

Mensuel
numéro
7-8
Juillet-Août 2001

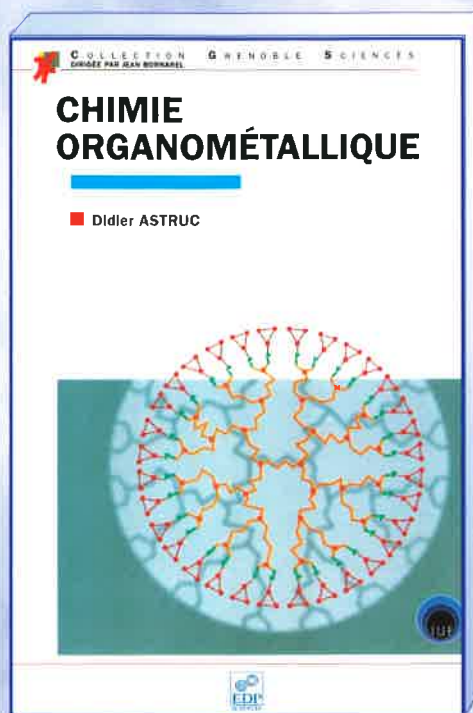
l'actualité chimique



- . **Vue sur une industrie des peintures pour artistes**
- . **Métallodendrimères : présent et futur**
- . **Verres de chalcogénures et dispositifs**
- . **Wacker : une histoire de famille**

sfc
société
française
de chimie

CHIMIE ...



CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE

D. Astruc

Cet ouvrage de base traite de tous les aspects de la chimie organométallique au sens large : historique, concepts fondamentaux, structures, orbitales moléculaires, réactivité, catalyse, biologie, applications en synthèse organique, en particulier aux grands procédés industriels et aux synthèses de médicaments et de produits naturels. Tous les métaux sont traités : les métaux de transition, les métaux des groupes principaux et les lanthanides et actinides.

L'ouvrage, qui n'a pas d'équivalent en langue française, comprend de nombreux schémas et figures et plus de 300 références ainsi que des exercices avec leurs corrigés. Le lecteur pourra l'utiliser comme manuel de cours et le débutant sera conforté par une structuration rigoureuse. Le scientifique qui désire se perfectionner pourra, grâce aux nombreux renvois et références, rechercher sans effort compléments et connaissances d'actualité.

L'ouvrage est destiné aux étudiants de second cycle de chimie et de chimie physique des universités et des écoles d'ingénieurs. Il sera également nécessaire pour les agrégatifs, les étudiants de troisième cycle, les universitaires, chercheurs et ingénieurs concernés par le thème.

Collection Grenoble-Sciences

2000 • 2-86883-493-0 • 552 p. • 290 FF (44,20 €)



EDP Sciences

7, av. du Hoggar • BP 112 • P.A. de Courtabœuf
F-91944 Les Ulis cedex A (France)
Phone +33 (0)1 69 18 75 75
Fax +33 (0)1 69 86 06 78
e-mail: customers@edpsciences.org
www.edpsciences.org

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau

Secrétaire de rédaction, maquettiste, webmaster :
Évelyne Girard

Secrétaire de rédaction, activités de la SFC, BDE :
Roselyne Messal

Chargés de rubrique : Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)

Comité de rédaction : P. Arpino (div. Chim. anal.), B. Badet (ICSN), X. Bataille (club Histoire), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), M. Carrega (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-Cl. Daniel (GFP), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), Y. Gaudel (div. Chim. phys.), J.-S. Girardon (club de jeunes), J.-F. Gruson (IFP), J.-F. Lambert (div. Cat.), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide).

A collaboré à ce numéro : E. Champion (journaliste stagiaire)

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

Édition

Société Française de Chimie

E-mail : ac@sfc.fr - <http://www.sfc.fr>

Directeur de la publication : François Mathey, président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy

Maquettage articles : e-Press, 197, Bd Zerkouni 20000 Casablanca (Maroc)

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

Diffusion

EDP Sciences S.A.

7, avenue du Hoggar, PA de Courtaboeuf, BP 112, 91944 Les Ulis Cedex A. <http://www.edpsciences.org>

Tél. : 01 69 18 75 75 - Fax : 01 69 86 06 78

Marketing : Catherine Duval

Publicité : Céline Hoarau, EDP Sciences

Tél. : 01 55 42 80 52 - Fax : 01 46 33 21 06

hoarau@edpsciences.org

• **Index des annonceurs :** p. 57.

Couverture

Premier cercle chromatique de Michel-Eugène Chevreul (voir article p. 26). Copyright : Académie des Sciences, Paris.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant 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 2001 - L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

Particuliers/institutions

France 1 100 FF (167,69 €)

Étranger 1 325 FF (201,99 €)

Étudiants*

France 420 FF (64,02 €)

Étranger 660 FF (100,61 €)

[*] sur présentation de la carte d'étudiant

Membres de la SFC

nous consulter

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

2 Editorial

La poule et l'œuf, par B. Sillion

3 Recherche

3 Des réservoirs d'électrons aux dendrimères : multiples facettes et applications, par D. Astruc

13 Les verres exotiques et leurs applications, par J. Lucas, C. Boussard-Plédel et M.-L. Ma

20 Journée d'automne de la division Chimie organique, par M. David et F. Pradaux

26 Industrie

26 Chimie pour les artistes, par J. Fournier

30 Wacker-Chemie : la famille reprend les commandes et annonce une année 2000 record, par G. Schorsch

35 Enseignement

35 Les diplômes de chimie dans l'enseignement supérieur français (3).

Les écoles d'ingénieurs, par E. Champion et S. Bléneau

44 Histoire de la chimie

44 Développement des idées sur la catalyse au début du XIX^e siècle,

par N. Batis, C. Ben Kilani et M. Chastrette

51 Brèves scientifiques

53 Informations générales

56 Livres et médias

58 Manifestations

58 Tempêtes sur l'avenir : le réchauffement climatique.

Colloque du Groupe de Prospective du Sénat, Paris, 21 février 2001,

par C. Mordini

62 Les 8^e Journées de la Formulation. Dispersabilité des particules, charges, pigments latex pour des formulations innovantes.

Besançon, 17-19 octobre 2001, par A. Foissy

65 Calendrier

68 Activités de la SFC

70 Courrier des lecteurs

72 Tribune libre



Éditorial

La poule et l'oeuf

Le Président Bush, au début de l'année, expliquait qu'il n'imposerait pas de réduction d'émission de CO₂ pour les centrales électriques fonctionnant au fuel lourd ou au charbon¹. Ce changement de position, s'il satisfait une grande partie de l'industrie lourde inquiète pendant la campagne électorale, provoque l'indignation des groupes environnementalistes et de certains législateurs qui avaient préparé un projet de loi sur la réduction des émissions de polluants. Il s'agit, évidemment, d'arguments économiques basés sur une analyse du Department of Energy (DOE) qui estime que le surcoût de la captation du CO₂ ferait évoluer la production d'électricité vers les centrales utilisant le gaz naturel, ce qui entraînerait une augmentation du prix de l'électricité préjudiciable au développement économique. Le fossé se creuse, comme les médias ne cessent de le souligner, entre les États-Unis et l'Europe sur ce sujet et le responsable du programme des Nations-Unies sur l'environnement estime que sans le « leadership » des États-Unis, aucune action efficace sur les changements climatiques n'est possible. Que disent les scientifiques ?

■ En Europe, on admet que le CO₂ émis par les rejets des véhicules et par les installations industrielles joue un rôle important sur le réchauffement climatique, et le passage de 250 ppm à 360 ppm observé depuis le début de l'ère industrielle est en grande partie imputable aux activités humaines. C'est ce que confirme le compte rendu d'un colloque organisé par le Groupe de Prospective du Sénat dont Claude Mordini rend compte dans ce numéro, sous le titre évocateur : « *Tempêtes sur l'avenir : le réchauffement climatique* ».

■ Aux États-Unis, il semble que les milieux scientifiques ne parlent pas d'une seule voie : j'ai

noté un papier dans *Chemical Innovation*² de Robert H. Essenhigh, Professor of Energy Conservation à l'Ohio State University, qui arrive à des conclusions opposées. Selon cet auteur, le réchauffement a des causes naturelles. L'Océan Arctique en serait responsable par un mouvement d'oscillation de la calotte de glace dans les régions polaires du Nord et il rappelle que l'eau, sous forme de gaz, est le principal agent (95 %) responsable des interactions avec le rayonnement. De plus, il souligne que les coefficients d'absorption du CO₂ à la concentration de 400 ppm sont de 10 à 100 fois trop faibles pour jouer un rôle significatif. Il conclut que c'est l'élévation de température qui est responsable de l'augmentation du taux de CO₂ dans l'atmosphère (par échange avec les océans) et non l'inverse.

■ En bref, nous avons une version moderne de l'histoire de la poule et de l'œuf. Au-delà de l'explication de la cause du réchauffement de la Terre qui ne semble pas scientifiquement établie, il n'en reste pas moins vrai que le traitement des déchets de l'industrie ou des transports doit être assuré, indépendamment du problème du réchauffement. Peut-on espérer que les aspects techniques soient abordés par les scientifiques sans entrer dans une logique politico-écologiquement correcte qui ouvre le tiroir caisse de ce côté-ci de l'Atlantique, ou dans une logique politico-industriellement correcte qui le maintient fermé de l'autre côté ?

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

¹*Chemical & Engineering News*, 2001, 79, 12, p. 10.

²Essenhigh R.H., *Chemical Innovation*, 2001, 31, 5, p. 44.



Des réservoirs d'électrons aux dendrimères : multiples facettes et applications

Didier Astruc*, professeur à l'université Bordeaux I, membre senior de l'Institut Universitaire de France, prix Le Bel SFC 2000

Summary From electron reservoirs to dendrimers : multiple facets and applications

A journey through the design and functions of dendrimers involving dendritic effects is proposed. It starts by the iteration principle in the CpFe^+ induced polyfunctionalization of proton-reservoir metal-sandwich complexes ultimately leading to the syntheses of large dendrimers. It is pursued by delineating the electron-reservoir properties of these complexes which are very useful for a variety of applications as catalysts and sensors. Finally, the future of dendrimers is scrutinized in the nanoscopic context.

Mots-clés Dendrimère, organométallique, redox, capteur, catalyse.

Key-words Dendrimer, organometallic, redox, sensor, catalyst.

Comme les fullerènes, les dendrimères ont envahi nos journaux scientifiques depuis les années 1990. Polymères particuliers avec leurs formes arborescentes, ce sont les premières macromolécules synthétiques parfaitement définies, c'est-à-dire théoriquement de polymolécularité égale à 1,0 [1]. La technique reine pour leur caractérisation est la spectrométrie de masse

(observation du pic moléculaire, en particulier par la technique MALDI TOF pour les grands dendrimères). Ils ont suscité un formidable engouement en raison de leur esthétique et des variétés infinies de logos moléculaires se prêtant à l'imagination des chimistes pour leur construction [2-5]. Désormais, le domaine des dendrimères nous promet de multiples applications.

Les dendrimères

Un dendrimère est une macromolécule en forme de chou-fleur construite par itération, c'est-à-dire génération après génération. Le terme « dendrimer », proposé par Tomalia [2], est composé à partir du grec $\delta\epsilon\nu\delta\rho\nu$ = arbre et de *mer* (pour oligomère ou polymère). Il est donc partiellement impropre car un chou-fleur n'a pas de tronc. Le terme « dendron » est utilisé pour désigner les vrais arbres moléculaires, ceux qui possèdent un tronc fonctionnel. Le terme dendron ne contient pas le suffixe *mer* car les dendrons sont plutôt des arbustes de faible masse molaire et sont généralement utilisés comme briques pour construire les dendrimères. Les dendrons sont très utiles car on peut les fixer sur divers supports moléculaires ou solides. Les constructions de dendrimères ont d'abord été effectuées de façon divergente par les groupes de Denkevalker [4] (polylysine, un grand dendrimère non symétrique, 1983), de Tomalia [3] (très grands dendrimères symétriques jusqu'à la 10^e génération théoriquement avec 3 012 branches, 1985) et Newkome [5] (arboroles, dendrimères à 27 branches, 1985). En 1990 est apparue la méthode convergente, élégante et plus propre, basée sur la protection et déprotection des fonctions réactives d'un dendron, publiée quasi-simultanément par les groupes de Fréchet [6] et de Miller [7], puis de Moore [8], mais qui conduit rapidement à une limitation stérique et donc, contrairement à la méthode divergente, ne permet pas d'accéder à de très grands dendrimères [2, 5]. De Gennes a prédit une génération-limite, pour la construction divergente régulière, correspondant à la saturation de la surface globulaire par les terminaisons des branches du dendrimère. Cette théorie très intéressante a été vérifiée par les expérimentateurs. Elle semble donc tout à fait valable pour les dendrimères rigides, ou ayant des fonctions de surface qui donnent lieu à des liaisons hydrogène entre elles (amines, etc.) ou qui possèdent une charge. Cependant, si ces particularités sont absentes, il se peut que les extrémités se recroquevillent à l'intérieur, ce qui conduirait à densifier le cœur plutôt que la surface. Ainsi, nous avons synthétisé des dendrimères à terminaisons oléfiniques dont le nombre maximum, s'il devait saturer la surface, devrait se situer autour de 6 000 branches. Au lieu de cela, nous avons pu, suivant un schéma proche de celui décrit dans cet article, synthétiser sans problème des dendrimères, solubles dans le pentane, ayant un nombre théorique de branches avoisinant 180 000. Il semble donc que la limite soit imposée par le volume plutôt que par la surface du dendrimère en l'absence de l'une des conditions spéciales mentionnées ci-dessus. Cette nouvelle perspective ouvre le champ à des dendrimères géants dont on pourra attendre un nouveau type de propriété.

* Laboratoire de chimie organique et organométallique, UMR CNRS 5802, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05 56 84 62 71. Fax : 05 56 84 66 46. E-mail : d.astruc@lcoo.u-bordeaux.fr



RECHERCHE

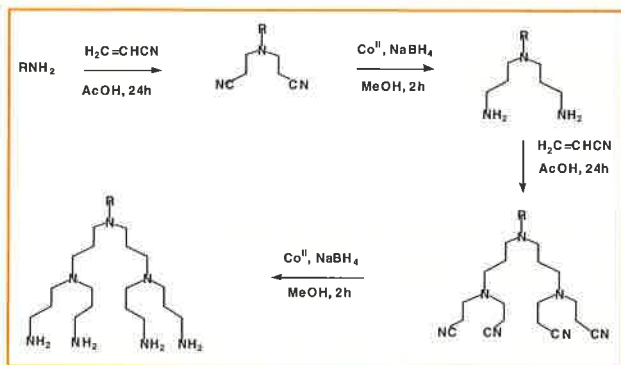


Schéma 1 - Réactions avec itération publiées par Vögtle.

Découverte des processus chimiques d'itération

Les polymères branchés, ancêtres des dendrimères, sont connus depuis les travaux de Fleury [9] dans les années 1940, mais on peut fixer l'origine des dendrimères à la fin des années 70. En 1978, Vögtle [10] publie une séquence (une réaction de Michaël suivie d'une réduction) avec itération permettant le passage d'une monoamine à une tétraamine (schéma 1). La réduction des nitriles en amines était effectuée avec des rendements médiocres et la réaction passa presque inaperçue de la communauté scientifique pendant 15 ans. Ce n'est qu'en 1993, après l'apparition des grands dendrimères du fait des groupes américains mentionnés ci-dessus, que les groupes de Mülhaupt [11] et de Meijers [12] en ont tiré profit pour en synthétiser des dendrimères jusqu'à 64 branches qui sont maintenant commerciaux. Quelques mois après l'article de Vögtle, en 1979, nous avons publié une autre réaction avec itération de nature dendritique. Celle-ci consiste en six séquences de déprotonation-alkylation de l'hexaméthylbenzène complexé au greffon activant CpFe^+ , procédant en un seul pot [13-17]. La complexation par CpFe^+ abaisse en effet de 15 unités (de 43 à 28 dans le DMSO) le pK_a de C_6Me_6 [18], ce qui

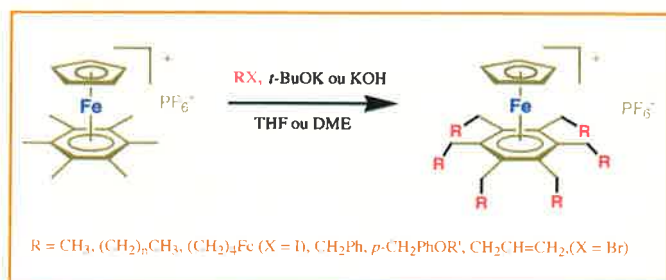


Schéma 2 - Réactions de déprotonation-alkylation avec itération (« one-pot »).

permet l'utilisation de bases courantes telles que *t*-BuOK ou KOH dans ce processus (schéma 2 et, pour le mécanisme, schéma 3). Cette méthode allait constituer le point de départ de nos recherches sur les dendrimères et métallodendrimères dont les principaux aspects sont illustrés aujourd'hui dans cet article.

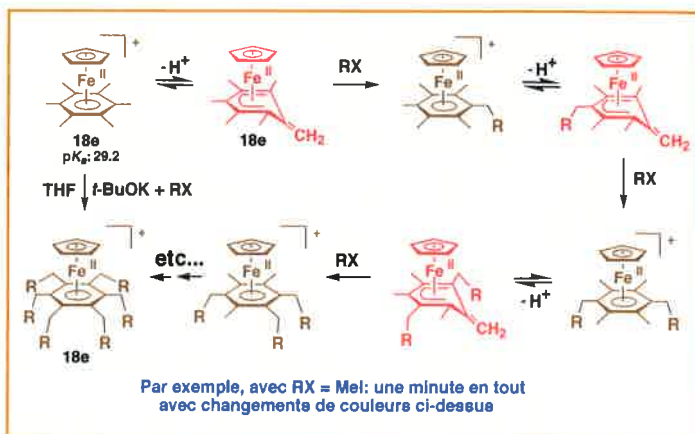


Schéma 3 - Mécanisme des réactions de déprotonation-alkylation du schéma 2.

En fonction du nombre et des positions relatives des groupements méthyles du polyméthylbenzène utilisé comme ligand, on peut remplacer un, deux ou trois protons de chaque méthyle, ce nombre étant fonction de l'encombrement stérique [14]. La méthode est d'emploi très facile, applicable à température ambiante sur de grandes échelles et fournit des rendements bruts quantitatifs en cœurs d'étoiles et de dendrimères chiraux et non chiraux [14-17]. Par exemple, la réaction avec le bromure d'allyle et KOH à 40 °C permet d'accéder au complexe chiral dodécaallylé dans lequel la directionnalité est complètement bloquée (schéma 4) [16]. Le principe de ces réactions itératives dendritiques est général : il a été appliqué à d'autres métaux (Ru, Co, Rh)

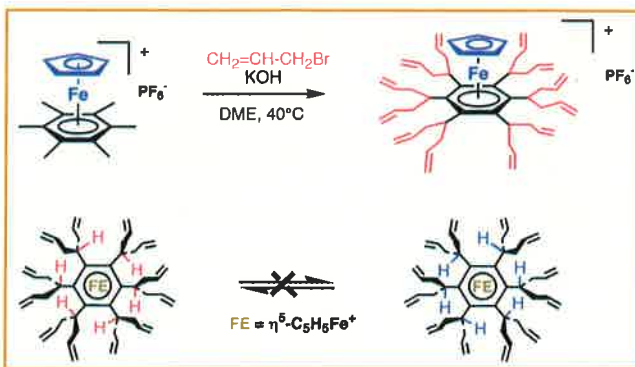


Schéma 4 - Dodéca-allylation de l'hexaméthylbenzène induite par le greffon activant $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$ à 40 °C. Notez la directionnalité non interchangeable des chaînes dans le complexe chiral très encombré formé.

