savant mêlé contre son gré aux turbulences de son époque (5, p. 47).
Raveau B., Les manganites à magnétorésistance colossale. Des matériaux potentiels pour capteurs magnétiques (4, p. 3).
Rivera-Huizar A., voir Barlet R. (10, p. 21).
Rondelez F., Des surfaces antibactériennes et autostériles (10, p. 4).
Salager J.-L., Influence de la formulation sur les mousses (4, p. 10).
Sarion M.-F., voir Vincent E.J. (7, p. 25).
Satgé J., Michel Lesbre (1908-1999) (8-9, p. 38).
Satgé de Caro P., Lubrifiants d'origine naturelle : quel avenir pour le développement de cette filière ? (10, p. 9).
Scheidecker-Chevallier M., La chimie géométrique de André-Marie Ampère (1775-1836) et de Marc-Antoine Gaudin (1804-1880) (6, p. 34).
Schorsch G., La 12e Conférence annuelle de l'European Colloid and Interface Society (ECIS), Dubrovnik-Cavtat, 20-25 septembre 1998 (1, p. 45)/Les chambres de commerce exposent leurs trésors... ou quelques règles d'or de l'innovation (4, p. 43)/La chimie, au cœur de la bataille TotalFina/Elf (10, p. 37).
Schnepp B., L'analyse des traces en environnement (11, p. 125).
Sigg L., voir Behra P. (11, p. 111).
Sillion B., L'évolution de la recherche (1, p. 2)/1999, l'Année de la chimie (2, p. 2)/Recherche publique et industrie (3, p. 4)/Le gai savoir (4, p. 2)/Recherche et innovation (5, p. 2)/Comment la chimie française se porte-t-elle ? (6, p. 2)/Chimie et matériaux (7, p. 2)/Et *L'Actualité Chimique* ? (8-9, p. 2)/Plaidoyer pour une ouverture... (10, p. 2)/Pour un nouveau regard sur la chimie (11, p. 155)/Publications et information scientifique sur le « web » (12, p. 2).
Simonot-Grange M.-H., Pour une meilleure compréhension de la réaction chimique. Notions élémentaires de thermodynamique (8-9, p. 3).
Soulet S., voir Arnaudinaud V. (11, p. 29).
Streith J., Des colorants d'aniline à la Biovalley (2, p. 42)/ Le projet de réforme de l'enseignement de la chimie dans les universités allemandes (12, p. 25).
Teyssandier F., voir Valade L. (2, p. 14).
This H., Communication scientifique et place de la chimie dans la société (6, p. 3).
Tinnès J., voir Davous D. (6, p. 25).
Tran Q.K., voir Cœuré P. (11, p. 141).
Trémillon B., Réflexions sur la chimie analytique et son évolution pendant le dernier demi-siècle (5, p. 4).
Turck A., voir Dupas G. (1, p. 48).
Valade L., Précurseurs « métallo-organiques » et dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (2, p. 14).
Vercauteren J., voir Arnaudinaud V. (11, p. 29).
Vergé S., voir Arnaudinaud V. (11, p. 29).
Vérité C., Les shampooings (11, p. 51).
Vermeulin P., La chimie et l'environnement (11, p. 108).
Viel C., Histoire et évolution de la notion de sel (1, p. 34)/Paul Rumpf (1908-1999) (4, p. 55).
Vincent E.J., Comment organiser les Doctoriales ? Les Doctoriales 1997 du « Grand Sud » d'Aix-Marseille III (7, p. 25).
Walter P., La chimie dans les fards de l'Égypte ancienne (11, p. 134).
Walter S., voir Aleboyeh H. (6, p. 10).

Articles

Bourse de l'emploi
•Paris-Ile-de-France : la bourse de l'emploi, ça bouge...!, par N. Leray, B. Brunie (12, p. 55).