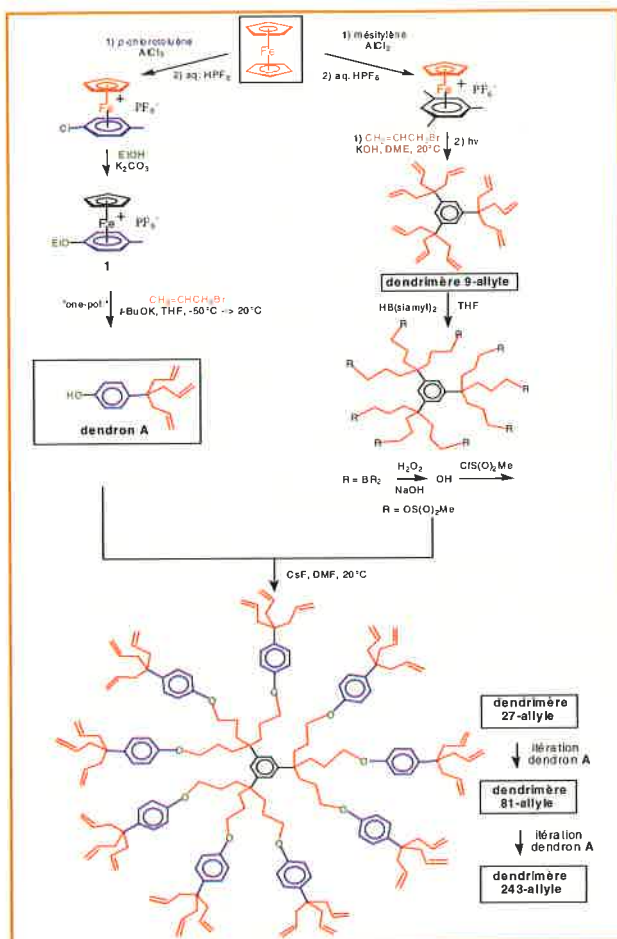


Schéma 5 - Exemple de stratégie utilisant différentes conséquences de l'activation des aromatiques vis-à-vis des réactions nucléophiles (« umpolung ») par le greffon $(C_5H_5)^+Fe^+$ pour la synthèse de grands dendrimères à partir du ferrocène.

et au ligand C_5Me_5 (Cp^*) dans les complexes cationiques à 18 électrons [14b-d]. Avec le ligand mésitylène, l'activation par $CpFe^+$ conduit au remplacement des neuf protons benzyliques, c'est-à-dire au dérivé nonaallylé [17], la réaction étant maintenant communément utilisée au laboratoire comme point de départ des synthèses dendritiques (schéma 5, colonne de droite). De la même façon, un dendron (arbuste moléculaire) est synthétisé à partir du complexe du *p*-éthoxytoluène dans des conditions également douces par réaction avec *t*-BuOK et le bromure d'allyle avec un rendement de 50 % pour 8 étapes en un seul pot : trois séquences de déprotonation-allylation suivies de la coupure hétérolytique de la liaison O-C et de la décomplexation par réduction (schéma 5, colonne de gauche [19]). Toutes ces réactions sont considérablement activées par le greffon $CpFe^+$. Le couplage de ce dendron avec le cœur dendritique à 9 branches conduit au dendrimère de 1^{ère} génération à 27 branches allyles (schéma 5, bas) [19].

L'itération permet d'accéder, en peu de générations, à de grands dendrimères grâce à des réactions d'hydroélémentation des doubles liaisons : 81 branches à la 2^e génération, 243 branches à la 3^e génération (chart 1) pour l'hydroboration et jusqu'à des nombres théoriques de branches beaucoup plus élevés pour l'hydrosilylation.

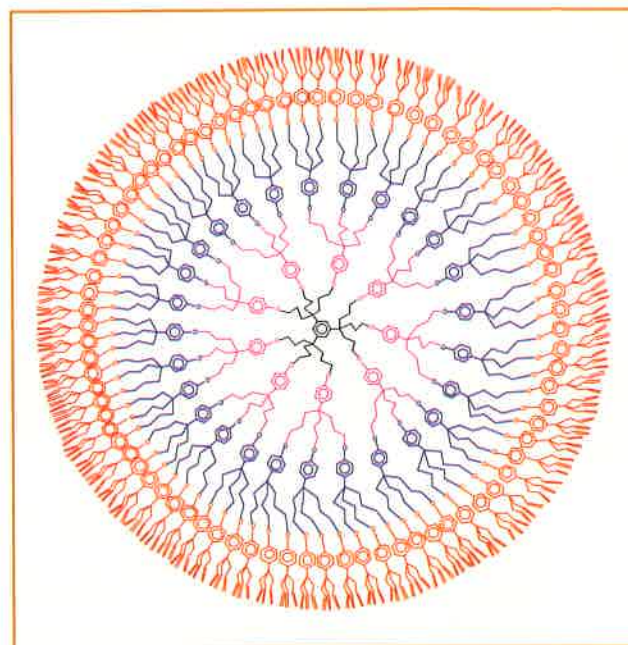


Chart 1 - Dendrimère comportant théoriquement 243 branches allyle et seulement trois générations, synthétisé suivant le schéma 5.

Ces grands dendrimères sont caractérisés par RMN (1H , ^{13}C , ^{29}Si), spectrométrie de masse MALDI TOF, chromatographie d'exclusion stérique et/ou microscopie électronique par transmission après complexation des doubles liaisons périphériques par OsO_4 afin d'introduire des atomes lourds observables. Par exemple, le spectre de masse MALDI TOF du dendrimère du schéma 5 à 27 branches ne comporte que le pic moléculaire et celui du dendrimère-81-allyle montre que le pic moléculaire est dominant [19]. Le pic moléculaire est aussi observé dans le spectre du dendrimère silylé à 243 branches allyles.

Premiers dendrimères organométalliques, premiers dendrimères-clusters métalliques et catalyse

Lors des réactions itératives de synthèse de dendrons et de dendrimères du schéma 5, le métal peut aussi rester fixé au ligand dendritique si les



RECHERCHE

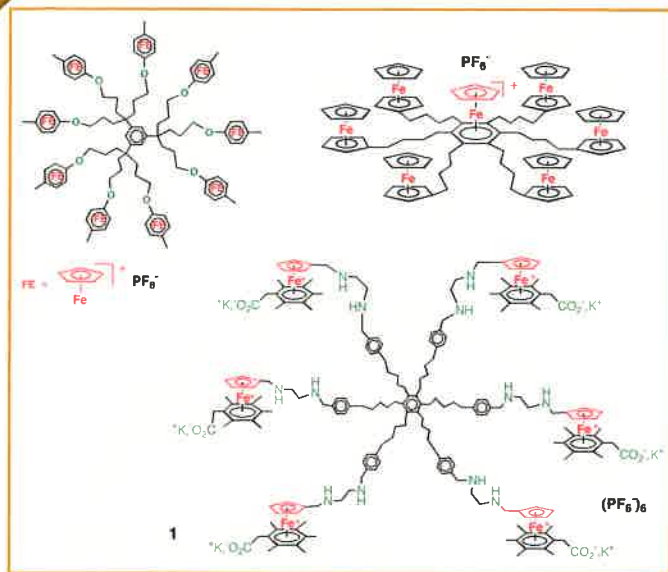


Chart 2 - Complexes du fer comportant un centre redox réversible et une architecture en cœur d'étoile ou de dendrimère. Les fonctions carboxylate de **1** solubilisent le catalyseur redox organométallique dans l'eau (milieu basique).

conditions expérimentales sont adéquates. Au début des années 1990, les terminaisons oléfiniques ou aromatiques ont été fonctionnalisées à l'aide d'entités métal sandwichs (ferrocène ou $[\text{FeCp}(\eta^6\text{-arène})]^+$) présentant des systèmes redox réversibles [17, 20]. C'est ainsi qu'ont été synthétisés les premiers dendrimères organométalliques (chart 2), lesquels possèdent des propriétés de catalyseurs redox. En particulier, les complexes hexanucléaires en étoile comme **1** sont solubles dans l'eau en milieu basique et présentent deux états redox stables ($\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{II}}$), ce qui leur confère la propriété de réservoir d'électron (vide infra) active même dans l'eau. Cette solubilité, acquise grâce à l'hétérobifonctionnalisation du catalyseur par réaction de sa forme Fe^{I} avec O_2 , a permis d'accéder aux constantes de vitesse de catalyse par le système redox $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ de réduction cathodique des nitrates ($k = 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) et nitrites ($k = 2,7 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) en NH_3 en milieu aqueux basique. Ces vitesses sont équivalentes à celles qui sont obtenues avec les complexes monométalliques de même force motrice (chart 2) [21].

La catalyse organométallique à l'aide des métallo-dendrimères classiques était en fait apparue en 1994 avec les travaux issus des équipes de Brunner [22], Van Koten [23] et Dubois [24] et s'est bien développée avec de nombreux auteurs depuis lors [25]. C'est ainsi qu'est apparue une nouvelle génération de catalyseurs, intermédiaires entre homogènes et supportés, mais en principe parfaitement définis. Jusqu'à présent, seuls des catalyseurs

monométalliques ont été fixés aux extrémités des branches des dendrimères en raison de difficultés de synthèse de métallo-dendrimères plus élaborés. Nous avons synthétisé récemment les premiers dendrimères entourés de clusters métalliques (c'est-à-dire comprenant au moins trois métaux) fixés aux extrémités des branches. Pour cela, nous avons utilisé le prototype des complexes réservoirs d'électron, $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{Cp}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]$ (vide infra), comme catalyseur, c'est-à-dire initiateur d'une catalyse par transfert d'électron en chaîne pour l'échange d'un carbonyle du cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ par une terminaison phosphine dendri- PPh_2 (ETC, schéma 6). Le métallo-dendrimère du schéma 6 possède 32 branches terminées chacune par un fragment $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}$. Le dendrimère à 64 branches de génération suivante comportant 192 atomes de ruthénium a également été synthétisé de cette façon et caractérisé par RMN. En effet, les spectres RMN ^{31}P d'un modèle diphosphine-dicluster, du ligand polyphosphine dendritique et des métallo-dendrimères-clusters ne présentent tous qu'un seul pic [26].

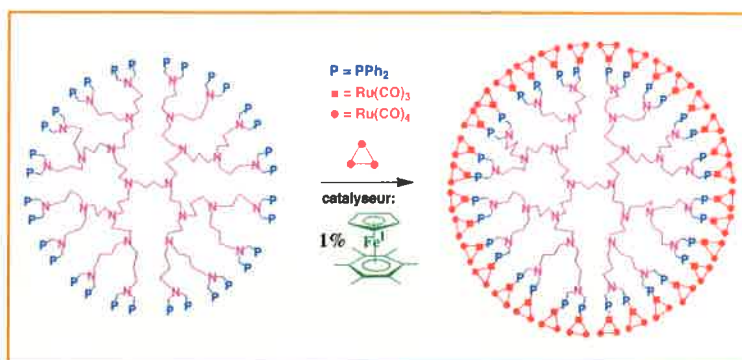


Schéma 6 - Application des complexes réservoirs d'électrons à la catalyse par transfert d'électron en chaîne : synthèse propre et facile des premiers dendrimères à périphérie constituée de clusters.

Complexes réservoirs d'électrons et batteries moléculaires dendritiques pour l'électronique moléculaire

Les systèmes redox présentant au moins deux formes redox stables avec un potentiel redox suffisamment négatif constituent des réservoirs d'électrons [18, 27-28]. C'est en particulier le cas de la riche famille des complexes $[\text{FeCp}(\eta^6\text{-arène})]^{+/0}$ dont le prototype est $[\text{FeCp}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]^{+/0}$ et dont il existe des formes mono- et hétérobifonctionnelles qui se greffent sur les dendrimères comme nous l'avons vu au paragraphe



précédent. La forme neutre vert sapin de ce système redox est un complexe d⁷ à 19 électrons du Fe^I stable jusqu'à 100 °C, dont la structure par diffraction des rayons X a montré la structure sandwich avec les cycles parallèles [13]. La spectroscopie photoélectronique (He-I) a montré qu'il s'agit, avec ses congénères perméthylés ou peréthylés, de la famille de composés neutres les plus riches en électrons qui soient connus, leurs potentiels d'ionisation mesurés par cette technique étant aussi bas (par exemple 4,21 eV pour [Fe^ICp*(η⁶-C₆Me₆)] que ceux des métaux alcalins. Remarquons que la forme cationique jaune à 18 électrons, robuste jusqu'à 300 °C ou dans H₂SO₄ concentré, peut facilement être synthétisée par centaines de grammes à partir de ferrocène et de l'aromatique, et qu'elle constitue aussi un réservoir de protons dont nous avons illustré ci-dessus les propriétés en synthèse itérative (schéma 7).

Nous avons vu au paragraphe précédent certaines applications de ces complexes réservoirs d'électrons. Celles-ci sont en effet diverses :

- Agents réducteurs [28-29] ou oxydants [27-28] précis et pratiques ;
- Catalyseurs redox [21, 30] (vide supra) ;
- Catalyseurs dans les réactions par transfert d'électron en chaîne [26, 31-32] (vide supra) ;

- Références indépendantes du milieu en électrochimie (avec les deux cycles perméthylés, elles sont bien meilleures que le ferrocène) [33] ;
- Capteurs pour la reconnaissance moléculaire (vide infra) [28].

Toutes ces applications sont utiles en chimie des dendrimères à laquelle ils apportent la dimension redox facilement manipulable. La fonctionnalisation des dendrimères polyoléféniques par les silanes

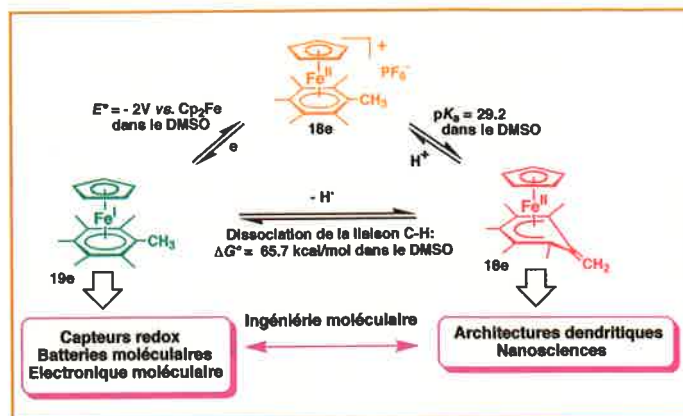


Schéma 7 - Complexes réservoirs d'électrons et de protons : fonctionnement et applications.

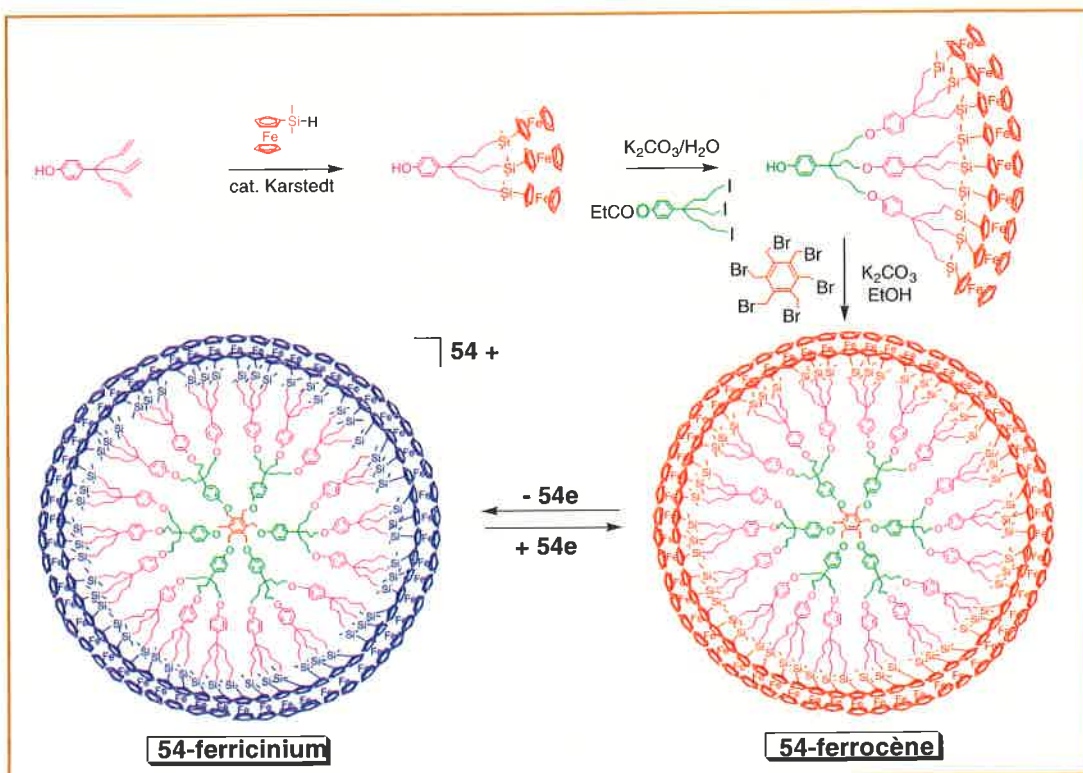


Schéma 8 - Méthode convergente pour la synthèse de batteries moléculaires (la méthode divergente permet d'atteindre des dendrimères comportant un nombre de motifs ferrocéniques encore beaucoup plus grand).



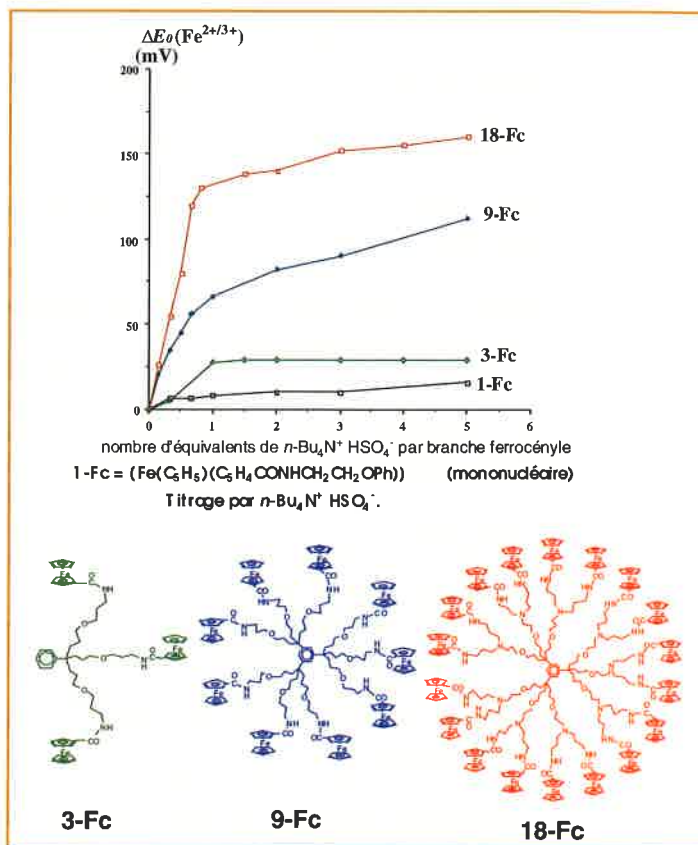
RECHERCHE

fonctionnels tels que $[\text{FcSi}(\text{Me})_2\text{H}]$ peut se faire par voie convergente [34a] ou divergente [34b], cette dernière méthode permettant d'accéder à des dendrimères possédant un très grand nombre de groupes ferrocényles (jusqu'à un nombre théorique de 243, *schéma 8*). Ces dendrimères ferrocéniques sont bien solubles dans les solvants organiques courants. Il est généralement possible de trouver un solvant qui évite l'adsorption sur électrode, ce qui permet de les compter avec une précision raisonnable à l'aide de l'équation de Bard-Anson [35] applicable aux polymères, et est confirmé par coulométrie. A contrario, dans d'autres solvants choisis à cet effet, ces dendrimères ferrocéniques peuvent se fixer par simple contact sur électrode d'autant plus facilement qu'ils sont plus grands. Cette propriété les destine tout naturellement à être utilisés comme capteurs grâce aux propriétés de reconnaissance dont ils sont doués (vide supra). Les dendrimères polyferrocéniques orangés peuvent aussi être oxydés par NO^+BF_4^- en dendrimères polyferricinium bleus stables. Ces grands dendrimères paramagnétiques possèdent un très grand nombre théorique de spin pouvant aller jusqu'à 243/2, présentent un spectre Mössbauer tout à fait analogue à celui du ferricinium et peuvent être réduits en dendrimères ferrocéniques orangés.

Le cycle complet s'effectuant sans décomposition, on a là de véritables batteries moléculaires dendritiques qui pourraient donner lieu à des applications en électronique moléculaire bien contrôlée, par exemple en intervenant comme composants des dispositifs électroniques. On remarque en effet que les transferts d'électrons sont rapides aux échelles de temps électrochimiques entre l'électrode et tous les centres redox du dendrimère en solution ou à l'état solide (électrodes modifiées) [34].

Premiers exo-récepteurs dendritiques : des capteurs pour la reconnaissance moléculaire

Étant donnée l'analogie (taille, forme, surface fractale) entre les dendrimères et certains bio-organismes (cytochromes, neurones, virus, cellules), il était logique d'espérer conférer aux dendrimères des propriétés biomimétiques. Par exemple, la surface fractale des dendrimères peut être comparée à celle des virus, et les dendrimères pourraient, comme les virus, servir d'exo-récepteurs. Cette approche a été entreprise avec des métallodendrimères à terminaisons amidoferrocènes pour la reconnaissance d'oxo-anions tels que H_2PO_4^- et HSO_4^- . La technique consiste à ajouter le sel de



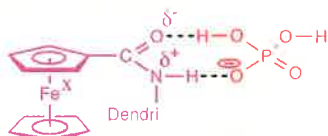
tétrabutylammonium de l'un de ces anions à une cellule électrochimique contenant une solution de dendrimère, par exemple dans le dichlorométhane, et à enregistrer le cyclovoltammogramme au fur et à mesure de l'avancement du titrage. Nous avons effectué comparativement le même titrage avec un amidoferrocène monométallique, avec un tripode trimétallique, puis avec les dendrimères comportant respectivement 9 et 18 branches amidoferrocènes (ce dernier étant le plus grand dendrimère soluble de la série). Nous avons constaté que l'écart de potentiel redox du système ferrocénique entre le dendrimère avant titrage et après addition d'un équivalent d'anion par branche est négligeable avec le dérivé monométallique, relativement faible avec le tripode, et devient d'autant plus élevé que le nombre de branches du dendrimère est plus grand dans cette série. Avec HSO_4^- , on observe un déplacement progressif de la vague et, donc, du potentiel redox (*figure 1*) [36].

Au contraire, avec H_2PO_4^- , une nouvelle vague apparaît à un potentiel moins positif que celui de la vague initiale. L'intensité de cette nouvelle vague

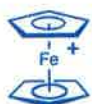


- Double liaison hydrogène :

$x = 0$ ou $+1$



- Attraction électrostatique spécifique de la forme cationique



- Topologie. **Effet dendritique** : compression stérique et canaux/ effet de cavité à la périphérie du dendrimère



Figure 2 - Facteurs en synergie rationalisant l'effet dendritique.

croît au détriment de celle de la vague initiale jusqu'à disparition de la vague initiale lorsqu'un équivalent de $[Nn-Bu_4][H_2PO_4]$ par branche dendritique a été ajouté, les potentiels respectifs de ces deux vagues restant fixes au cours du titrage. La reconnaissance est par conséquent très spécifique à chaque oxo-anion. Elle est due, comme l'a indiqué Beer [37], à une synergie entre les facteurs de double liaison hydrogène chélatante, électrostatique (liaison entre l'anion et la forme cationique ferricinium lors de l'oxydation anodique) et topologique (figure 2). Ainsi, avec nos métallo-dendrimères servant d'exo-récepteurs, on peut parler d'un véritable effet dendritique, c'est-à-dire d'une amélioration du phénomène de reconnaissance lorsque la génération du dendrimère croît. Les deux premiers facteurs de la synergie, pour importants qu'ils soient, sont insuffisants pour donner lieu à la reconnaissance (cas de l'amidoferrrocène monométallique) en l'absence du facteur topologique. Dans les dendrimères, celui-ci est concrétisé par les cavités périphériques formées du fait du resserrement des branches. Le canal qui permet l'entrée de chaque cavité se rétrécit au fur et à mesure que la génération croît, ce qui améliore considérablement l'interaction du groupement amidique avec l'oxo-anion [36].

Bien que cette famille de métallo-dendrimères ne reconnaisse efficacement que certains oxo-anions et, en particulier, ne reconnaisse pas les halogénures, une autre famille de dendrimères reconnaît bien les halogénures et ne convient pas pour les oxo-anions : ce sont les dendrimères à

terminaison $[FeCp^*(\eta^6\text{-anilino-})]$ (avec $Cp^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$). En effet, ceux-ci donnent une liaison hydrogène simple entre l'halogénure et l'hydrogène du NH exo cyclique rendu acide par l'effet électro-attracteur du greffon cationique Cp^*Fe^+ . L'hôte et la branche dendritique présentent maintenant chacun un seul point d'encrage pour cette liaison hydrogène alors que les oxo-anions et les groupements amides en disposaient chacun de deux dans le cas précédent. La comparaison peut d'ailleurs être faite entre deux dendrimères à 24 branches de même constitution, différents seulement par la nature de l'entité métal sandwich terminal : amidoferrrocène (schéma 9, à gauche) vs $[Fe(\eta^6\text{-anilino})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$ (schéma 9, à droite). Remarquons aussi que, ce dernier métallo-dendrimère étant polycationique dans la forme d^6 , 18 électrons, Fe^{II} , on dispose alors de l'interaction électrostatique et la

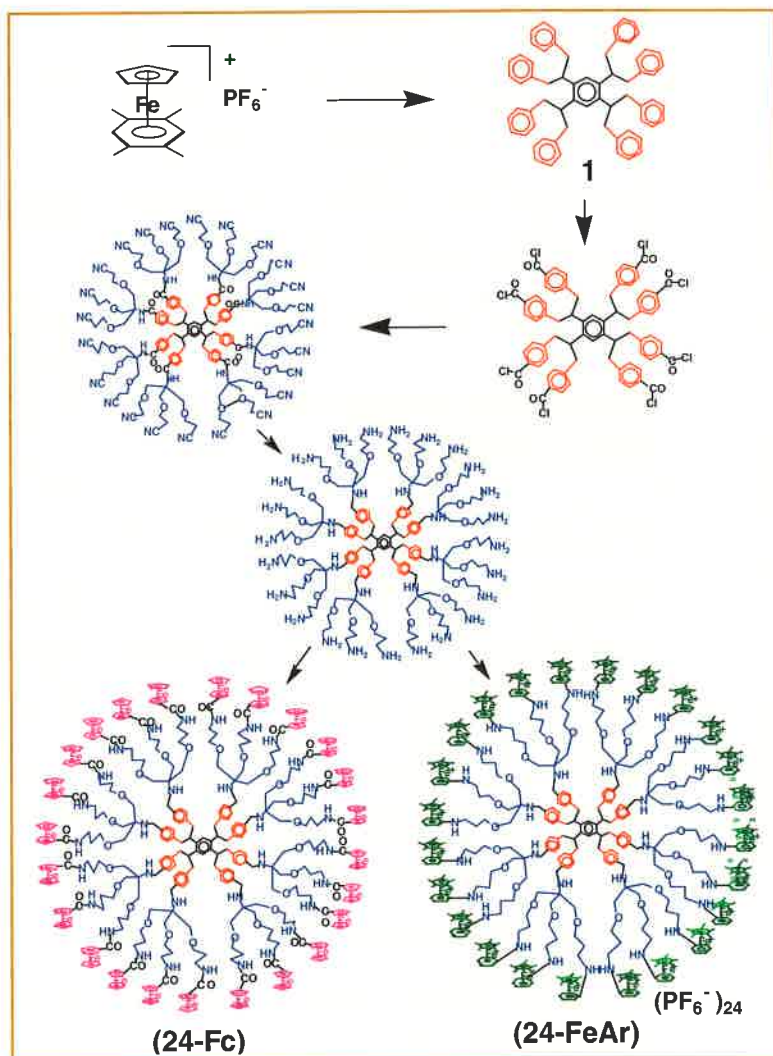


Schéma 9 - Synthèse de dendrimères comportant 24 branches à terminaison amidoferrrocène (en bas à gauche, reconnaissance des oxo-anions) ou $[Fe(\eta^6\text{-anilino})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$ (en bas à droite, reconnaissance des halogénures).



reconnaissance se fait idéalement par RMN ^1H grâce au signal du NH anilinique. Par comparaison avec des analogues monométallique et tripod trimétallique, on observe là-encore des effets dendritiques impressionnants. En effet, le déplacement du signal NH est beaucoup plus important pour le dendrimère à 24 branches que pour les analogues mono- et trimétalliques et la cassure à l'équivalence est aussi beaucoup plus nette. Il est d'ailleurs remarquable que cette cassure intervienne à un équivalent de sel $[\text{N}n\text{-Bu}_4][\text{X}]$ par branche dendritique pour le sel de l'anion Br^- , mais à un équivalent seulement d'anion par tripod dendritique (soit 8 équivalents de Cl^- par dendrimère à 24 branches) pour celui de l'anion Cl^- . Là-encore, la reconnaissance de chaque anion halogénure par le même métallodendrimère est véritablement spécifique [38].

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence le fait que les métallodendrimères sont d'excellents exo-récepteurs, très spécifiques pour chacun des anions étudiés avec, à chaque fois, un effet dendritique spectaculaire. Il nous apparaît en effet essentiel, quelle que soit l'application envisagée, de tirer partie de la topologie dendritique en obtenant des effets résultant directement de cette topologie [39]. Nous examinons actuellement la combinaison de la reconnaissance moléculaire avec la catalyse au sein des mêmes dendrimères, c'est-à-dire le biomimétisme des enzymes par les métallodendrimères [39c].

Applications potentielles des dendrimères

Vu ces aspects topologiques, quelles peuvent être les applications des dendrimères [3] ? Elles se situent dans des domaines variés :

- **Biologique et médical** : vectorisation de médicaments vers des cibles biologiques (par exemple : thérapie génique), agents de diagnostic et imagerie médicale (agents de contraste en RMN) ; thérapies anti-cancer (dendrimères riches en bore) [40]. Récemment, les dendrimères se sont montrés très actifs pour faire disparaître les prions dans des cellules de culture infectées, et pourront être utilisés à des fins thérapeutiques aussi dans ce domaine sensible [41].

- **Catalyse** : les dendrimères constituent de nouveaux supports de plus en plus utilisés pour fixer des catalyseurs homogènes afin de les récupérer par ultrafiltration après emploi [25].

- **Matériaux polymères** : les dendrimères possèdent une viscosité différente des autres polymères, ce qui leur confère des propriétés mécaniques originales (utiles par exemple dans le domaine des

adhésifs, pour remédier aux problèmes de friction et d'usure) [6].

- **Écologie** : les dendrimères peuvent servir de piège à cations métalliques et à certains anions (voir ci-dessus), et ainsi se montrer d'un grand intérêt dans la chimie de l'environnement (chimie verte) [39].

- **Convertisseur d'énergie photochimique** : Balzani a montré que les dendrimères pouvaient être utilisés comme des multi-capteurs d'énergie photochimique par des atomes photosensibles, situés à la périphérie dendritique, et capables de faire converger toute cette énergie vers un point central [42].

D'autres applications ont été évoquées et restent à démontrer dans les domaines de la chimie combinatoire, de l'optique non linéaire, des cristaux liquides, de l'électro- et photochromisme, des céramiques, de la piézo-électricité, de la tribologie, de l'holographie, des membranes pour la séparation et la purification de gaz, des conducteurs, des supports pour chromatographie par exclusion de taille, des anti-oxydants, des encres, de l'agrochimie, de l'immunologie, des lentilles pour la vue [43].

Quo vadis ?

Après avoir développé la synthèse de grands dendrimères et métallodendrimères par voie organométallique, nous développons leurs applications dans les domaines de la catalyse, de la reconnaissance et de l'électronique moléculaire [55] comme nous l'avons déjà montré ici. Notre regard se porte en même temps vers d'autres nanostructures à composants moléculaires tels que les surfaces et les colloïdes. Les recherches fondamentales dans le domaine des nanosciences se sont récemment développées aux États-Unis sous l'impulsion des équipes de Crooks [56] et de Tomalia [57] (réseaux tridimensionnels alliant clusters et dendrimères, matériaux mixtes organiques-inorganiques). Ces recherches ont vocation à produire un impact d'applications en électronique moléculaire. Des budgets de recherche considérables ont été débloqués aux États-Unis et au Japon pour la recherche sur les dendrimères et des « start-up » sont nées outre-Atlantique dans le domaine.

Dans ce contexte, nous avons déjà étendu le principe d'exo-récepteurs des dendrimères aux colloïdes d'or moléculaires sur lesquels ont été greffés des ligands de type amidoferrocénylalkylthiols [58] variés et comparés ces différents exo-récepteurs redox aux surfaces d'or (SAM) sur lesquelles ces mêmes ligands ont été disposés. La reconnaissance des anions peut ainsi être comparée d'un matériau à l'autre, ce qui permet de préciser la spécificité de



chacun de ces types de capteurs. La combinaison de ces matériaux permettra d'améliorer et d'optimiser dans l'avenir les propriétés de ces assemblages supramoléculaires pour la reconnaissance moléculaire, la catalyse et l'électronique moléculaire. De surcroît, on pourra tirer parti des macromolécules dendritiques pour en faire des modèles de composants biologiques tels que les enzymes et les virus. A l'aube du XXI^e siècle, nous sommes en train de passer, avec une culture de chimie moléculaire [29e] – c'est-à-dire essentiellement organique [60], inorganique [28, 32], organométallique [60] et supramoléculaire [61] – dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies [62].

Remerciements

Je remercie vivement les collègues avec lesquels j'ai eu beaucoup de plaisir à collaborer et qui ont partagé nos recherches dans le domaine exposé ici : Jean-Claude Blais (Paris, spectrométrie de masse MALDI TOF), Roland Boese (Bonn, rayons X), Pierre Gouzerh (Paris, rayons X), Daniel Michelet (Rhône-Poulenc, oxydants), Jean-Yves Saillard (Rennes, théorie), François Varret (Versailles, Mössbauer), les chercheurs permanents qui ont contribué à construire cette histoire : Nicole Ardoin, Marie-Hélène Delville, Jean-Luc Fillaut, Jean-René Hamon, Valérie Marvaud, Françoise Moulines, Sylvain Nlate, Jaime Ruiz et les nombreux étudiants français et étrangers, cités dans les références, qui ont aussi apporté enthousiasme, idées et beaucoup de travail. Financièrement, ces travaux ont été supportés par le CNRS, l'université Bordeaux I, l'IUF, la région Aquitaine, le MRT, Rhône-Poulenc-Aventis, la Fondation Humboldt, la NSF, l'OTAN, la Communauté européenne, Iberdrola, le ministère espagnol de l'Enseignement supérieur et le programme Picasso.

Références et notes

- [1] De Gennes P.-G., Hervet H., *J. Phys. Lett.*, **1983**, 44, L-351.
- [2] Tomalia D.A., Naylor A.N., Goddard III W.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, p. 138.
- [3] Revue générale sur les dendrimères : Ardoin N., Astruc D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, p. 875.
- [4] Denkwalter R.G., Kolc J.F., Lukasavage W.J., *US Patent 4 410 688*, **1983**; *Chem. Abstr.*, **1984**, 100, 103907.
- [5] a) Newkome G.R., Moorefield C.N., Vögtle F., *Dendritic Molecules : Concepts, Syntheses and Perspectives*, VCH, New York, **1996**, ISBN 3-527-29325-6 ; b) *Advances in Dendritic Macromolecules*, G. Newkome ed., JAI, Greenwich, CT, vol. 1, **1994**, vol. 2, **1995**, vol. 3, **1996**, vol. 4, **1999** ; c) *Dendrimers Topics Curr. Chem.*, F. Vögtle ed., Springer-Verlag, Berlin, **1998**, vol. 197, **2000**, vol. 199.
- [6] Fréchet J.M.J., *Science*, **1994**, 263, p. 1710.
- [7] Miller T.M., Neenan T.X., *Chem. Mat.*, **1990**, 2, p. 346.
- [8] Moore J.S., Xu Z., *Macromolecules*, **1991**, 24, p. 5893.
- [9] a) Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, p. 3083, 3091 et 3096 ; b) Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1953**.
- [10] Böhlein E., Wehner W., Vögtle F., *Synthesis*, **1978**, p. 155.
- [11] Wörner C., Mülhaupt R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, p. 1306.
- [12] de Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, p. 1308.
- [13] Astruc D., Hamon J.-R., Althoff G., Román E., Batail P., Michaud P., Mariot J.-P., Varret F., Cozak D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, p. 5445.
- [14] a) Hamon J.-R., Saillard J.-Y., Le Beuze A., McGlinchey M., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, p. 7549 ; b) Gloaguen B., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 4607 ; c) Buchholz D., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, p. 1637 ; d) Buchholz D., Gloaguen B., Fillaut J.-L., Cotrait M., Astruc D., *Chem. Eur. J.*, **1995**, 1, p. 374.
- [15] Moulines F., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, p. 1347.
- [16] Moulines F., Gloaguen B., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 28, p. 458.
- [17] a) Moulines F., Djakovitch L., Boese R., Gloaguen B., Thiel W., Fillaut J.-L., Delville M.-H., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, p. 1075 ; b) Marx H.-W., Moulines F., Wagner T., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, p. 1701.
- [18] Trujillo H.A., Casado C., Ruiz J., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 5674.
- [19] a) Sartor V., Djakovitch L., Fillaut J.-L., Moulines F., Neveu F., Marvaud V., Guittard J., Blais J.-C., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, p. 2929 ; b) Sartor V., Nlate S., Fillaut J.-L., Djakovitch L., Moulines F., Marvaud V., Neveu F., Blais J.-C., Létard J.-F., Astruc D., *New J. Chem.*, **2000**, 24, p. 351.
- [20] a) Moulines F., Djakovitch L., Fillaut J.-L., Astruc D., *Synlett*, **1992**, p. 57 ; b) Fillaut J.-L., Astruc D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, p. 1320.
- [21] Rigaut S., Delville M.-H., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 11132.
- [22] Knapen J.W.J., van der Made A.W., de Wilde J.C., van Leeuwen P.W.N.M., Wijkens P., Grove D.M., van Koten G., *Nature*, **1994**, 372, p. 659.
- [23] Miedaner A., Curtis C.J., Barkley R.M., Dubois D.L., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 5482.
- [24] Brunner H., Altmann S., *Chem. Ber.*, **1994**, 127, p. 2285.
- [25] a) Bosman A.W., Janssen H.M., Meijers E.W., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 1665 ; b) les dendri-gels^{25c} offrent un accès astucieux aux catalyseurs dendritiques supportés ; premiers exemples : Kriessell J.W., Don Tilley T., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, p. 1190 et **2000**, 12, p. 1171 ; c) premiers dendri-gels siliciés : Boury B., Corriu R.J.P., Nunez R., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, p. 1795.
- [26] Alonso E., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 3222.
- [27] Ruiz J., Ogliaro F., Saillard J.-Y., Halet J.-F., Varret F., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 11693.
- [28] Astruc D., dans *Electron Transfer in Chemistry*, rédacteur en chef : Balzani V., VCH-Wiley, Weinheim, **2001**, vol. 2, rédacteurs : Mattay J., Astruc D., part 2 : *Inorganic and Organometallic Compounds*, chapitre 4, p. 714.
- [29] a) Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **1986**, 19, p. 377 ; b) Astruc D., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, p. 1189 ; c) Astruc D., *Top. Curr. Chem.*, **1991**, 160, p. 47 ; d) Loupy A., Tchoubar B., Astruc D., *Chem. Rev.*, **1992**, 92, p. 1141 ; e) Astruc D., *Mechanisms and Processes in Molecular Chemistry*, rédacteur : Astruc D., *New J. Chem.*, **1992**, 16, p. 305 (numéro spécial dédié à Bianka Tchoubar).
- [30] Buet A., Darchen A., Moinet C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, p. 447.
- [31] a) Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24, p. 36 ; b) Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, p. 643 (revue).
- [32] Astruc D., *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **1995**, ISBN Wiley 0-471-18588-4 (chapitre 6).
- [33] Ruiz J., Astruc D., *C. R. Acad. Sci., Paris, t. 1, série II c*, **1998**, p. 21.
- [34] a) Nlate S., Ruiz J., Blais J.-C., Astruc D., *Chem. Commun.*, **2000**, p. 417 ; b) Nlate S., Ruiz J., Sartor V., Navarro R., Blais J.-C., Astruc D., *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, p. 2544.
- [35] Flanagan J.B., Margel S., Bard A.J., Anson F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, p. 4268.
- [36] Valério C., Fillaut J.-L., Ruiz J., Guittard J., Blais J.-C., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 2588.
- [37] Beer P.D., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, p. 71.
- [38] Valério C., Alonso E., Ruiz J., Blais J.-C., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, p. 1747.
- [39] a) Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, p. 287 ; b) Astruc D.,



RECHERCHE

- Blais J.-C., Cloutet E., Djakovitch L., Rigaut S., Ruiz J., Sartor V., Valério C., *Top. Curr. Chem.*, Dendrimers II, F. Vögtle, ed., **2000**, 210, p. 229 ; c) Alonso B., Astruc D., Blais J.-C., Nlate S., Rigaut S., Ruiz J., Sartor V., Valério C., *C. R. Acad. Sci.*, Paris, série II c, **2001**, 4, p. 173, numéro dédié à Olivier Kahn.
- [40] Revue sur les applications des dendrimères en biologie moléculaire et médecine: Astruc, D., *C. R. Acad. Sci.*, **1996**, 322, Série II b, p. 757.
- [41] Supattapone S., Nguyen H.-O.B., Cohen F.E., Prusiner S.B., Scott M.R., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, États-Unis, **1999**, 96, p. 14529.
- [42] Balzani V., Campagna S., Denti G., Juris A., Serroni S., Venturi M., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, p. 26.
- [43] Revues générales sur les dendrimères : voir les références 2-6. Pour d'autres revues récentes, voir encore Newkome G.R., He E., Moorefield C.N., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 1689 (dendrimères contenant des métaux) ainsi que les références 44-54.
- [44] Matthews O.A., Shipway A.N., Stoddart J.F., *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, p. 1.
- [45] a) Fisher F., Vögtle F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, p. 885 ; b) Archut A., Vögtle F., *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 4, p. 1353.
- [46] Chow H.-F., Mong T.K.-K., Nongrum M.F., Wan C.W., *Tetrahedron*, **1998**, 54, p. 8543.
- [47] Zeng F., Zimmerman S.C., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, p. 1681.
- [48] a) Dendrimères organométalliques : Hearshaw M.A., Moss J.R., *Chem. Commun.*, **1999**, p. 1 ; b) Hearshaw M.A., Moss J.R., *Advan. Macromolecules*, G. Newkome, ed., JAI Press Inc, Stamford, CT, **1999**, vol. 4, p. 1.
- [49] Dendrimères ferrocéniques : a) Casado C.M., Cuadrado I., Morán M., Alonso B., García B., Gonzalès B., Losada J., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185-186, p. 53 ; b) Cuadrado I., Morán M., Casado C.M., Alonso B., Losada J., *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 189, p. 123.
- [49] Glycodendrimères : Roy C., *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **1996**, p. 692 ; Jarayaman N., Negopodiev S.A., Stoddart J.F., *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3, p. 1193.
- [50] Dendrimères contenant des hétéroatomes : Majoral J.-P., Caminade A.-M., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 845.
- [51] Gorman C., *Adv. Mater.*, **1998**, 10, p. 295.
- [52] Schlenk C., Frey H., *Monatsch. Chem.*, **1999**, 130, p. 3.
- [53] Hobson L.J., Harrison R.M., *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.*, **1997**, 2, p. 683.
- [54] Smith D.K., Diederich F., *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, p. 1353.
- [55] a) Astruc D., *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, p. 383 ; b) Desbois M.-H., Astruc D., Guillin J., Mariot J.-P., Varret F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, p. 5280 ; c) Lacoste M., Varret F., Toupet L., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 6504 ; d) Desbois M.-H., Astruc D., Guillin J., Varret F., Trautwein A.X., Villeneuve G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, p. 5800 ; e) Delville M.-H., Lacoste M., Astruc D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 8310 ; f) Lacoste M., Rabaa H., Astruc D., Ardoin N., Saillard J.-Y., Le Beuze A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 9548.
- [56] Chechik V., Crooks R.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, p. 1243.
- [57] a) Balogh L., Tomalia D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 7355 ; b) Yin R., Zhu Y., Tomalia D.A., Ibuki H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 2678.
- [58] Labande A., Astruc D., *Chem. Commun.*, **2000**, p. 1007.
- [59] *Méthodes et techniques de la chimie organique*, rédacteur : D. Astruc, PUG-EDP Sciences, Grenoble, **1999**, ISBN 2-86883-462-0.
- [60] Astruc D., *Chimie organométallique*, EDP Sciences, Les Ulis, **2000**, ISBN 2-86883-493-0, chapitres 12 et 19.
- [61] Lehn J.-M., *La chimie supramoléculaire. Concepts et perspectives*, De Boeck, Bruxelles, **1997**, ISBN 2-8041-2504-1.
- [62] a) Xia Y., Rogers J.A., Paul K.E., Whitesides G.M., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 1823 ; b) Aizenberg J., Black A.J., Whitesides G.M., *Nature*, **1999**, 398, p. 495 ; c) Schulz W., *Chem. Eng. News*, **2000**, 78, p. 41 ; d) Gimzewski J.K., *Science*, **2000**, 286, p. 23.