Chimie et vie quotidienne
Éditorial
•Tout n'est-il que chimie... ?, par J.-C. Bernier, P. Desmarescaux (11,p. 3).
En introduction...
•Chimie et vie quotidienne, par G. Ourisson (11, p. 5).
Santé
•La chimie et la santé, par G. Massiot (11, p. 8).
•La nature : une bonne source de nouveaux produits utiles à la santé des hommes, des animaux et des végétaux... pour longtemps encore !, par P. Potier (11, p. 9).
•Je suis la clé de la vie..., par A. Marquet (11, p. 12).
•Chimie de l'héparine. La synthèse livre des outils pour élucider le mécanisme d'action et des principes actifs pour les médicaments de demain, par M. Petitou (11, p. 18).
Alimentation
•Chimie et qualité des aliments, par D. Lorient (11, p. 24).
•Polyphénols du vin : la chimie de la vie, par V. Arnaudinaud, T. Mas, B. Nay, S. Vergé, S. Soulet, C. Castagnino, J.-C. Delaunay, C. Chèze, J. Vercauteren (11, p. 29).
•Les pesticides : poisons ou bénédiction, par J. Fournier (11, p. 34).
•Contribution de l'analyse à l'authen-

tification des produits naturels, par M.-F. Grenier-Loustalot, H. Casabianca (11, p. 40).
Hygiène
•Hygiène : la révolution des super-absorbants, par M. Gourmand, J.-M. Corpart (11, p. 46).
•Les shampooings, par C. Vérité (11, p. 51).
Textiles
•Chimie pour le textile. Habillement. Des molécules et macromolécules pour le confort et la protection de l'homme, par G. Némoz (11, p. 56).
Transports
•Chimie et matériaux de l'automobile, par G. Maeder (11, p. 63).
•Chimie et pneumatiques, par C. Janin (11, p. 67).
•Matériaux pour les aéronefs : de plus en plus de composites structuraux et thermo-structuraux, par R. Naslain (11, p. 72).
•L'apport de la chimie dans la préparation des carburants. De la Seconde Guerre mondiale aux années 2000, par J.-C. Guibet (11, p. 76).
Peintures
•Chimie et évolution des peintures, par M. Joly (11, p. 80).
Communication
•Principales évolutions des formulations d'encre et des procédés d'impression, par J.-P. Philibert, Y. Fruchon, J.-P. Gallet (11, p. 84).
•Chimie et électronique, par J.-C. Dubois (11, p. 86).
•Télécommunications optiques. Giga-bits/s et ppb, par C. Le Sergent (11, p. 93).
•Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi, par G. Boulon (11, p. 96).
Environnement
•La chimie et l'environnement, par P. Vermeulin (11, p. 108).
•Chimie des eaux naturelles, par P. Behra, L. Sigg (11, p. 111).
•Dépollution catalytique des gaz d'échappement automobiles, par G. Mabilon (11, p. 117).
•Restauration des eaux et sols pollués, par M. Bolte (11, p. 121).
•L'analyse des traces en environnement, par B. Schnepp (11, p. 125).
•Chimie verte et catalyse, par C. Bruneau (11, p. 127).
Patrimoine
•Chimie et patrimoine, par J.-P. Mohen (11, p. 132).
•La chimie dans les fards de l'Égypte ancienne, par P. Walter (11, p. 134).
•Chimie, couleurs et sociétés, par M. Chastrette (11, p. 137).
•Procédés radiochimiques pour la conservation des biens culturels, par P. Cœuré, Q. K. Tran (11, p. 141).
50 ans de chimie
•Rose ou noir ?, par P. Laszlo (11, p. 145).
En conclusion...
•Pour un nouveau regard sur la chimie, par B. Sillion, L. Mordenti (11, p. 155).

Chimie francophone

•La Société Ouest-Africaine de Chimie. 4e Journées annuelles, Cotonou, 3-7 août 1998, par R.-E. Eastes, J.-P. Pradere (1, p. 30).
•Présence du français dans les sciences. Programmes d'aides aux colloques et revues scientifiques (2, P. 38).
•La Société Chimique de Tunisie (2, p. 40).
•Terminologie de la chimie physique des couches et films minces liquides ou solides et des interfaces (4, p. 47).
•Terminologie des polymères (7, p. 37).

Courrier des lecteurs

•Communication scientifique et place de la chimie dans la société, par H. This (6, p. 3).
•Communication scientifique et place de la chimie dans la société, par R. Barlet (12, p. 7).