Les verres exotiques et leurs applications

Jacques Lucas*, professeur, directeur de l'UMR 6512, Verres et Céramiques, prix Pierre Süe SFC 2000, Catherine Boussard-Plédel*, ingénieur d'études CNRS, et Hong-Li Ma*, ingénieur de recherches CNRS

Summary Exotic glasses and their applications

This survey on non-conventional glasses will cover only chalcogen-based vitreous materials excluding fluoride glasses which have been recently reviewed here. Chalcogenide glasses appear as unrivalled materials for infrared applications as long as the relations between optical, thermo-mechanical and chemical compositions are controlled. As bulk glasses they open the way to the development of a new generation of moulded optics for IR cameras operating in the second atmospheric window from 8 to 12 μm . When shaped into optical fibers, these original waveguides can be used for low power CO_2 laser energy transport or for remote temperature measurements in guiding the IR light towards a detector. The most exciting results have been obtained by using these IR glass fibers for evanescent wave or ATR remote *in situ* spectroscopy in collecting the IR fingerprints of molecules which are involved in chemical processes such as fermentation or for metabolic imaging in biology.

Mots-clés Key-words

Verres chalcogènes, infrarouge, fibre optique, analyse déportée, guidage IR.
Chalcogenides glasses, infrared, optical fibres, remote spectroscopy, IR waveguide.

La science et la technologie du verre sont très largement dominées par des matériaux à base d'oxydes tels que SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , etc... qui sont d'excellents formateurs de verres et qui ont trouvé des applications industrielles conduisant à des productions de masse dans des secteurs comme le vitrage ou l'emballage, ou à des objets très sophistiqués comme les fibres optiques pour télécommunications. Bien qu'étant des liquides surfondus, donc des matériaux hors d'équilibre, ces verres se caractérisent par une grande stabilité face au retour à l'équilibre, c'est-à-dire à la cristallisation. Leurs durabilités chimiques sont en général excellentes et leurs températures de transition vitreuse, T_g , élevées, généralement supérieures à 500 °C, leurs confèrent de bonnes propriétés thermomécaniques. Leur seul handicap intrinsèque est associé à la liaison chimique forte, à la masse atomique faible des atomes qui les composent et qui se traduit par des énergies de phonons, W_p , élevées, voisines de 1 100 cm^{-1} , limitant la transmission infrarouge des verres à la région spectrale autour de 3 μm . Au-delà de cette longueur d'onde, ces verres sont opaques et ne peuvent donc être utilisés pour rechercher, traiter des informations situées dans le domaine infrarouge. Cette région spectrale est d'une exceptionnelle richesse puisqu'elle contient la signature des molécules chimiques ou biologiques au travers des modes de vibrations des groupes fonctionnels qui les composent. Elle correspond aussi à l'émission thermique d'objets dont la température est voisine de l'ambiante, c'est-à-dire à des flux de photons dont la longueur d'onde est

proche de 10 μm , en plein milieu de la deuxième fenêtre de transparence de l'atmosphère qui s'étend de 8 à 12 μm . Les caméras infrarouges ou thermiques fonctionnent sur ce principe de l'analyse du rayonnement émis par un corps chaud et, outre le détecteur, elles comprennent un ensemble de lentilles complexes qui doivent présenter une excellente transparence IR et des caractéristiques permettant de minimiser les phénomènes d'aberration. Enfin, cette région du moyen IR s'enrichit en permanence de nouvelles sources laser : au laser CO_2 , puissant, peu onéreux, qui émet entre 9,3 et 10,6 μm vient s'ajouter la nouvelle génération des sources semi-conductrices à puits quantiques appelées QCL (quantum cascade laser) qui, selon la nature des jonctions, émettent de 5 à 11 μm .

Former un verre consiste à provoquer et contrôler un processus de polymérisation partielle du bain fondu, qui va augmenter la viscosité du liquidus en établissant des liaisons qui vont se propager sur de très longues distances. Au refroidissement, les atomes très liés ont beaucoup de difficulté à diffuser, donc à former, quelques mailles élémentaires ordonnées qui pourraient servir de germes à la nucléation de cristallites puis à leur croissance, entraînant ainsi la cristallisation partielle, voire totale du verre. La formation de ces liquides surfondus, puis figés, est très fréquente dans la chimie des silicates ou phosphates basés sur des réseaux flexibles, aperiodiques de tétraèdres SiO_4 ou PO_4 ; cette situation est beaucoup plus rare dans les autres classes de matériaux, en particulier les composés non-oxydes. Un assez grand nombre

* UMR 6512 CNRS, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 02 99 28 62 60. Fax : 02 99 28 16 00. E-mail : jacques.lucas@univ-rennes1.fr



RECHERCHE

de compositions non conventionnelles appartenant aux familles des halogénures ou des chalcogénures ont été déclarées aptes à former du verre, mais un examen attentif montre qu'un nombre très réduit de ces verres sont suffisamment stables vis-à-vis de la cristallisation et de la corrosion par l'humidité pour permettre la préparation de véritables objets optiques. On considère, par exemple, qu'un des critères pertinent pour qualifier la stabilité d'un verre est associé à son aptitude à être élaboré sous forme de fibres optiques pour le guidage de photons.

Selon ces critères, la famille des verres d'halogénures se réduit aux seuls verres de fluorures, en particulier ceux à base de fluorure de zirconium ZrF_4 qui ont atteint une maturité telle qu'ils sont actuellement des produits commerciaux ; ces verres ont déjà fait l'objet d'un article récent dans *L'Actualité Chimique* [1] et ne seront pas discutés dans cet article.

La deuxième famille de verres exotiques est le résultat de combinaisons entre éléments ayant des électronégativités semblables et appartenant au groupe des chalcogènes S, Se, Te, ou des voisins de la classification périodique comme Ge, As, Sb, voire même des halogènes comme l'iode. Dans ces compositions vitreuses, les liaisons ont un caractère plus covalent et leur tendance à former des liquidus associés polymérisés est forte, de telle sorte que la compétition verre/cristal au refroidissement est ici beaucoup moins critique que dans le cas des verres de fluorures. Cette caractéristique des verres de chalcogénures est essentielle pour garantir la préparation d'échantillons massifs de grandes dimensions dans lesquels le cœur de la pièce se refroidit plus lentement que la surface en créant des défauts optiques inacceptables dans des lentilles de caméras par exemple.

Élaborer et former des verres de chalcogénures

Pour générer des réseaux polymérisés à base de chalcogènes, on peut utiliser une approche structurale qui prend en compte le fait que ces verres peuvent être idéalement classés en trois familles :

- 1- Les verres 3D, dans lesquels le squelette structural résulte de la connexion tridimensionnelle de tétraèdres comme GeS_4 ou $GeSe_4$;
- 2- Les verres 2D, où le motif de construction dans deux dimensions est une pyramide triangulaire comme AsS_3 ou $AsSe_3$;
- 3- Enfin, des verres de type spaghetti 1D, formés de chaînes comme dans le cas du sélénium Se connu pour vitrifier facilement.



Figure 1 - Exemples d'éléments de construction des verres comportant des doublets libres électroniques non liants.

Tous ces réseaux se caractérisent par des liaisons chimiques très originales, en particulier un mode de recouvrement sigma très efficace qui n'est pas affecté par des variations sensibles des angles de liaisons. Cette grande flexibilité de la liaison, sans perte de sa force, est à l'origine de la perte de périodicité responsable de la formation aisée de réseaux vitreux. Comme indiqué sur la *figure 1*, les éléments de construction des verres comportent des doublets libres électroniques non liants qui ne participent pas directement à la liaison, mais qui participent par répulsion à la stéréochimie locale complexe. Ils jouent également un rôle important sur les propriétés optiques des verres en créant, dans le diagramme d'énergie, un niveau non liant absorbant qui s'intercale entre les niveaux liants et antiliants, et qui a pour effet de diminuer sérieusement le « band-gap » optique E_g , qui devient voisin de 2 eV, rendant ces verres noirs pratiquement opaques dans le visible.

Le diagramme ternaire Ge/As/Se (*figure 2*) est symbolique de cette chimie puisque sur la partie Ge/Se on trouve à la fois le très bon formateur de

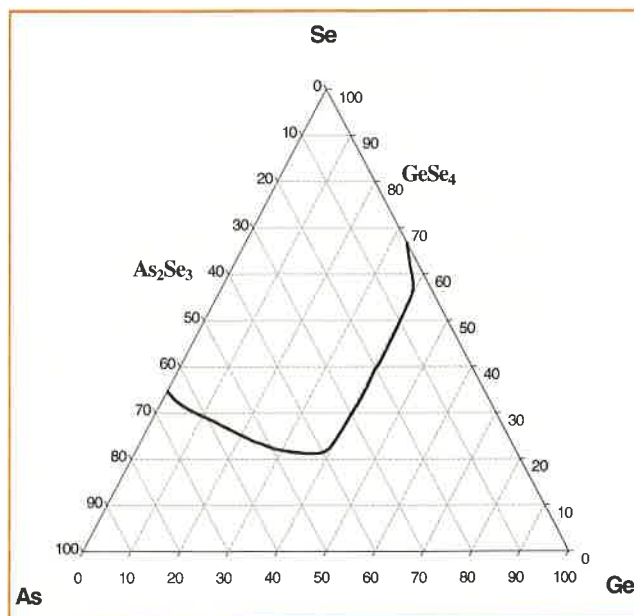


Figure 2 - Diagramme du système Ge-As-Se [2].



verres 3D, GeSe_4 et le verre 1D représenté par Se lui-même. La branche As/Se représente les verres 2D avec, par exemple, la composition idéale As_2Se_3 . L'examen du diagramme ternaire montre qu'il existe en réalité un vaste domaine vitreux qui couvre une zone quasi continue s'étendant entre les verres prototypes décrits précédemment, et indique qu'il existe une multitude de compositions vitreuses stables dont le squelette structural peut prendre toutes les dimensionnalités intermédiaires entre 1D et 3D. On



Figure 3 - Lingot en verre TeX.

remarque que la réticulation des réseaux s'accompagne d'une rigidification des charpentes structurales se traduisant par une augmentation sensible des températures de transition vitreuse, T_g . Cette chimie des verres non-oxydes s'est enrichie d'une nouvelle famille, appelée TeX glass, à la suite de l'observation que certains matériaux appartenant aux systèmes binaires Te/X (avec $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) possédaient des analogies structurales avec le sélénium [3]. Les compositions binaires seules ne donnent pas de bons verres car il est nécessaire de tremper les bains fondus. Toutefois, quand ces binaires sont combinés avec du Se, on obtient des matériaux vitreux présentant une résistance exceptionnelle à la cristallisation. Ces verres TeX ont une structure en chaînes, donc sont peu rigides et souffrent de médiocres propriétés thermomécaniques liées à des T_g inférieures à 100°C , alors que leur transparence dans l'infrarouge jusqu'à $22\ \mu\text{m}$ est excellente en raison d'énergies de phonons les plus basses jamais observées dans des verres.

Il est donc impératif de rigidifier les réseaux en établissant des liaisons croisées à l'aide d'atomes trivalents, comme Sb ou As, et tétravalents, comme Ge, qui conduisent à des compositions multiatomiques complexes qui seront optimisées pour obtenir le meilleur compromis entre les propriétés physiques souhaitées.

Ces verres sont, en général, très stables à l'air et même dans l'eau, ce qui témoigne de fortes liaisons chimiques entre chalcogènes qui résistent à la compétition avec les liaisons concurrentes mettant en jeu des atomes d'oxygène ou des hydroxyles. Cependant, leur élaboration nécessite de former les liquidus en enceintes fermées, constituées d'ampoules de silice scellées sous vide qui seront agitées pour obtenir le bain le plus homogène possible. Ces verres, qui sont destinés à la

réalisation de pièces d'optiques IR, doivent contenir un minimum d'impuretés parasites absorbantes et cette contrainte oblige à une très sévère purification des éléments de départ suivie d'une opération de distillation du bain à travers un filtre de silice pour éliminer les impuretés résiduelles. Enfin, le bain fondu est refroidi selon un protocole thermique précis pour éviter toute cristallisation, éliminer les contraintes, sources de fissures, et obtenir des lingots comme celui représenté sur la figure 3, préparé par la société Vertex [4].

L'examen des domaines d'applications de ces verres nécessite de maîtriser leur mise en forme selon deux directions très différentes correspondant respectivement à la réalisation de lentilles moulées pour caméras IR et à la préparation de fibres optiques pour le guidage de lumière dans la gamme spectrale la plus large. Le moulage de ces verres s'effectue en appliquant une pression modérée sur un échantillon qui est, en général, un disque qui sera chauffé juste au-dessus de la température de transition vitreuse T_g pour porter le verre dans une zone thermique où il devient un solide plastique, donc déformable. Chaque composition vitreuse possède une courbe viscosité/température particulière, de même qu'une durabilité chimique propre vis-à-vis de la nature du moule qui doit évidemment être absent de toute corrosion après moulage. Des moulages d'optiques complexes de type asphérique ou asphéro-diffractif ont ainsi été réalisés, permettant d'alléger et de réduire le nombre de lentilles dans les objectifs de caméras IR. La fabrication de fibres optiques permettant de guider et de transporter la lumière IR est une opération complexe qui passe par plusieurs étapes dont la première est, comme mentionnée ci-dessus, la purification des éléments constituant le verre, suivie d'une distillation du bain liquide pour éliminer toute impureté pouvant entraîner des pertes par absorption ou par diffusion. Une fibre optique est une structure dans laquelle la lumière est guidée grâce aux réflexions à l'interface entre le verre d'indice élevé, $n_{\text{moyen}} = 2,7$, et l'air. Cette configuration dite monoindice peut, pour certaines applications, être remplacée par une structure cœur/gaine à double indice dans laquelle la lumière se propage par réflexion à l'interface verre de cœur d'indice n_c et verre de gaine n_g , à condition que n_c soit supérieur à n_g . La fabrication de ce type de structure optique est plus complexe et requiert la

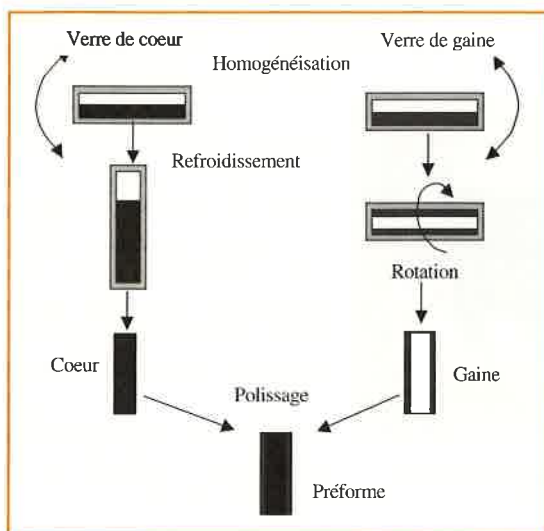


Figure 4 - Différentes opérations pour la réalisation des préformes.

préparation non plus d'un simple barreau mais d'un ensemble barreau-dans-tube beaucoup plus difficile à réaliser car nécessitant des opérations de polissage, d'ajustage pour réduire les risques d'imperfections, sources de pertes optiques à l'interface cœur-gaine. La figure 4 représente la suite des différentes opérations pour la réalisation de ces préformes qui seront ensuite fibrées sur une tour de fibrage dont le schéma de fonctionnement est représenté sur la figure 5. Les préformes de verre sont introduites, par un mouvement de descente contrôlé, dans un four dont la zone de chauffe est très courte, et portées à une température à laquelle le verre se ramollit jusqu'à la viscosité permettant

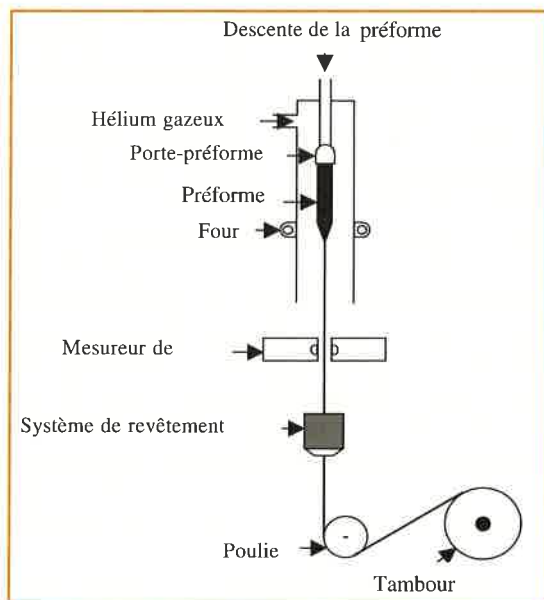


Figure 5 - Tour de fibrage des préformes en verre IR.

son étirage. Celle-ci peut varier de 200 à 400 °C selon la nature du verre. Le diamètre de la fibre est mesuré en continu et, pour protéger la fibre contre toute agression chimique ou mécanique, on réalise, pendant le fibrage, un dépôt de polymère avant l'enroulement sur un tambour.

Des fibres optiques pour guider la lumière infrarouge

Comme discuté précédemment, une fibre optique en verre TeX est assimilable à un guide de lumière permettant de transporter la lumière infrarouge sur des distances moyennes et sur une gamme spectrale la plus large possible. Après optimisation des compositions de verres pour obtenir la bande passante la plus large et les propriétés thermo-mécaniques requises, on observe que le domaine de transmission de ces fibres s'étend de 3 à 13 μm . Les pertes optiques varient avec la longueur d'onde et dépendent des traces d'impuretés contenues dans le verre. Le minimum d'atténuation se situe en général vers 9 μm avec des valeurs voisines de 1 décibel par mètre (1 dB/m), ce qui correspond à un affaiblissement de l'intensité lumineuse d'environ 20 % après 1 m de parcours dans la fibre. Ce type de pertes optiques est compatible avec des applications courtes ou moyennes distances, mais est évidemment très loin des performances des fibres de silice pour télécommunications qui sont inférieures à 0,5 dB/km vers 1,5 μm . Les verres à base de chalcogènes répondant bien aux critères se situent dans le système Te/Se/As/I et conduisent à des matériaux fibrables, présentant une bonne durabilité chimique et très transparents dans l'infrarouge.

Comme représenté sur la figure 6, ce type de guides d'onde en verres IR peut être utilisé pour transporter la lumière émise par un corps vers un détecteur. Ce détecteur est placé à distance de l'objet rayonnant qui peut être, par exemple, le tissu de la peau, un axe de moteur, un feu « froid » dont la température est voisine de l'ambiante et qui, par conséquent, émet un flux de lumière infrarouge centré autour de 10 μm , c'est-à-dire tout à fait compatible avec la fenêtre optique du verre. Le couplage de ce type de fibre en verre TeX avec un détecteur IR a permis, après étalonnage, de mesurer des températures autour de 20 °C avec une résolution de 1 °C [5]. Cette résolution, bien entendu, augmente quand la température de l'objet s'élève et permet de réaliser des capteurs de chaleur travaillant dans des zones difficiles d'accès où les risques d'échauffement sont critiques.

Une fibre de verre TeX peut également être couplée avec une source de lumière cohérente comme celle



Capter des informations infrarouge locales en chimie et biologie

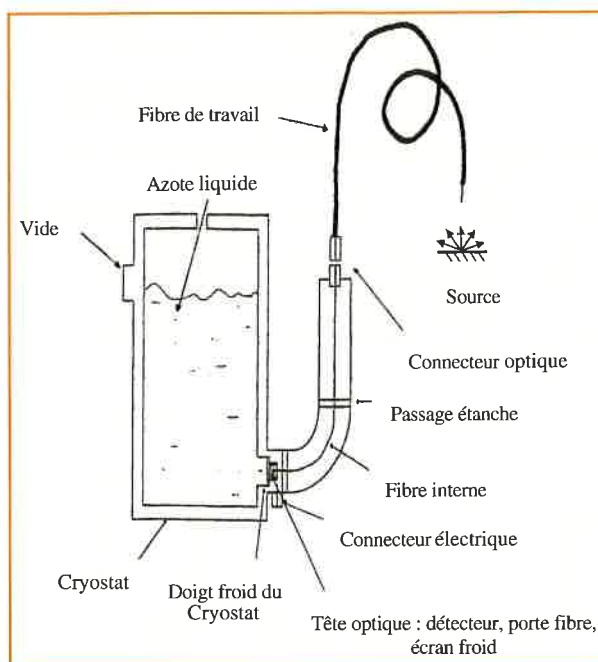


Figure 6 - Système fibré permettant la mesure de température à distance.

émise par un laser CO_2 qui opère entre 9 et 11 μm . La figure 7 représente le couplage entre un laser CO_2 accordé à 9,3 μm et une fibre de verre TeX qui permet de transmettre des puissances maximales de l'ordre de 3 watts pour une puissance injectée de l'ordre de 5 watts [6]. La différence « input-output » provient des pertes de Fresnel par réflexion sur les surfaces non traitées qui sont importantes compte tenu du fort indice de réfraction du verre voisin de 2,8. Les énergies transmises sont modestes mais suffisantes pour des opérations de marquage laser par exemple, ou pour provoquer des échauffements locaux de tissus biologiques. On a pu montrer qu'une élévation contrôlée de la température permet d'accélérer la diffusion des protéines et d'augmenter les vitesses de cicatrisation après une opération chirurgicale. Le contrôle ponctuel de la température de la cible peut être assuré par une fibre de verre TeX assurant le rôle de radiomètre et à laquelle est asservi le laser.

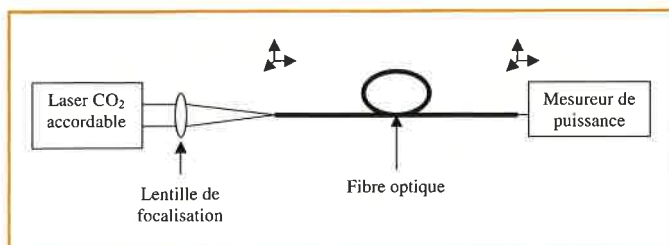


Figure 7 - Dispositif de transfert de puissance du laser CO_2 .

La maîtrise de fibres en verre infrarouge permet d'accéder à une spectroscopie très particulière dont l'originalité est liée à l'existence d'une onde évanescente qui s'échappe hors de la fibre, de quelques micromètres, quand celle-ci est parcourue par un flux de lumière infrarouge. La proportion de cette onde, qui résulte de multiples réflexions des rayons lumineux à l'interface verre et milieu extérieur, est d'autant plus grande que le diamètre de la fibre est petit. La propagation de cette onde évanescente peut être interrompue par toute substance mise en contact avec la fibre à condition qu'elle possède des bandes d'absorption dans le domaine spectral utile, typiquement de 3 à 12 μm dans le cas des verres TeX. La figure 8 représente le montage utilisé pour cette spectroscopie déportée par ondes évanescentes qui permet par couplage entre un spectromètre FTIR et une fibre de verre TeX de collecter sur un détecteur la signature IR du gaz, du liquide ou du solide venant toucher la fibre. La sensibilité du capteur dépend de la surface de contact entre la substance à analyser et la fibre, mais est surtout inversement proportionnelle au diamètre de celle-ci, comme indiqué sur la figure 9 qui représente le spectre d'absorption de l'éthanol enregistré pour des diamètres variant de 76 à 280 μm . La sensibilité augmente de manière quasi exponentielle quand on réalise un effilement de la fibre et devrait être maximale quand on atteint une configuration monomodale, c'est-à-dire quand la section de la fibre est de l'ordre de deux à trois fois la longueur d'onde circulant dans la fibre.

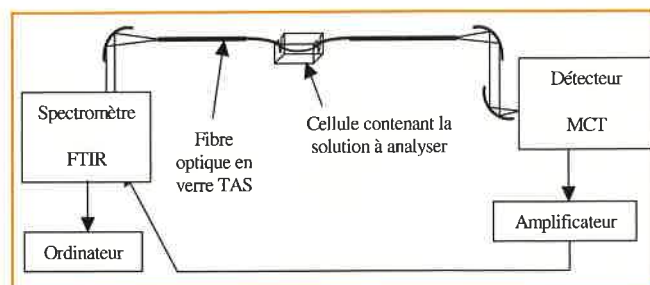


Figure 8 - Dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie déportée par ondes évanescentes.

Pour réaliser l'effilement des fibres, on utilise deux techniques différentes et complémentaires. La première consiste à augmenter brusquement la vitesse de fibrage pendant quelques secondes, ce qui se traduit par une réduction du diamètre de 400 à 150 μm par exemple sur quelques dizaines de centimètres. Cette opération est possible grâce aux excellentes



RECHERCHE

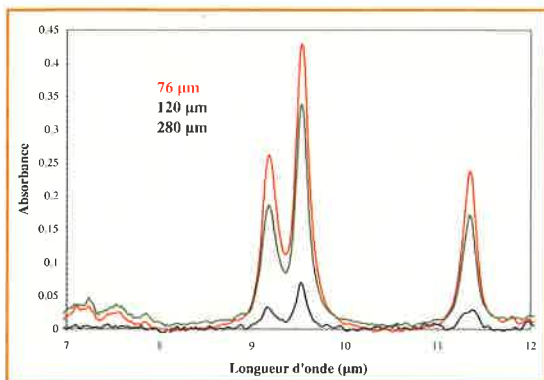


Figure 9 : Spectres d'absorption de l'éthanol enregistrés pour différents diamètres de fibres.

propriétés rhéologiques du verre, en particulier un comportement viscosité/température très favorable. La seconde méthode, plus originale, est totalement de nature chimique et est basée sur la découverte d'une solution permettant de dissoudre de manière congruente ce verre de composition complexe. Cette solution à base d'acide sulfurique concentré contenant un oxydant tel que l'eau oxygénée ou l'anion bichromate permet, en fonction des concentrations, des vitesses de dissolution pouvant atteindre 1 µm par minute. Cette opération présente le double avantage de permettre un contrôle précis du diamètre final et de produire une surface de verre de qualité optique très brillante sans aspérités micro-métriques, équivalente donc à un excellent polissage chimique. Le résultat de cette réduction de diamètre est représenté sur la figure 10.

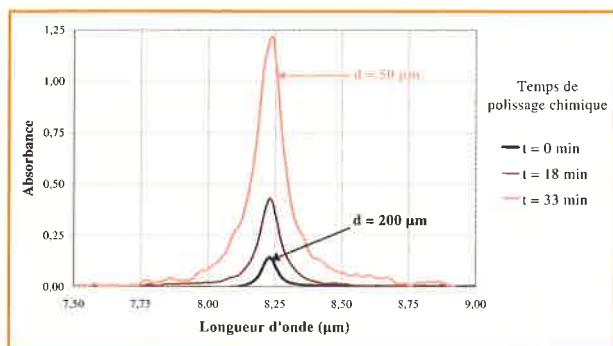


Figure 10 - Spectres d'absorbance du chloroforme enregistrés à différents temps d'immersion dans la solution de polissage chimique et correspondant à une diminution progressive du diamètre.

Ce capteur d'informations infrarouge déporté a été testé et qualifié dans un certain nombre d'opérations chimiques incluant des reconnaissances d'espèces chimiques, des suivis de procédés comme des fermentations, des contrôles de réactions dans des

atmosphères hostiles comme à l'intérieur d'un four micro-ondes, etc. La figure 11 représente, par exemple, la réponse d'une fibre immergée dans une solution de chlorure de méthylène contenant des concentrations variables d'acétone représentées par la signature IR de la bande C = O [7]. La figure 12 correspond à un suivi de procédé en continu dans lequel l'évolution du spectre du glucose présent dans un jus de raisin est suivi par rapport à l'apparition de la signature du produit de fermentation, à savoir l'éthanol contenu dans le vin [6].

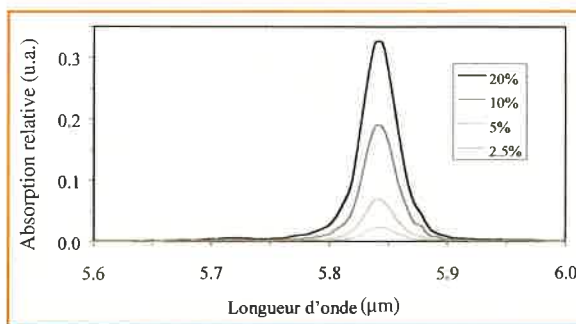


Figure 11 - Détection de la bande C=O de l'acétone à différents pourcentages volumiques dans le chlorure de méthylène.

Ce système flexible à base de fibres optiques IR peut également être couplé à une enceinte micro-onde comme représentée figure 13, voire à un autoclave dans le cas de réactions assistées par irradiation ou par pression. On montre que ces fibres sont insensibles aux fréquences micro-ondes et inertes vis-à-vis des réactifs organiques et permettent ainsi de suivre une réaction à l'intérieur de ces enceintes difficiles d'accès.

Cette spectroscopie IR *in situ* basée sur l'absorption des ondes évanescentes a été appliquée à des

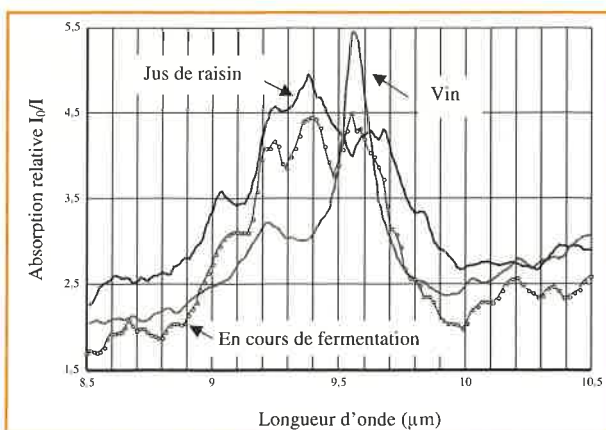


Figure 12 - Suivi du procédé de fermentation du glucose dans le jus de raisin.

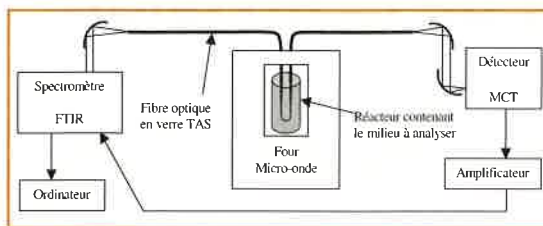


Figure 13 - Montage expérimental pour le suivi *in situ* par spectroscopie infrarouge de réaction organique activée par irradiation par les micro-ondes.

objectifs orientés vers la biologie et la médecine. En collaboration avec l'unité U522 de l'INSERM de Rennes, spécialiste des équilibres fonctionnels du foie, des analyses infrarouge par fibres de tissus de foie de souris ont été menées. Des coupes de tissus de 10 μm d'épaisseur ont été déposées sur une fibre de 100 μm de diamètre, sachant que certains de ces tissus présentaient des zones tumorales induites chimiquement. La figure 14 représente le spectre des protéines contenues dans un tissu de foie sain comparé au spectre enregistré à partir d'un tissu contenant, après examen histologique, des zones tumorales [8]. La différence de signatures IR entre les deux tissus peut être attribuée à la formation de zones tumorales stéatosiques qui peuvent être expliquées par l'accumulation de triglycérides. Ces résultats constituent la première approche de diagnostic de dysfonctionnement métabolique tissulaire qui utilise des fibres IR permettant de recueillir *in situ* des informations précieuses et pertinentes sur les signatures des groupements fonctionnels des protéines. Cette étude préliminaire qualitative doit être complétée par une analyse plus approfondie des spectres collectés sur un grand nombre d'échantillons dans des situations diverses mais ouvre de toute évidence la voie à une nouvelle méthodologie d'aide au diagnostic médical.

Conclusion

L'intérêt modeste porté aux verres de chalcogénures dans les décennies passées peut s'expliquer par la nature « hors d'équilibre » de ces matériaux et sans doute par leur opacité dans le visible, rendant ces verres « noirs » peu attractifs pour l'optique traditionnelle. Cette analyse rapide occultait un champ d'applications lié à leur remarquable transparence dans le domaine infrarouge, en particulier celui associé à l'imagerie thermique au travers des deux fenêtres de transparence de l'atmosphère situées autour de 4 μm et surtout de 10 μm , région qui correspond, par ailleurs, à l'émission naturelle de tous les corps à température ambiante. Le coût

raisonnable de ces verres, associé à une mise en forme simple par moulage, vont sortir les caméras à vision nocturne de leur ghetto de technologie de luxe, essentiellement militaire, pour atteindre les marchés civils de la surveillance, du contrôle thermique, de l'assistance à la conduite automobile en condition de mauvaise visibilité par exemple. Le marché des fibres de verres infrarouge pour capter des informations thermiques ou des signatures chimiques ou biologiques, bien que très vaste, est encore mal défini et est en attente d'un facteur déclenchant permettant de sortir de la phase prototype pour entrer dans un marché de niche telle que le contrôle de fabrication « on-line » dans les secteurs de la chimie ou de la biochimie. A moins que les besoins de plus en plus urgents d'analyses tissulaires par le biais des signatures infrarouge des protéines telles que les prions ou celles des cellules tumorales ne viennent accélérer le développement de ce type de capteur optique.

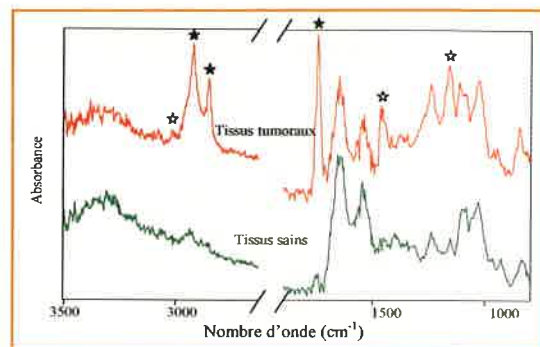


Figure 14 - Comparaison des spectres des protéines contenues dans des tissus de foie normaux et tumoraux.

Références

- [1] Lucas J., Les verres de fluorures, *L'Actualité Chimique*, janvier 1999, p. 14.
- [2] Savage J.A., Neilsen S., Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1-20 microns, *Infrared Phys.*, 1965, 6, p. 195.
- [3] Zhang X.H., Fonteneau G., Lucas J., Tellurium halide glasses, new materials for transmission in the 8-12 μm range, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 104, p. 38.
- [4] Vertex SA, Z.A. du Boulais, 35690 Acigné, France.
- [5] Gilbert F., Ardouin F., Morillon P., Le Foulgoc K., Zhang X.H., Blanchetière C., Ma H.L., Lucas J., Low temperature measurement by using IR TeX glass fibers, *Proc. SPIE Fiber Optic and laser sensor XIV*, 1996, 2839, p. 239.
- [6] Blanchetière C., Le Foulgoc K., Ma H.L., Zhang X.H., Lucas J., Tellurium halide glass fibers : preparation and application, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 184, p. 200.
- [7] Hocdé S., Boussard-Plédel C., Fonteneau G., Lecoq D., Ma H.L., Lucas J., Recent development in chemical sensing infrared glass fibers, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 274, p. 17.
- [8] Hocdé S., Loréal O., Sire O., Turlin B., Boussard-Plédel C., Lecoq D., Bureau B., Fonteneau G., Pigeon C., Leroyer P., Lucas J., Biological tissues infrared analysis by chalcogenide glass optical fiber spectroscopy, *Proc. SPIE Biomedicine and Endoscopy Technologies*, 2000, 4158, p. 49.



Journée d'automne de la division Chimie organique

Marc David*, post-doctorant et Fabienne Pradaux*, doctorante

Le 5 décembre 2000 s'est tenu à l'ENSCP (Paris) la Journée de la division Chimie organique de la SFC, organisée en association avec la Société de Chimie Thérapeutique de l'Académie de Pharmacie. Celle-ci a permis à plusieurs conférenciers d'exposer les résultats de leurs laboratoires, ainsi qu'à de jeunes récipiendaires des prix Servier de la Société de Chimie Thérapeutique, du prix Dina Surdin ainsi que du Prix de thèse de la division, de présenter leurs travaux.

Insights into the mechanism of glycosidases

Andrea Vasella (ETH Zurich, Suisse)

Premier conférencier de la journée, le professeur Vasella nous a menés pas à pas vers l'élucidation du mécanisme d'action des glycosidases. Il faut dire que ces enzymes ont une importance particulière du fait de leurs interventions dans le contrôle du repliement des protéines, ainsi que par leur intervention dans la dégradation des sucres issus de la photosynthèse.

Classer les glycosidases est une tâche peu aisée car il faut faire la différence entre les α -glycosidases et les β -glycosidases, qui agissent avec ou sans rétention de la configuration du carbone anomère. De plus, ces enzymes possèdent plus de 70 modes de repliement, entraînant une très grande variété de sites actifs et donc de mécanismes.

Le but affiché d'Andrea Vasella était donc pour chacune des grandes familles de glycosidases, de définir un mécanisme d'action, et idéalement de connaître l'état de transition, ceci bien sûr en synthétisant des inhibiteurs, analogues de carbohydrates.

Les précédents travaux avaient montré que la protonation des carbohydrates par les glycosidases

devait se faire au-dessus du plan moyen de la molécule, que cette protonation n'était pas importante dans le mécanisme, et que seule la conformation (demi-chaise) était importante et non pas les configurations des carbones asymétriques du substrat. De plus, il était communément admis que le substrat dans l'état de transition était apparenté à un oxonium.

C'est à ce stade que le professeur Vasella entama la description de la synthèse de différents inhibiteurs potentiels ainsi que des résultats obtenus en terme d'affinité enzyme-substrat.

De très nombreux aza-sucres bicycliques pontés furent préparés, le deuxième cycle étant au fur et à mesure des évolutions, des imidazoles, des triazoles ou des tétrazoles (figure 1).

Dans ces hétérocycles, la basicité change et les constantes K_i sont bien meilleures lorsque la basicité augmente, démontrant donc la nécessité de la protonation de l'inhibiteur et son importance dans le mécanisme. D'autre part, ces hétérocycles possèdent des atomes d'azote, lesquels ont des doublets libres dans le plan moyen de la molécule, contredisant donc l'hypothèse d'une protonation au-dessus de celui-ci, la protonation est donc latérale (figure 2).

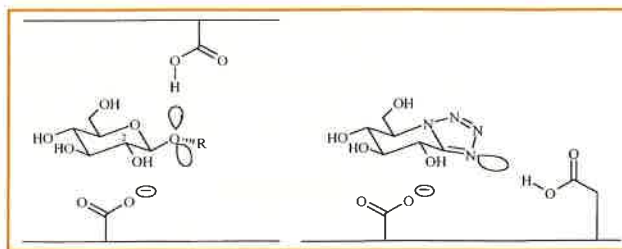


Figure 2 - Protonation au-dessus du plan moyen et protonation latérale.

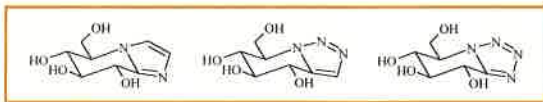


Figure 1 - Les différents aza-sucres préparés (imidazoles, triazoles et tétrazoles).