Éditorial

•L'évolution de la recherche, par B. Sillion (1, p. 2).
•1999, l'Année de la chimie, par B. Sillion (2, p. 2).
•Recherche publique et industrie, par B. Sillion (3, p. 4).
•Le gai savoir, par B. Sillion (4, p. 2).
•Recherche et innovation, par B. Sillion (5, p. 2).
•Comment la chimie française se porte-t-elle ?, par B. Sillion (6, p. 2).
•Chimie et matériaux, par B. Sillion (7, p. 2).
•Et *L'Actualité Chimique* ?, par B. Sillion (8-9, p. 2).
•Plaidoyer pour une ouverture..., par B. Sillion (10, p. 2).
•Publications et information scientifique sur le « web », par B. Sillion (12, p. 2).

Enseignement

•1re Conférence européenne sur l'enseignement de la chimie (ECCE), 25-29 août 1998, Budapest (Hongrie), compte rendu par J. Carretto (1, p. 27).
•Un exemple de la transposition didactique en chimie organique dans l'enseignement expérimental. Étude critique de la régiosélectivité de l'addition de Hbr aux alcènes dissymétriques, par R. Barlet, A. Alagui, O. Bouab, M. Mahrouz (2, p. 26).
•L'insertion professionnelle à l'université de Lille I, par M. Delporte (2, p. 30).
•Les sciences à l'école primaire, par M. Julia, N. Leray (3, p. 23).
•Insertion professionnelle. Se préparer à l'emploi : Pourquoi ? Comment ?, par M. Delporte (3, p. 29).
•L'espace épistémologique et didactique de la chimie, par R. Barlet (4, p. 23).
•La microchimie. Une voie d'accès à la chimie des métaux précieux dans l'enseignement supérieur, par N. Cheymol, R.-E. Eastes, M. Hoff (4, p. 34).
•Représentations thermodynamiques des systèmes solides réactifs. Application à la réduction carburante de divers oxydes, par A. Maitre, P. Lefort (5, p. 35).
•« Les Doctoriales » à l'université de Lille I. Une expérience positive d'aide à l'insertion professionnelle, par M. Delporte (5, p. 42).
•8e Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes. Quelques expériences de vulgarisation récréatives sur le thème de la lumière, par R.-E. Eastes, M. Dubois-Gance, A. Fétique (6, p. 16).
•Formation à la sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement en chimie. Lettre à Claude Allègre, par D. Davous, B. Montfort, J. Tinnès, M. Laffitte. XVe Jirec, Besançon 1998 (6, p. 25).
•Pour un enseignement de la chimie organique sans formules de Lewis ni orbitales hybrides, par S. David (7, p. 19).
•Comment organiser les Doctoriales ? Les Doctoriales 1997 du « Grand Sud » d'Aix-Marseille III, par E.J. Vincent, M.-F. Sarion (7, p. 25).
•Calculer, simuler, enseigner avec Excel, par A. Perche (8-9, p. 22).
•Chimie amusante : le Défi Expérimental, par A. Boudaoud, L. Heinrich, L. Poisson (8-9, p. 33).
•Un TP de chimie organique au CNAM de Lyon. Synthèse et caractérisation d'oligomères fonctionalisés de l'ε-caprolactone par voie anionique coordinée, par T. Hamaide, C. Miola-Delaite (10, p. 15).
•Plaidoyer pour la réhabilitation et pour l'autonomie de l'enseignement expérimental en chimie en premier cycle universitaire, par R. Barlet, A. Rivera-Huizar (10, p. 21).
•Le projet de réforme de l'enseignement de la chimie dans les universités allemandes, par J. Streith (12, p. 25).

Histoire de la chimie

•Histoire et évolution de la notion de sel, par C. Viel (1, p. 34).
•Des colorants d'aniline à la Biovalley, par J. Streith (2, p. 42).
•Histoire de la chimie dans la civilisation

arabo-musulmane, par M.-E. Brik (3, p. 30).
•Vauquelin (1763-1829). Un savant mêlé contre son gré aux turbulences de son époque, par A. Queruel (5, p. 47).
•La chimie géométrique de André-Marie Ampère (1775-1836) et de Marc-Antoine Gaudin (1804-1880), par M. Scheidecker-Chevallier (6, p. 34).
•L'œuvre de Pierre Süe (1908-1957). A l'origine de la radiochimie moderne, par G. Meyer (7, p. 46).
•Bref historique des polymères, par S. Moulay (12, p. 31).