Quant à la configuration des carbones asymétriques, il semble que le groupement porté en position 2 du carbohydrate a son importance puisqu'il interagit avec un carboxylate de l'enzyme (base dans le mécanisme). Un autre facteur, assez peu pris en compte, est la flexibilité du site actif de l'enzyme et l'on oublie que le substrat peut être orienté de façons différentes dans le site actif et peut

* Laboratoire de chimie organique associé au CNRS, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 40 79 46 63. Fax : 01 40 79 46 60. E-mail : mdavid14@hotmail.com



être dans des conformations différentes, d'où l'importance de la configuration des carbones asymétriques de l'inhibiteur.

Quand bien même toutes ces avancées dans la compréhension du mécanisme d'action des glycosidases sont importantes [1], il reste encore en suspens de nombreuses questions, comme par exemple le changement de conformation de l'inhibiteur lors de son interaction avec l'enzyme. Est-il induit par l'enzyme ou se fait-il de manière conjointe ? Gageons que le professeur Vasella ne tardera pas à nous apporter de nouveaux éléments de réponse.

Études de mécanismes et applications en synthèse totale. Réactions de cycloaddition [2+2] catalysées par un acide de Lewis

Jean-Marc Pons (Faculté de Saint-Jérôme, Marseille)

Les cycloadditions [2+2] ont, en chimie organique, une mauvaise image de marque, car elles sont considérées comme des réactions difficiles à mettre en œuvre et nécessitant des réactifs peu stables ; en bref, des réactions réservées aux exercices de style sur le papier.

Désirant chasser les idées reçues, Jean-Marc Pons nous a tout d'abord dévoilé les secrets du mécanisme de ces cycloadditions, via des calculs de modélisation moléculaire *ab initio* et semi-empiriques. La formation d'acrylates à partir d'aldéhydes peut être aisément effectuée à l'aide d'éthoxy alcynes en présence d'acides de Lewis, ceci donnant au final une réaction similaire à la réaction de Wittig, avec l'avantage de ne pas avoir recours à un milieu basique (schéma 1).

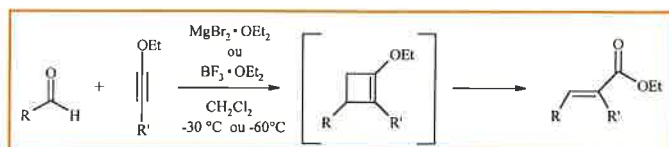


Schéma 1 - Synthèse d'acrylates à partir d'aldéhydes et d'éthoxy alcynes en présence d'acides de Lewis via des oxétènes.

Le mécanisme mis en jeu lors de ce type de cycloadditions est, selon les calculs, *quasi* concerté mais fortement asynchrone (la liaison C-C étant formée en premier). Les produits de la réaction étant thermodynamiquement très stables, il est quelque fois impossible d'isoler les oxétènes intermédiaires [2]. D'autre part, la formation de β -lactones peut être envisagée à partir d'aldéhydes à l'aide de

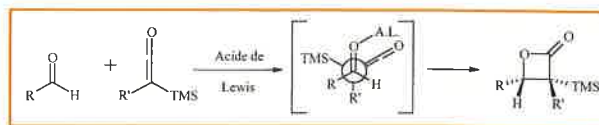


Schéma 2 - Synthèse de β -lactones à partir d'aldéhydes et de triméthylsilylcétènes.

triméthylsilylcétènes, en présence de dérivés de l'aluminium (schéma 2). La sélectivité observée peut s'expliquer par un état de transition ouvert. Dans ce dernier, l'acide de Lewis est chélaté par l'aldéhyde et les interactions stériques entre le groupe R de l'aldéhyde et l'acide de Lewis sont minimisées (*transoïde*).

L'application synthétique de ces réactions à la synthèse de produits naturels possédant un cycle β -lactonique est aisée puisque les triméthylsilylcétènes utilisés sont facilement accessibles et très stables. De plus, l'utilisation d'acides de Lewis chiraux permet d'obtenir des β -lactones possédant deux centres asymétriques, dont un quaternaire.

Les synthèses totales de la (-)-Lipstatine, inhibiteur irréversible de la lipase pancréatique (dont un analogue sera probablement utilisé dans le traitement de l'obésité), et de l'agent 1233A (antibiotique) ont été effectuées (figure 3).

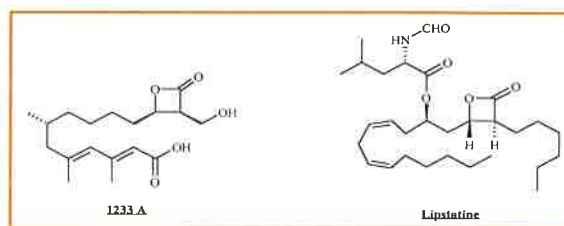


Figure 3 - L'agent 1233A et la Lipstatine.

La Lipstatine est une β -lactone disubstituée, par une chaîne hexyle et par une chaîne comportant 13 carbones, possédant deux insaturations et un hydroxyle alcoylé par la (S)-N-formylleucine.

Les molécules impliquées dans la cycloaddition sont aisément préparées à partir d'un β -cétoester ou du diméthyl (S)-malate pour l'aldéhyde et d'un éthoxyalcyne pour le triméthylsilylcétène (schéma 3).

La cycloaddition [2+2] doit sa sélectivité à la présence en β d'un groupe hydroxyle protégé, car l'aluminium, jouant le rôle d'acide de Lewis, est chélaté à la fois par ce groupe et par l'aldéhyde. Après différents aménagements fonctionnels, une estérification permet d'obtenir la (-)-Lipstatine avec un rendement global (à partir du diméthyl (S)-malate) de 8 % en 13 étapes [3] (schéma 4).

La synthèse totale de l'agent 1233A a été effectuée à partir d'un acrylate β -stannillé (aisément



RECHERCHE

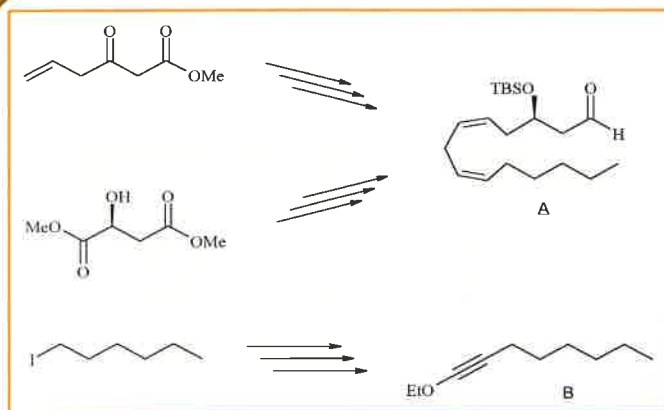


Schéma 3 - Les partenaires de cycloaddition sont aisément accessibles à partir de produits commerciaux.

synthétisable à partir de produits commerciaux), toujours par utilisation d'une cycloaddition [2+2], mais cette fois-ci en présence d'un acide de Lewis chiral, le seul centre asymétrique de l'aldéhyde de départ étant trop éloigné pour espérer obtenir une bonne induction asymétrique.

La diastéréosélectivité est très nettement en faveur des β -lactones disubstituées *cis*, mais le rapport entre les deux épimères est relativement modeste. La chaîne hydroxyméthyle est alors introduite sur la lactone grâce à une réaction de désilylation suivie de l'addition de dioxyde de carbone et réduction de l'acide ainsi obtenu. L'ester de *tert*-butyle est déprotégé, permettant d'obtenir l'agent 1233A avec un rendement de 5 % en 12 étapes à partir du stannique de départ [4] (schéma 5).

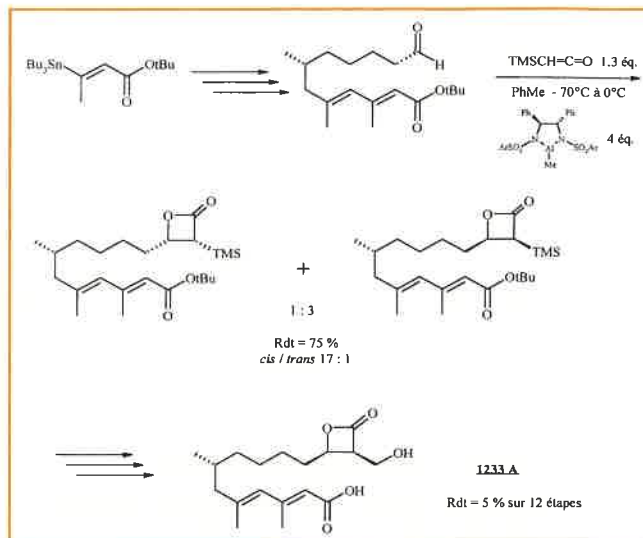


Schéma 5 - Synthèse de l'agent 1233A.

Espérons que grâce à la conférence du professeur Pons, l'utilisation des cycloadditions [2+2] nous soit devenue plus familière, car vu la simplicité de préparation des produits de départ ainsi que les bonnes sélectivités que l'on peut attendre, aucun obstacle sérieux ne se dresse désormais plus pour une utilisation plus courante des cycloadditions [2+2] catalysées par des acides de Lewis.

Nouvelles approches en chimie et biochimie des lignines

Liliane Gorrichon (Université Paul Sabatier, Toulouse)

Les propriétés chimiques et surtout biochimiques de la famille des lignines ont été abordées par le docteur Liliane Gorrichon. En effet, les lignines sont le principal constituant du bois et le second polymère naturel en abondance après la cellulose. Leur biosynthèse annuelle représente environ 20 milliards de tonnes. Elles assurent le port vertical des végétaux et représentent une importante ressource naturelle. A la différence des autres polymères naturels connus, comme les celluloses ou hémicelluloses, elles ne sont pas des polymères réguliers. Leur structure tridimensionnelle varie selon la nature du végétal et les conditions de croissance. Elles résultent de la polymérisation oxydante d'alcools *p*-hydroxycinnamiques qui fournissent une grande diversité d'éléments polyphénoliques dont la combinaison et les modes d'organisation sont actuellement très discutés (figure 4).

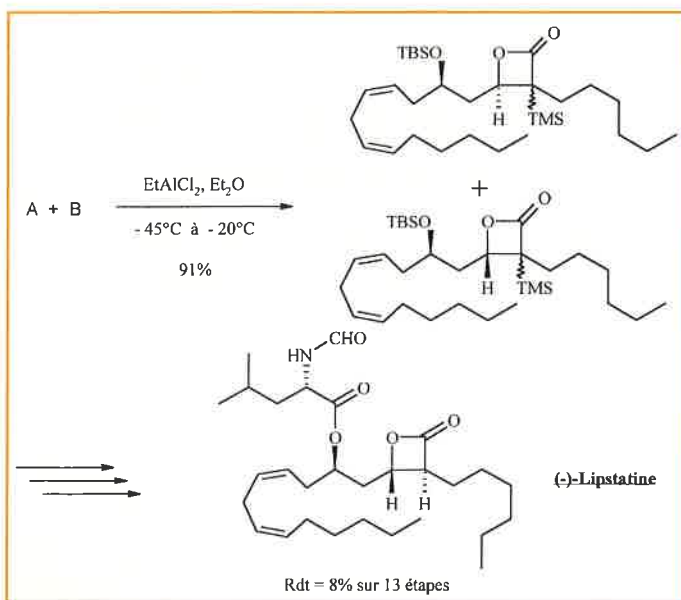


Schéma 4 - Synthèse de la (-)-Lipstatine.

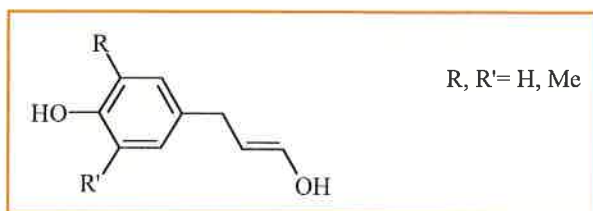


Figure 4 - Exemple d'alcools *p*-hydroxycinnamiques.

Le docteur Gorrichon et son équipe se sont intéressés à la synthèse et à la structure de composés polyphénoliques, monolignols et oligolignols de référence, ainsi qu'à la recherche d'inhibiteurs de la dernière étape enzymatique de la biosynthèse des monomères des lignines.

L'obtention des modèles correspondants aux premiers termes de la polymérisation, c'est-à-dire di-, tri- ou tétra-lignols comprenant des enchaînements alkyl-aryl éther et/ou diaryliques, a permis une étude structurale par diffraction des rayons X qui a apporté de nouveaux éléments de réponse aux possibilités d'organisation à l'état solide de ces enchaînements. Ces études ont montré une organisation en plans parallèles des noyaux aromatiques en raison d'interactions intermoléculaires (figure 5). Les interactions observées sont de type liaison hydrogène et sont capitales pour assurer la cohésion de la structure et l'élongation du polymère.

D'autre part, l'équipe de Liliane Gorrichon a étudié une manière d'inhiber la dernière étape de la biosynthèse des monomères des lignines. Ceci a été envisagé par l'inhibition de l'une des déshydrogénases des alcools cinnamiques (CAD2), une enzyme à zinc et à cofacteur NADPH, qui catalyse la formation des alcools *p*-hydroxycinnamiques à partir des aldéhydes cinnamiques correspondants. Ces alcools conduisent aux lignines sous l'action de peroxydases. Pour bloquer ou seulement ralentir la réduction de l'aldéhyde cinnamique, il faudrait réduire l'activation du groupement carbonyle par le zinc de

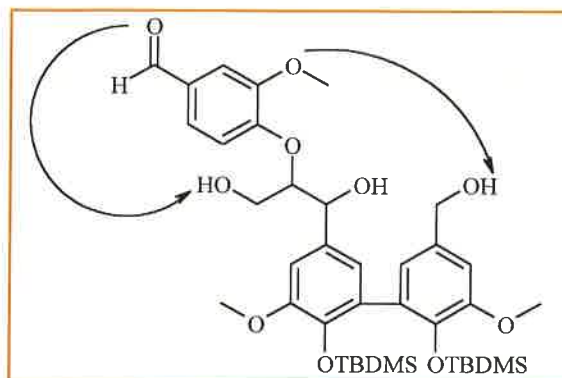


Figure 5 - Interactions faibles de type liaisons hydrogène.

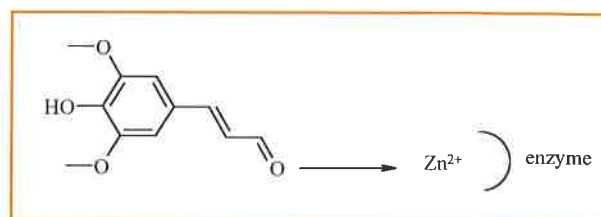


Figure 6 - Action du zinc sur un aldéhyde cinnamique.

l'enzyme ; ainsi, on limiterait le taux de lignine dans la plante (figure 6).

La première voie efficace explorée consiste en une inhibition pseudo-irréversible de type « suicide » par des composés de type sulfinaoylestères (figure 7), dont la fonction ester a une grande importance pour leur activité. Ces derniers se sont montrés actifs dans les tests *in vitro* et *in vivo*.

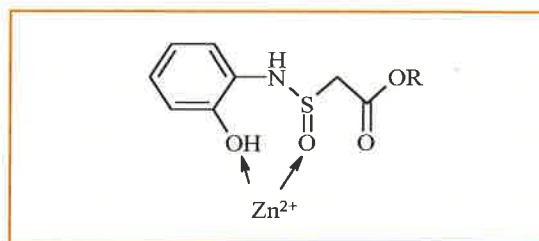


Figure 7 - Alkylation allylique catalysée par un métal de transition.

Cette étude a montré que dans la molécule possédant l'activité inhibitrice, il existe une fonction électrophile latente qui va être générée par l'enzyme. Cette fonction est une sulfine, analogue soufré du cétène, libérée du site actif de l'enzyme qui devient l'inhibiteur irréversible de l'enzyme elle-même (schéma 6). L'ion Zn^{2+} formerait vraisemblablement un complexe avec l'inhibiteur au niveau du site actif de l'enzyme et il peut aussi se complexer au carbonyle, diminuant ainsi le niveau énergétique des orbitales moléculaires de la fonction carbonyle. L'inhibition dépend alors du temps et de la concentration en inhibiteur.

La seconde voie d'étude fait appel aux propriétés inhibitrices d'analogues de substrats (ou de l'état de transition), de composés de type aminopyridylcinnamides ou cinnamoylphosphonates (figure 5). Dans ce cas, un exemple d'étude par RMN en

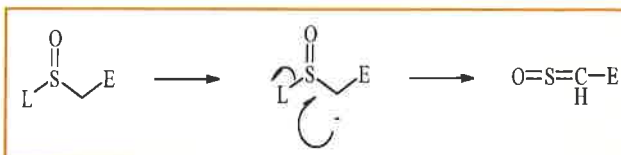


Schéma 6 - Mécanisme de formation de la sulfine.



RECHERCHE

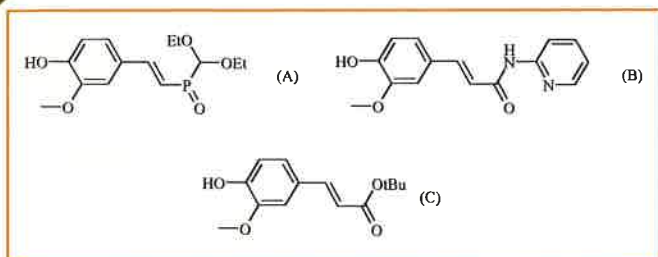


Figure 8 - Exemples d'analogues de substrats.

présence de l'enzyme d'un phosphonate *p*-hydroxylé-métaméthoxylé (figure 8) confirme les résultats d'une modélisation moléculaire tridimensionnelle du site actif. Ce type de phosphonate représente un bon inhibiteur de l'enzyme (CAD2) et cette étude permet de suggérer l'existence d'une conformation privilégiée du motif cinnamique au sein de l'enzyme.

En conclusion, les études sur les lignines n'en sont qu'à leurs débuts et permettront certainement de mieux comprendre le végétal en lui-même et de valoriser cette matière première que peuvent représenter ces lignines. Pour la petite histoire, et pour finir sur une note d'humour, on peut citer Folon qui dit : « Si nous regardons les lignines, il est possible que les lignines nous regardent ».

New organometallic cross coupling reactions, mechanistic insight and synthetic applications

Andrew Evans (University of Delaware, États-Unis)

La conférence du professeur Evans a été consacrée aux réactions de couplages catalysées par le rhodium, afin d'éviter les inconvénients dus à l'utilisation du palladium (Pd) et de l'iridium (Ir). En effet, les réactions de formation de liaisons carbone-carbone catalysées par le Pd et l'Ir ne sont pas toujours sélectives. Ces réactions sont sensibles aux effets stériques et électroniques [5]. C'est ainsi que l'utilisation du Pd dans les réactions

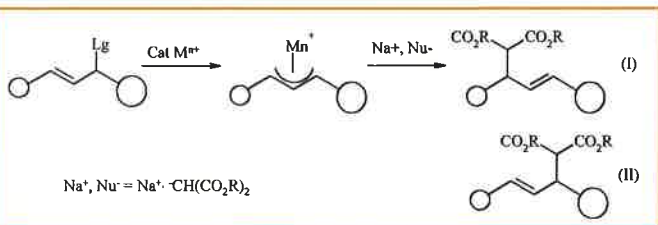


Schéma 7 - Alkylation allylique catalysée par un métal de transition.

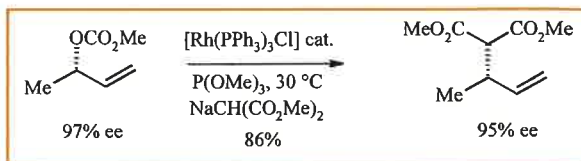


Schéma 8 - Alkylation allylique asymétrique.

d'alkylations allyliques favorise la formation du produit (I) à cause d'effets stériques et que l'Ir favorise le produit (II) à cause d'effets électroniques (schéma 7).

Pour éviter ces inconvénients, Andrew Evans utilise le catalyseur de Wilkinson $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ en présence de trialkyl phosphite [6]. Ceci permet, à partir de carbonates optiquement actifs, d'obtenir des produits énantiomériquement enrichis. Il est à noter qu'une rétention globale de configuration est observée (schéma 8). L'utilisation de carbonates secondaires et primaires lui a permis de proposer un mécanisme. Il a pu prouver qu'un intermédiaire ényl organo-rhodium intervenait dans cette réaction et que l'attaque du nucléophile s'effectue sur le carbone portant la fonction carbonate.

Il est possible d'utiliser cette méthode d'alkylation pour la synthèse de fragments hautement fonctionnalisés grâce à une double réaction d'alkylation allylique (schéma 9) et de synthétiser également des benzofuranes [7].

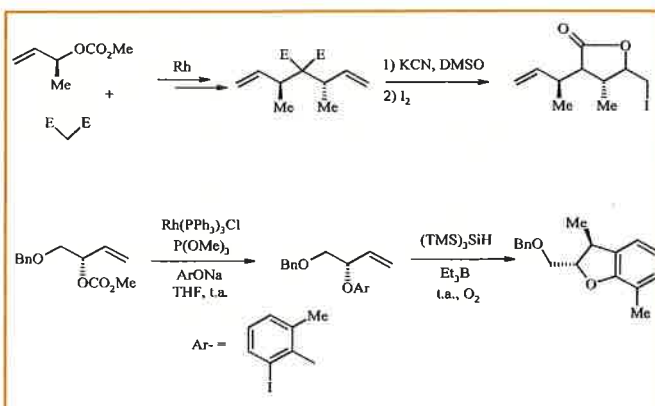


Schéma 9 - Préparation de précurseurs hautement fonctionnalisés.

Des réactions d'amination énantiosélectives peuvent également être catalysées par le catalyseur de Wilkinson [8] (schéma 10). Les amines obtenues représentent des précurseurs importants pour la synthèse d'acides aminés ou de peptides. Grâce à cette méthode, la synthèse d'hétérocycles de type pyrrolidines a été effectuée (schéma 10). Une autre utilisation des catalyseurs au rhodium (I) a été décrite par le professeur Evans, à savoir la réaction d'annélation de Pauson-Khand [9].

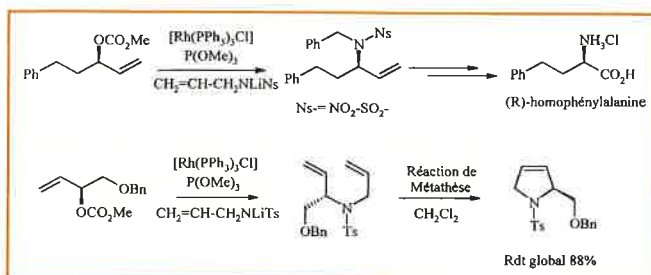


Schéma 10 - Synthèse énantiosélective d'allylamine et de pyrrolidine.

En effet, cette dernière est très importante pour préparer des dérivés cyclopenténiques, à partir de composés simples tels qu'un acétylénique, un alcène et du monoxyde de carbone. Classiquement, cette réaction nécessite une quantité stoechiométrique de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mais, depuis 1990, des études ont montré que des quantités catalytiques de cobalt pouvaient être utilisées. Ces nouvelles conditions ne permettaient cependant pas de réduire suffisamment les hautes pressions de CO pour une mise en œuvre aisée de cette réaction. Andrew Evans a montré depuis que les complexes au

rhodium en quantités catalytiques pouvaient améliorer les conditions réactionnelles de l'annélation de Pauson-Khand (schéma 11).

Cette réaction est possible en utilisant un complexe carbonyle binucléaire du rhodium, $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, sous une atmosphère de CO. Cette réaction permet, entre autre, de synthétiser des hétérocycles fonctionnalisés en seulement deux étapes à partir de carbonates aisément accessibles sous forme optiquement purs (schéma 12).

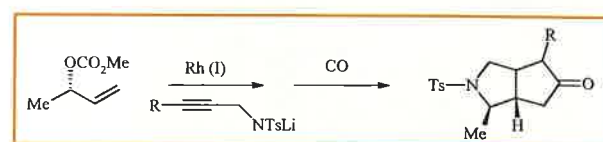


Schéma 12 - Synthèse d'hétérocycles fonctionnalisés.

En conclusion, la conférence du professeur Andrew Evans nous a permis de nous familiariser avec quelques réactions importantes utilisant la chimie du rhodium (I). L'utilisation de tels catalyseurs au Rh devrait permettre le développement de nombreuses synthèses de molécules naturelles dans un proche avenir.

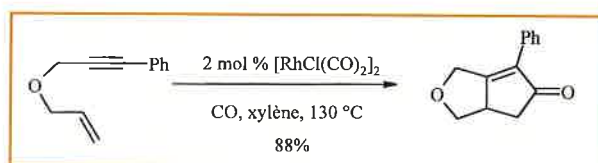


Schéma 11 - Exemple d'annélation de Pauson-Khand, catalysée par un complexe au Rh(I).

Références

- [1] Vasella A. et coll., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, p. 750.
- [2] Pons J.M. et coll., *Chem. Commun.*, **1998**, p. 1619.
- [3] Pons J.M. et coll., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, p. 7334.
- [4] Pons J.M. et coll., *Synthesis*, **1998**, p. 1655.
- [5] Trost B.M., Van Vranken D.L., *Chem. Rev.*, **1996**, p. 395.
- [6] Evans P.A. et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, p. 5581.
- [7] Evans P.A. et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, p. 5012.
- [8] Evans P.A. et coll., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, p. 6761.
- [9] Narasaka K. et coll., *Chem. Lett.*, **1998**, p. 249.



INDUSTRIE

Chimie pour les artistes

Josette Fournier*, professeur

Lefranc & Bourgeois est une filiale du groupe ColArt International, dont les actionnaires sont un investisseur financier (HSBC) et un groupe suédois de peinture (Beckers). Affilié au Syndicat des couleurs fines, son site de production est installé au Mans, sur 14 000 m², depuis 1965.



Une ancienne pratique de l'innovation

L'aventure commence en 1720, avec Charles Laclef, qui tient « commerce de pig-

ments et d'épices » à Paris, et chez lequel s'approvisionne en voisin Jean-Baptiste Siméon Chardin (1699-1779), peintre « de fruits et d'animaux ». Le second intéresse Laclef à la préparation des couleurs ; en 1753, il devient le fournisseur des couleurs pour la décoration du Petit Trianon. En 1840, l'affaire est aux mains d'Alphonse et Jules Lefranc, ils ont créé une usine à Grenelle qu'ils transfèrent à Issy-les-Moulineaux. Leurs travaux portent surtout sur le conditionnement et le transport des couleurs. Les artistes utilisaient de petits sacs en vessie de porc fermés par un lien. Les frères Lefranc adoptent des tubes en plomb et en étain clos par un bouchon de liège. En 1859, Alexandre Lefranc donne une dimension industrielle à l'entreprise fondée sur un véritable programme de recherches sur les pigments et les liants, et les conseils d'artistes en vogue comme Jean-François Millet (1814-1875) grâce auquel Lefranc redécouvre le « jaune de Naples » des fresques romaines. En 1865, Lefranc prend un brevet sur la fermeture étanche des tubes par un bouchon à pas de vis. Le système, adopté par tous les fabricants, est toujours en service (tubes d'aluminium). Lefranc fabrique aussi des peintures (Ripolin) et des encres. L'entreprise Bourgeois, au Palais Royal, lui fait concurrence dans les produits pour artistes. C'est l'époque où les artistes s'intéressent aux théories du chimiste Chevreul (1786-1889) sur la couleur. Dès 1889, Lefranc introduit un classement des nuances par degrés de photostabilité. En 1890, les chercheurs de Lefranc travaillent activement sur les vernis avec l'assistance du peintre J.-G. Vibert, chimiste confirmé. Ils bouleversent le marché en commercialisant une gamme de vernis à tableaux et à retoucher (verniss Vibert) dont l'éclat, le brillant et la transparence sont inégalés. En 1954, Bourgeois met

au point des médiums en pâte (thixotropes) qui reprennent des techniques pratiquées en Flandre et à Venise aux XVI^e et XVII^e siècles, puis, en 1955, la première peinture vinylique composée de résines de synthèse et de pigments (Flashe), ouvrant la porte des Arts aux émulsions multisupports et multi-techniques et aux couleurs éclatantes et inaltérables. En 1965, les deux entreprises fusionnent en abandonnant le département Ripolin de Lefranc. Certaines couleurs n'existent que dans son nuancier (jaune Sahara, rouge Breughel, violets d'Égypte...). La recherche et l'innovation sont permanentes, dues à l'évolution des ressources pigmentaires, des liants et des additifs, aux exigences des artistes et de la réglementation en matière d'information, de durabilité à la lumière, de temps de séchage, de sécurité (informatisation des formules, substituts de pigments à base de plomb et de cadmium dans les produits grand public). L'entreprise entretient pour cela des contacts fréquents avec des artistes. On aura une idée de la précision et de la variété des formules sachant que sur 132 nuances de peinture à l'huile, 82 sont monopigmentaires. Lefranc & Bourgeois a été l'un des premiers en Europe à s'équiper d'un disperseur pigmentaire sous vide. Les couleurs acryliques font l'objet de perfectionnements rapides, tandis que les couleurs à l'huile répondent à des formules stabilisées. Les innovations récentes portent sur la mise au point de peintures sans odeur, de couleurs spécifiques (couleurs glacis, à effets métalliques, nacrées ou irisées, interférentielles), d'acryliques thermodurcissables pour verre et faïence et de peintures à l'eau, du bouchon clipsé, et sur la mise en place du contrôle qualité. L'usine du Mans est certifiée ISO 9001 depuis 1998.

Aujourd'hui, l'activité de ColArt porte sur la fabrication de couleurs et de vernis (peintures fines d'artistes et produits-loisirs pour scolaires et grand public), l'enduction de toiles et le conditionnement. Outre les couleurs qui représentent 60 % des produits, Lefranc & Bourgeois couvre toute sorte d'articles pour artistes : huiles à peindre (huiles de lin, huile noire de noix additionnée d'un siccatif), essences (essences végétales : térébenthine, aspic (lavande) ; essences minérales de pétrole), siccatis

* 21 parc Germalain, 49080 Bouchemaine.

** ColArt International, 5, rue René Panhard, 72000 Le Mans, Tél. : 02 43 83 83 00, Fax : 02 43 83 83 09.



(siccateur de Courtrai à base d'oxyde de plomb et d'oxyde de manganèse), médiums, pinceaux, chevalets, fusains, qui ne sont pas fabriqués au Mans. La marque bénéficie ainsi d'une image de service global des artistes. Différents critères définissent la qualité d'une couleur : sa concentration pigmentaire, sa fluidité, son opacité, sa transparence (produits beaux-arts), l'aspect (satiné, brillant, mat). La composition est contrôlée par absorption atomique. De nombreux prélèvements et mesures interviennent tout au long de la fabrication : taux d'acidité des huiles, coloration des liants, tests de résistance à la lumière, extraits secs pour les résines.

La marque est implantée dans plus de 110 pays et elle a des sociétés apparentées (filiales ou sociétés-sœurs) en Italie, au Bénélux, en Allemagne, en Espagne, au Danemark et aux États-Unis, ainsi que des accords de distribution exclusive en Grande-Bretagne, en Scandinavie, au Japon, en Australie. 35 % des produits fabriqués au Mans sont destinés à l'exportation. Le chiffre d'affaires est de 250-300 millions de francs, avec 60 % pour le secteur des beaux-arts et 40 % pour celui des loisirs et de l'éducation. L'usine du Mans ne livre que des revendeurs (spécialistes, grossistes, chaînes de magasins, grandes surfaces, soit environ 2 000 clients). En volume, les gouaches scolaires sont les couleurs les plus importantes, leur conditionnement est le plus automatisé. Sachant que la longueur d'un tube est de 10 cm, la production annuelle, en enchaînant les tubes, couvrirait la distance Paris-Rome. L'entreprise emploie 250 personnes dont 95 dans le secteur tertiaire. Le laboratoire compte environ un ingénieur pour six techniciens supérieurs (DUT, BTS), formés pour la plupart dans la région. Indice de satisfaction et d'attachement à l'entreprise ou difficultés de l'emploi dans les dernières décennies, ce personnel est remarquablement stable (la moitié sont médaillés du travail).

La fabrication des couleurs

Les couleurs à l'huile sont constituées de pigments incorporés à un liant par malaxage et broyage.

Le liant sert de véhicule et assure la compatibilité des pigments entre eux et la fixation de la couleur sur le support. L'état de division du pigment joue un très grand rôle dans l'homogénéité de la couleur. La propriété principale d'un pigment est son insolubilité dans le médium. En outre, certains sont peu siccatifs (noir, vermillon, outremer), donnant un film mou (outremer) ou dur (vermillon), cassant (noir de carbone) ou élastique (outremer) ; leurs défauts doivent être corrigés par des additifs. Divers indices de caractérisation des pigments guident le formateur dans ses choix. La prise d'huile (volume en mL ou masse en g d'huile de lin utilisée pour 100 g de pigment, norme AFNOR T 30.022), par exemple, permet de déterminer la proportion de liant ; plus elle est faible, meilleure est la dispersabilité. Elle permet aussi de définir l'ordre d'incorporation des produits, le premier étant celui qui a la plus forte prise d'huile.

Les pigments sont minéraux (ocres de Roussillon) ou d'origine synthétique (à 90 %). Les seconds sont fournis par les groupes chimiques du Bassin de la Ruhr. A l'inverse, pour l'ensemble de leurs usages, notons que 96 % en poids des pigments consommés dans le monde sont des pigments inorganiques (3 400 000 tonnes en 1989, contre 300 000 tonnes de pigments organiques) dont le dioxyde de titane représente plus de la moitié. Des anciens pigments minéraux – blanc d'argent [2 PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$], blanc de neige (ZnO), bleu de roi ($\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3$), outremer (Al_2O_3 , $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{S}$), vermillon (HgS), jaunes de chrome ($\text{PbCrO}_4 + \text{PbSO}_4$), jaunes de cadmium ($\text{CdS} + \text{CdSe}$), jaune de Naples (PbSb_2O_6), vert émeraude (Cr_2O_3 , $2 \text{ H}_2\text{O}$), vert Véronèse [$(\text{CuO}, \text{As}_2\text{O}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$], violets de cobalt [$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$] – beaucoup sont remplacés





INDUSTRIE

par des pigments organiques à cause de la toxicité des espèces métalliques qu'ils renferment [Cr(VI), Pb(IV)], et de leur tendance à noircir en présence de sulfures et exposition à l'hydrogène sulfuré. Le dioxyde de titane (TiO_2) est le principal pigment blanc, stable, à fort pouvoir couvrant. Le blanc de plomb [2PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$], bien qu'en diminution et moins opaque, est réputé pour donner un film très souple et solide. Le blanc d'argent est la seule nuance dans la gamme de couleurs à l'huile Lefranc & Bourgeois à base de plomb. Les jaunes de cadmium (sulfures) et les rouges (sélénites) sont connus pour être photostables et donner des teintes d'une grande vivacité. Les pigments organiques sont des azoïques (semi-transparents, photostables), des quinacridones (rouges, violets, photostables, semi-transparents, à grand pouvoir colorant), des phtalocyanines (bleus et verts, transparents, compatibles et très colorants). Les pigments organiques ont souvent l'avantage sur les pigments minéraux d'avoir de meilleurs pouvoirs colorants et éclats, mais ils sont moins thermostables et photostables. Moins opaques, ils sont souvent plus transparents, et aussi plus chers. Les noirs, peu siccatifs, sont à base de carbone. Lefranc & Bourgeois utilise le répertoire international des coloristes (Colour Index) qui classe les pigments par type pour que soient repérables sur l'étiquette la composition pigmentaire, l'opacité ou la transparence.

La première opération est l'empâtage, qui consiste à malaxer les pigments et les additifs (produits siccatifs tels que l'oxyde jaune de plomb ou des sels de manganèse, agents de conservation tels que des antifongiques) avec le liant. Il est réalisé ici en cuves (6) de 160 litres. Le dosage des produits vise à optimiser les qualités souhaitées de la couleur, par exemple le temps de séchage. Les couleurs à l'huile sont à base d'huiles crues, exclusivement siccatives (huile d'œillette, la seule employée pour les bleus, huile de lin, plus siccative mais jaunissante et réservée pour cela aux couleurs foncées, huiles de noix, de carthame, de soja...). A ce stade, des tests de tonalité sont pratiqués. La pâte subit ensuite des broyages (2 à 4) par étirage entre les cylindres de broyeurs, en acier ou en granit (pour les terres, plus dures). De cette opération dépendent la finesse, le pouvoir couvrant, le brillant et la vitesse de séchage de la couleur. La pâte est stockée un certain temps (jusqu'à trois mois), ce qui permet, dans les couleurs à l'huile, au liant en excès de remonter et d'être éliminé. Les acryliques subissent ensuite une émulsification, dans des mélangeurs à pales dont la forme, spéciale, caractérise le savoir-faire propre à l'entreprise. Le visiteur est frappé par la propreté des

ateliers, dans un domaine où l'on pourrait être si facilement trahi par les matières manipulées (couleur !).

Les autres produits pour artistes

Un atelier, plus petit, est destiné à la cuisson des vernis. Des résines (une dizaine, naturelles ou de synthèse, résines tendres mastic et dammar pour vernis à retoucher, résines dures comme le copal de Madagascar pour vernis définitifs) sont liquéfiées par chauffage et dissoutes dans un solvant (huile siccative pour les vernis gras ; alcools, eau, pour les acryliques). Les qualités d'un vernis sont la brillance, la transparence, la durabilité, la durée de séchage et la souplesse.



Les artistes utilisent des médiums pour allonger les couleurs en cours d'exécution, en glacis terminaux, ou pour obtenir des effets d'opalescence et transparence. Le médium siccatif Flamand liquide Lefranc & Bourgeois est constitué de résine copal de Madagascar, très dure et protectrice, véhiculée dans l'huile de lin et l'essence de térébenthine. Il fixe les particules de pigment dans la masse résineuse, accélère la prise et avive les couleurs ; coloré, il est réservé aux couleurs foncées. Le médium Flamand en pâte est à base de résine mastic et d'huiles cuites épaissies par de la chaux et de la litharge.

Face aux nouvelles technologies de reproduction, l'impression d'art à tirages limités fait encore vivre de vieux métiers tels qu'imprimeurs d'art, artistes graveurs. Ce marché reste un des créneaux de l'entreprise qui fabrique des encres et vernis pour la taille douce, des crayons pour la lithographie de la marque charbonnel. Ces encres sont à base d'huiles cuites, la cuisson préalable par chauffage à l'air amorce la polymérisation par oxydation des chaînes grasses, accroît la viscosité, améliore les propriétés liantes et favorise la pénétration dans les traits du dessin gravé à la pointe sèche.



Un atelier est destiné à l'enduction des toiles (lin, coton, polyester et non-tissé), dressées sur châssis de 10 m × 2 m. Elles sont d'abord encollées avec une colle aqueuse qui bouche les pores du support et empêchera la diffusion du liant en cours de peinture. La colle de peau de lapin reste la principale colle utilisée. Les toiles encollées reçoivent ensuite une à deux couches d'apprêt (émulsions polyacryliques et blanc de titane), séparées par 24 h de séchage et une opération de ponçage. Les toiles enduites sont vendues en rouleaux aux grossistes.

Les derniers ateliers sont réservés au conditionnement : remplissage des tubes, confection des boîtes assorties, plus ou moins automatisés. Le contrôle manuel reste important. Un local sert à l'entreposage de solvants en volumes réduits : alcools, éthers de pétrole, acétone, propylène-glycol... L'entreprise dispose encore de magasins, et d'une station de décantation depuis cinq ans.

Les années 80 ont été marquées par de grandes avancées dans la rationalisation des formules dues à la publication d'ouvrages de synthèse et de référence d'une grande utilité pour les fabricants.

Lefranc & Bourgeois a une activité de mécénat, traditionnelle dans les Arts ; avec la Fondation Coprim, l'entreprise organise depuis sept ans une exposition itinérante intitulée « Propos d'artistes, l'éveil artistique et ses enjeux » pour promouvoir les enseignements artistiques ; dans le même but, elle entretient des partenariats avec l'Académie de France à Rome (Villa Médicis) et l'École nationale supérieure des beaux-arts à Paris ; des prix et des bourses sont attribués à de jeunes créateurs ; elle soutient les projets de création artistique proposés par l'Association La Source à des enfants en difficulté pour lutter contre l'exclusion en milieu rural.

Bibliographie

- Herbst W., Hunger K., *Industrielle organische Pigmente, Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1986.
- *Pigment Handbook*, 2^e éd., 3 vol., P.A. Lewis (éd.), J. Wiley, New-York, 1988.
- *Artists' Pigments*, R.L. Feller (éd.), Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- Lefranc & Bourgeois, *Guide technique de l'huile*, Service Consommateur, Le Mans, s.d.



Wacker-Chemie : la famille reprend les commandes et annonce une année 2000 record

Gilbert Schorsch*

Contexte et données

Le recentrage de Hoechst et de Rhône-Poulenc vers les sciences de la vie au sein d'Aventis en 1998, impliquait le désengagement de la chimie des deux partenaires. Rapidement, Clariant et Rhodia volèrent de leurs propres ailes dans le domaine des spécialités. Restait à régler le sort de la participation de 50 % que Hoechst détenait dans Wacker-Chemie, une entreprise d'origine familiale, mais d'envergure mondiale.