Industrie
•Une petite PME qui encapsule le produit des grandes, par J.-C. Gérard (2, p. 35).
•Un Savoyard colle l'Europe entière, par J.-C. Gérard (4, p. 39).
•A propos des colles..., par J. Fournier (4, p. 42).
•Les chambres de commerce exposent leurs trésors... ou quelques règles d'or de l'innovation, par G. Schorsch (4, p. 43).
•Un « pro » de la catalyse, par J.-C. Gérard (5, p. 44).
•L'industrie chimique française maintient la croissance de son activité, conférence de presse de B. Louvet (6, p. 27).
•Une PME en forte croissance, par J.-C. Gérard (7, p. 42).
•Pharmacie : Schering inaugure de nouvelles installations à Lys-lez-Lanoy, par M. Carrega (8-9, p. 36).
•La chimie, au cœur de la bataille TotalFina/Elf, par G. Schorsch (10, p. 37).
•Transfert de technologies dans une PME : Protex International, par J.-C. Gérard (10, p. 41).
•L'usine de Saint-Auban d'Elf Atochem, par J. Fournier (12, p. 29).

Libre propos
•Remarques et propositions relatives à la nomenclature des éléments chimiques, par A. Hérold (2, p. 33).
•Pour une meilleure compréhension de la réaction chimique. Notions élémentaires de thermodynamique, par M.-H. Simonot-Grange, (8-9, p. 3).

Manifestations
•La 12e Conférence annuelle de l'European Colloid and Interface Society (ECIS), Dubrovnik-Cavtat, 20-25 septembre 1998, par G. Schorsch (1, p. 45).
•Le 18e Colloque européen de chimie hétérocyclique (ECHC), Rouen, 4-7 octobre 1998, compte rendu par G. Dupas, N. Plé, A. Turck (1, p. 48).
•JCO 98, trois journées pour la chimie organique, Palaiseau, 15-17 septembre 1998 (2, p. 51).
•La Journée sur la formulation du groupe Adhésifs de l'AFTPVA, Itech, 9 décembre 1998, par N. Forichon (5, p. 55).
•2e séminaire transjurassien sur l'éducation en chimie (5, p. 55).
•La Journée de printemps de la division Chimie organique, Paris, 23 mars 1999 (10, p. 48).

Message du Président
•Une dynamique nouvelle, par Ph. Desmarescaux (3, p. 2).

Nécrologie
•Paul Rumpf (1908-1999), par C. Viel (4, p. 55).
•Paul Arnaud (1930-1999), par R. Barlet (8-9, p. 37).
•Michel Lesbre (1908-1999), par J. Satgé (8-9, p. 38).
•André Collet (1945-1999), par B. Bigot (12, p. 44).
•André Boullé (1907-1999), par P. Poirier (12, p. 46).

Nouvelles de l'IUPAC
•L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) et les chimistes, par Y. Jeannin (2, p. 46).
•Changement à l'IUPAC. Letter from IUPAC President, par J. Jortner, E.D. Becker (2, p. 48).

Outils informatiques
•A propos de l'utilisation des bases de données de réactions, par J. Coste, O. Gien, A. Dietz, C. Laurenço (7, p. 27).
•Titane : serveur national des bases de données en chimie, par A. Baldy (7, p. 33).

Recherche
•Le fluor : un élément à surveiller, par M. Quarton (1, p. 5).
•Variations structurales dans les fluorures complexes, par A. de Kozak (1, p. 8).
•Les verres de fluorures, par J. Lucas (1, p. 14).
•La pile à combustible et la voiture électrique, par J.-Cl. Dubois (1, p. 19).
•Les liens entre la science des polymères et les autres domaines de la science. Comment les renforcer ? par N. M. Bikales (2, p. 3).
•Membranes organiques. Modes de préparation des membranes pour les séparations spécifiques, par Q.T. Nguyen (2, p. 6).
•Précurseurs « métalloorganiques » et dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse, par L. Valade, F. Teyssandier (2, p. 14).
•Conclusions de la session plénière du Comité national de la recherche scientifique, par G. Grunberg (2, p. 22).
•Chimie et diagnostic médical : dix années de synergie entre le CNRS et bioMérieux, par l'unité mixte CNRS-bioMérieux (3, p. 5).
•L'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Application à la chimie, par P. Claudy (3, p. 13).
•Les manganites à magnétorésistance colossale. Des matériaux potentiels pour capteurs magnétiques, par B. Raveau (4, p. 3).
•Influence de la formulation sur les mousses, par J.-L. Salager, J.M. Andérez, A. Forgiarini (4, p. 10).
•Quelle place pour la chimie analytique ?, par J. Devynck (5, p. 3).
•Réflexions sur la chimie analytique et son évolution pendant le dernier demi-siècle, par B. Trémillon (5, p. 4).
•Sels et oxydes fondus, par P. Claes (5, p. 10).
•Traitement chimique du combustible nucléaire usé, par C. Madic (5, p. 16).
•Chimie des solutions et semi-conducteurs. De la précipitation hétérogène à l'industrie photovoltaïque, par D. Lincot (5, p. 23).
•Le programme Matériaux du CNRS (5, p. 31).
•Polymères conjugués et électroluminescence, par B. François (6, p. 5).
•Études des propriétés dispersantes des produits de condensation des acides naphtalène sulfoniques, par H. Aleboyeh, S. Walter, N. Ladhari, A. Aleboyeh (6, p. 10).
•Les tensioactifs fluorés dans les mousses extinctrices, par M. Pabon, J.-M. Corpart (7, p. 3).
•Les matériaux d'électrodes pour batteries au lithium. Où en est-on ? Où va-t-on ?, par D. Guyomard (7, p. 10).
•Cristaux liquides minéraux lyotropes, par J.-C. P. Gabriel, P. Batail (8-9, p. 13).
•Des surfaces antibactériennes et autostériles, par F. Rondelez, P. Bezou (10, p. 4).
•Lubrifiants d'origine naturelle : quel avenir pour le développement de cette filière ?, par P. Satgé de Caro, A. Gaset (10, p. 9).
•Le prix Nobel de chimie 1999 : A.H. Zewail, par S. Bratos, J. C. Leicknam (12, p. 8).
•Assemblages moléculaires organiques/inorganiques : matériaux conducteurs et magnétiques, par L. Ouahab (12, p. 10).
•L'Institut des Matériaux Midi-Pyrénées (Im2p) ou l'interdisciplinarité nécessaire (12, p. 24).

Tribune libre
•Le projet Soleil (1, p. 3).
•L'abandon du projet Soleil : un coup dur pour la recherche et la formation en France (10, p. 3).
•Poulet puis porc belges et agent orange au Viêt-nam. Toxicité des dioxines et responsabilité des hommes, par Q.T. Pham (12, p. 3).

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'expliciter 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

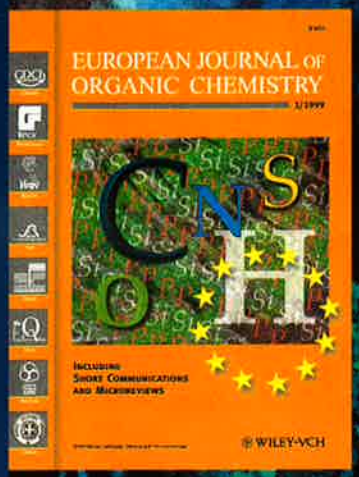
Tableaux, figures et références sont appelés dans le texte.
Les tableaux, figures et les photos sont présentés séparément et accompagnés d'une légende en français (comme le texte apparaissant dans les figures). L'original de ces documents doit nous être fourni pour pouvoir être directement cliché par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



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

UNITY IS STRENGTH:

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 micro-reviews 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)
- Societé 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 Quimica (Spain)
- Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (The Netherlands)

Order Your Free Sample Copy now:

Just copy, fill in and fax to:
+49/(0) 6201/606-172

- ❑ 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:

WILEY-VCH