En début d'année, les deux partenaires annonçaient leur projet de reprise par la famille de la part détenue par Hoechst. Une opération à contre-courant des pratiques actuelles, qui laisse perplexe étant donné la taille de l'ensemble : un chiffre d'affaires de 20 milliards de francs ! La modification de la structure du bilan a été vite bouclée. Début avril, Wacker annonçait simultanément la prise de pouvoir de la famille du fondateur (voir *encadré*), ainsi que les bons résultats de l'année 2000. Une double réussite pour les héritiers du fondateur.

La prise de contrôle de la famille Wacker

A compter du 4 avril 2001, le Dr Peter Alexander Wacker (50 ans), membre du Directoire depuis 1996, remplace Karl G. Engels et devient président du Directoire. A cette occasion, le Directoire est renouvelé pour moitié et rajeuni. Le descendant du fondateur assure avec le Dr Rudolf Staudigl (45 ans) la continuité. Le Dr Wilhelm Sittenthaler (44 ans), après une rapide carrière chez Wacker (en particulier en Asie), et le Dr Joachim Rauhut (46 ans), en provenance de Mannesmann, le leader de la téléphonie mobile en Allemagne, apportent le sang nouveau. Comme nous le verrons plus loin, le choix des nouveaux entrants (expériences Si électronique, téléphonie et Asie...) est parfaitement en phase avec les orientations stratégiques actuelles de la Société.

Les membres du Directoire, dotés d'une bonne expérience technique, se partagent simultanément,

comme cela est d'usage, des responsabilités fonctionnelles (R & D, industrielle, financière...) et géographiques.

La famille Wacker s'est montrée relativement discrète sur les conditions pratiques de cette prise de majorité. Elle s'est faite successivement par le biais d'une distribution exceptionnelle de 511 millions d'euros aux associés et par le versement de 177 millions d'euros en capitaux propres. Le taux des capitaux propres a ainsi été relevé de 21,5 % à 27 % et se situe pratiquement à mi-chemin du taux de 36,3 % avant la manœuvre.

Cette prise de majorité coïncide avec l'annonce des résultats 2000, relativement exceptionnels.

L'an 2000 : une année record depuis la fondation de la Société

Disons tout de suite que les résultats 2000 ont globalement connu une progression particulièrement spectaculaire :

- + 23 % pour le chiffre d'affaires (*tableau I*)
- + 67 % pour le bénéfice avant impôt (*tableau II*)

qui représente 12,7 % du CA (contre 9,3 en 1999). A 257 millions d'euros, le bénéfice net a pratiquement quadruplé par rapport à l'année précédente ! Certes, ce chiffre comprend les résultats exceptionnels de la cession des activités PVC (vente de la participation de Vinnolit à Celanese).

Ces bons résultats financiers s'accompagnent tout naturellement d'une politique d'investissement particulièrement dynamique et ambitieuse (*tableau III*).

Quelques indicateurs intéressants ont été rassemblés dans le *tableau IV*.

Bien sûr, les résultats varient selon les activités. Reconnaissons d'emblée que la **Division Siltronic**, qui fabrique le silicium électronique, tire enfin le bénéfice des efforts consentis depuis de longues années. Elle connaît une croissance record en 2000. La Division se place à présent comme :

- la plus importante de la Société (39 % du CA, devant les silicones à 32 %),

* E-mail : cgschorsch@aol.com



Tableau I - Les résultats 2000 : **chiffre d'affaires** (millions d'euros).

	1999	2000	% variation 99/00	Part dans les activités de Wacker en %
Par divisions				
Semi-conducteurs	772	1 203	+55,0	39
Silicones	910	970	+6,5	32
Polymères	604	642	+6,2	21
Autres (matériaux, CSi divers)	199	241	+21,0	8
Par zone géographique				
Allemagne	746	774	+3,8	25
Europe	754	884	+17,2	29
Amérique	654	885	+35,3	29
Asie et reste du monde	331	513	+55,0	17
Total	2 485	3 056	+23	

- **la plus profitable aussi** (55 % du bénéfice toujours devant les silicones à 26 %),
 - **et la plus ambitieuse** (50 % des investissements).
- Wacker est à présent le deuxième producteur mondial de tranches de silicium (après Shin-Etsu). Les risques et les investissements des années précédentes, avec une bonne couverture mondiale, portent leurs fruits (Burghausen et Freiberg en Allemagne, Singapour, Portland aux États-Unis). Les investissements (augmentation des capacités de 11 000 à 75 000 tranches de 300 mm/mois à Burghausen), et la création de sociétés (en liaison avec Nippon Steel Corp. pour les développements au Japon et en Malaisie) se poursuivent d'ailleurs. Les responsables de Wacker restent confiants. Malgré le ralentissement actuel de la conjoncture,

les capacités de production doivent encore augmenter. Tout simplement elles n'augmenteront pas aussi vite que prévu. Les téléphones mobiles, les ordinateurs, les systèmes d'automatismes dans les automobiles sont appelés à se développer encore !

Bien sûr, ces résultats laissent quelque peu dans l'ombre les résultats des autres divisions.

Les silicones ont poursuivi leur progression (+ 12 % en CA). Wacker a mis en chantier un important programme d'investissements sur le site de Nünchritz pour l'augmentation de capacité de sa synthèse directe et pour l'infrastructure du site.

Les performances de la Division Polymères sont contrastées : elles sont bonnes en Asie (+ 35 %) et en Amérique (+ 24 %), c'est-à-dire que la croissance s'est faite essentiellement à l'étranger, compte tenu d'une activité bâtiment plutôt morose en Allemagne. Son chiffre d'affaires marque une hausse de 6 % mais les résultats de ses opérations courantes ont chuté et les résultats avant impôts ont baissé de près de 36 %.

Tableau II - Les résultats 2000 : **bénéfices avant impôts** (millions d'euros).

Par divisions	1999	2000	% variation
Semi-conducteurs	29	216	+645
Polymères	118	75	-36
Silicones	98	100	+2
Autres	14	15	+7
Total	232	388	+67

Analyse et commentaires

Un tel succès et de telles ambitions pour le futur ne pouvaient laisser indifférents. Nous avons donc tenté d'en analyser les raisons et de proposer quelques explications.

Une vision stratégique : du C au Si

Dès le début du siècle, le fondateur avait mis Wacker en selle lors du développement de la chimie industrielle.

Tableau III - Les investissements 2000 : **501 millions d'euros (+ 23 %).**

Répartition	% par divisions	% par zones géographiques		
Semi-conducteurs	50			
Polymères	7	86	Europe	63
Silicones	21		Asie	29
Autres	6		Amérique	8
Infrastructure		14		



INDUSTRIE

Tableau IV - Quelques indicateurs intéressants.

	Montant	% variation 99/00	Ratio
Investissement 2000	501 millions d'euros	+23	I/CA = 16,4
Budget R & D	155* " "	+8	RD/CA = 5,1 %
Effectifs	17 573 personnes	+10,7	CA/employé ≈ 0,17 million d'euros
*dont 15 % en recherche à long terme et 85 % en développement de produit.			

Les générations qui lui succèdent suivent la trace et engagent le développement des matières plastiques. Les produits de première génération servent de monomères à l'élaboration des polymères synthétiques. Des unités pilotes, puis des installations industrielles sont construites successivement pour produire de l'alcool polyvinylique (les Polyviols en 1924), de l'acétate et du chlorure de polyvinyle (respectivement les Vinnopas en 1930 et les Vinnols en 1942), voire des copolymères acétate et chlorure de polyvinyle en 1954. Les produits chimiques de première génération servent aussi à modifier des produits naturels. Des installations d'acétate de cellulose et de polyvinylbutyral deviennent opérationnelles, respectivement dès 1925 et 1940, pour produire fibres semi-synthétiques et films plastiques.

Dans la foulée, nouvelle intuition géniale. Dès 1947, des recherches sont entreprises sur les silicones, dont le développement industriel avait commencé cinq ans auparavant chez Dow et General Electric aux États-Unis. Wacker acquiert d'ailleurs quelques brevets de Dow Corning. Tandis que le développement des silicones se poursuit activement dans les élastomères, Wacker se lance, dès 1959, dans la production de silicium ultra pur, par fusion de zone dans un premier temps. La fabrication de semi-conducteurs suit dès 1961 ! Ces deux initiatives, fondatrices du succès actuel de Wacker, démontrent la vision et la patience dont il faut faire preuve pour s'engager dans des développements de rupture. La mise au point des conditions d'étirage pour produire des lingots de plus en plus gros (de 100 mm à 300 mm de diamètre actuellement), l'optimisation des opérations de découpage des lingots, de dopage et de polissage des tranches, exigent du temps et des moyens.

A présent, plus de la moitié du chiffre d'affaires de Wacker (et plus encore pour les bénéfices) sont basés sur le Si. Après être passé habilement de la carbochimie (la chimie de l'acétylène) à la pétrochimie (la chimie des polymères), Wacker a négocié discrètement mais efficacement, le virage de la chimie du C à celle du Si. On reste toujours dans la même colonne de la classification du tableau de Mendeleïev. Moins encombrée, du moins pour le

moment, la case offre certainement des perspectives de développement intéressantes ! Du silicium ultra pur aux résines et aux élastomères de silicones en passant par le CSi, les silices et les silanes, utilisés comme agents de couplage ou comme primaires d'adhérence, **Wacker est actuellement le leader mondial incontesté du silicium.**

Cette rapide rétrospective démontre une capacité d'adaptation peu commune. A côté des développements cités, elle exige aussi des désengagements et des fermetures d'installations. La vente récente de la participation de 50 % à Vinnolit en fournit encore une parfaite illustration. Elle marque la fin de 65 années de coopération fructueuse avec Hoechst dans le chlorure de vinyle et le PVC !

Des technologies et des applications

Certes, l'intuition ou la vision sont des conditions nécessaires, mais pas suffisantes, à la réussite de toute entreprise industrielle.

L'analyse du cas Wacker nous livre les ingrédients majeurs de la réussite actuelle de l'entreprise. La conduite et l'optimisation de fours à carbure de Ca ou de Si et d'électrolyseurs dès l'origine, puis de réacteurs de polymérisation, sous haute pression, ont exigé une technicité sans faille au fil des ans. Plus récemment, les unités de production des chlorosilanes, utilisées à la fois pour la préparation de Si ultra pur et des silicones, font appel au même type de technologies (un lit fluide de poudre de Si dans un courant gazeux de CH_3Cl ou de HCl) et aux mêmes techniques analytiques pour le suivi des procédés. Elles s'épaulent et la courbe d'expérience joue à fond. Dans tous les exemples cités, les coûts d'entrée sont élevés. L'indépendance et la survie sont à ce prix. Pour polir ses tranches de Si, Wacker vient de déposer récemment ses propres brevets et de développer sa propre compagnie ! Mais tout en développant toujours ses propres technologies (production d'anhydride acétique par la voie cétène dès 1922, ou production d'acétaldéhyde à partir d'éthylène en 1960 pour citer les plus connues et les plus licenciées), Wacker prend en charge les applications de ces produits. Les premiers dérivés acétiques sont pratiquement autoconsommés.



Retour aux sources

• *Dr Alexander Wacker, le fondateur : visionnaire et entrepreneur*

C'est à l'âge de 66 ans qu'Alexander Wacker créa officiellement son entreprise personnelle !

Sa carrière professionnelle s'était développée auparavant dans le génie électrique naissant : génération électrique avec la fabrication de dynamos, développement du premier tramway électrique à Munich, équipement électrique des hauts fourneaux et des fours à carbure pour la production d'acétylène... Il participa donc au développement industriel de la fin du XIX^e siècle.

Conscient de l'importance de la recherche, source de tout progrès technologique, il commença par fonder, dès 1903, une société de recherche « Consortium pour l'industrie électrochimique », dont les actionnaires furent entre autres Lonza et c'est tout naturellement que « la Société du Dr Wacker pour l'industrie électrochimique » s'établit à Burghausen, site historique de la société pour l'installation simultanée d'une centrale électrique et d'un four à carbure de Ca pour la production d'acétylène.

A partir de 1921, l'usine de Burghausen (aux environs de Munich) voit la mise en place des premiers électrolyseurs à cellules à diaphragmes de chlorure de sodium pour la production de chlore et de soude qui débouchera en 1929 sur la fabrication de polychlorure de vinyle.

A la mort du fondateur, tous les éléments sont réunis pour développer la chimie des dérivés de l'acétylène (acétaldéhyde, crotonaldéhyde, acide et anhydride acétiques...), ainsi que celle du chlore et de l'acide chlorhydrique (solvants chlorés, chlorure de vinyle, PVC...).

Un succès pour le fondateur. Une belle leçon de chimie industrielle administrée et pilotée par un non chimiste !

• *Hoechst, le partenaire : attentif et respecté*

C'est en 1921 que Hoechst entra dans le capital de Wacker, à hauteur de 75 millions de DM. Les activités des deux sociétés étaient parallèles et complémentaires, dans le domaine des dérivés acétiques et des polymères vinyliques. Des positions parfois concurrentes, comme pour l'oxydation de l'acétaldéhyde ou plus récemment dans l'oxydation de l'éthylène, ont toujours stimulé une saine émulation ! A chaque fois, c'est le procédé le plus compétitif qui a été retenu en définitif !

Après la deuxième guerre mondiale, et le démantèlement de l'IG Farben Industrie, et conformément à la législation mise en place, les héritiers du Dr Alexander Wacker acquirent la majorité avec 51 % des actions. Mais la prise de majorité ne dura pas très longtemps. Dès 1958, la parité 50/50 fut à nouveau rétablie, jusqu'à la modification récente.

Hoechst s'est toujours montré un partenaire discret. Le double contrôle, familial et financier de la société, a évité à celle-ci des aventures : la recherche et les investissements se sont toujours faits dans des domaines où le développement des produits était assuré (cf. texte).

Au contact de Hoechst, Wacker a certainement acquis une expérience et une confiance qui s'avèrera fort utile dans ses activités futures !

Les solvants chlorés sont optimisés pour le dégraissage des métaux. Les résines silicones sont adaptées à la consolidation et au traitement hydrofugeant des façades. Plus récemment, le silicium ultra pur est développé jusqu'à l'état de tranches utilisables directement par les fabricants de composants. **Technologie des procédés et développement des produits se complètent et s'épaulent.**

Des valeurs pas uniquement financières

Si *L'Actualité Chimique* était une revue financière, elle recommanderait Wacker à l'achat. Mais elle n'incite pas à acheter du Wacker car Wacker n'est

pas à acheter : la société n'est pas cotée ! Et la famille n'envisage dans l'immédiat ni association avec un autre partenaire, ni introduction en Bourse. Preuve d'une confiance et d'une sérénité rafraîchissantes dans la période actuelle du tout financier.

A une époque où toutes les restructurations industrielles sont basées sur la valeur financière et motivées par de supposées créations de valeur, Wacker tourne ostensiblement le dos à cette pratique moderne. Preuve que la seule valeur financière n'est pas son critère essentiel.

Quelles valeurs motivent donc Wacker ? Nous avons déjà évoqué les valeurs de continuité et de technicité qui ont guidé la société. La recherche et le développement ont constitué les piliers de



INDUSTRIE

Wacker en France

Wacker est présent en France au travers de deux entités, l'une commerciale et l'autre industrielle.

Wacker Chimie à Lyon emploie 35 personnes générant un CA de 160 millions d'euros en 2000, en croissance de 30 % par rapport à 1999, pour suivre l'évolution de la société-mère.

Les ventes concernent les tranches de silicium, les silicones et les polymères à destination des industries électronique et électrique, le bâtiment, les revêtements, et la cosmétique.

ESK France à Bazet (65), anciennement Céramiques et Composites, produit et utilise le carbure de silicium dans le domaine des pièces céramiques :

Applications : étanchéité mécanique et éléments de pompes

Marchés : automobile, chimie, pétrochimie et autres

Production : fabrication à la demande ou en série de 1 à 1 000 000 pièces

Chiffre d'affaires 2000 : 7,3 millions d'euros

Export : représente + de 60 %

Investissements 2000 : 1,4 million d'euros

son succès. Nous y rajouterons des preuves de **solidarité** et de **confiance dans le personnel**. Toujours à contre-courant des pratiques récentes, Wacker fait des bénéfices et embauche (+ 10,7 % en 2000 !). Il est vrai que c'est plus facile pour une industrie en développement dans les technologies modernes que dans une industrie en stagnation. Et que ces embauches touchent les effectifs à l'étranger, en Asie essentiellement (4 650 personnes actuellement, en augmentation de 43 % !). Elles témoignent du rayonnement mondial de l'entreprise familiale. Il n'empêche que les effectifs en Allemagne (près de 13 000 personnes) ont augmenté de 2,3 % et que plus de la moitié des investissements 2000 ont été affectés en Allemagne :

- 38 % pour le site emblématique de Burghausen – entre autres des unités de production de polysilicium et de silice,
- et 14 % au site de Nünchritz dans l'ancienne Allemagne de l'Est, pour la stabilisation de la production de siloxane rachetée à Huls il y a quelques années.

Preuve qu'il n'est pas seulement possible mais nécessaire de se développer simultanément à l'étranger et dans son pays d'origine, Wacker donne sens à la notion d'entreprise citoyenne. Elle attache beaucoup d'importance à la formation

professionnelle. A l'heure actuelle, 540 jeunes (soit plus de 3 % de l'effectif global) suivent une formation continue scientifique, technique ou commerciale. A l'automne 2000, plus de 200 jeunes (soit 30 % de plus qu'en 1999) ont commencé une formation interne chez Wacker... !

Le Club sportif de l'entreprise, un des clubs les plus renommés de la Bavière, porte l'image de l'entreprise : une nageuse du club est allée en finale des Jeux Olympiques de Sydney !

En matière de mécénat, la société vient de publier un livre sur les travaux de restauration qui sera bientôt disponible en français : *Wacker au service du patrimoine*. Il décrit et explique les interventions des techniciens de Wacker avec les produits Bayplan sur des sites ou des monuments aussi célèbres que la Vénus de Milo au Louvre, la Pieta de Michel-Ange au Vatican, le Capitole à Washington ou le Christ Rédempteur à Rio. Preuves que le nom de Wacker et la connaissance de ses produits dépassent largement le cercle étroit des initiés de la corbeille. Et sans être coté, Wacker organise 2 conférences de presse annuelles pour la presse spécialisée qui lui fournissent une autre occasion de faire connaître ses produits et ses activités.

Conclusion : « Wacker ist wacker »

Le Dr Alexander Wacker peut être satisfait de l'œuvre accomplie par ses héritiers, et fier de voir son arrière petit-fils reprendre à nouveau les commandes.

Multinationales, anonymes et soucieuses de rentabilité immédiate ou entreprises patrimoniales, soucieuses de l'avenir ? Après avoir pratiqué simultanément pendant plus de 80 ans ces deux approches, Wacker-Chemie a pris la décision de s'orienter résolument vers la deuxième voie pour faire de la chimie et le revendiquer ouvertement dans le nom de la société. Elle pouvait se contenter du patronyme !

Wacker est donc un exemple particulièrement intéressant, par son histoire et ses réussites. Si d'autres sociétés affichent des parcours du même type, *L'Actualité Chimique* se fera un plaisir d'en rendre compte. Qu'elles se fassent connaître !

Étymologiquement, Wacker en allemand signifie être en bonne forme. Wacker l'est incontestablement et espère le rester. Le contact avec Hoechst lui ont fourni l'expérience et l'assurance dont la société aura besoin pour voler à nouveau de ses propres ailes.

Il sera donc particulièrement intéressant de suivre l'évolution de Wacker-Chemie dans les années à venir.



Les diplômes de chimie dans l'enseignement supérieur français (3) Les écoles d'ingénieurs

Elsa Champion*, Séverine Bléneau*

Malgré un accès difficile, les grandes écoles offrent un passeport d'entrée dans la vie active parmi les préférés des professionnels. Les diplômés des écoles d'ingénieurs bénéficient non seulement d'une excellente insertion dans l'industrie comme dans la recherche mais prétendent aussi à des salaires prometteurs.

Si le principal « vivier » de ces écoles provient des classes préparatoires, un pourcentage non négligeable d'étudiants intègre la première année via les admissions parallèles. En effet, de nombreux titulaires de bac + 2 (issus de DEUG, de DUT voire de BTS) sont attirés par cette formation privilégiée. De même, les titulaires de maîtrise ont parfois la possibilité de rentrer en deuxième année d'école d'ingénieurs. Les études durent 3 ans et offrent un diplôme de sortie à bac + 5.

Aux côtés des grandes écoles scientifiques généralistes « haut de gamme » (école des Mines, X, etc.), d'autres écoles reconnues proposent un

enseignement de spécialité. Dans le domaine de la chimie, les grandes écoles sont rassemblées autour de la **fédération Gay-Lussac**. Celle-ci regroupe 17 écoles disséminées dans toute la France ayant pour objectif de former des ingénieurs de haut niveau dans les secteurs de la chimie et du génie chimique. La mise en place d'un tel réseau a permis d'établir de solides liens avec les professionnels et d'être parfaitement au courant de leurs besoins et de leurs attentes. Une quinzaine d'autres écoles, indépendantes de la fédération Gay-Lussac, possèdent également une filière d'enseignement dans le domaine de la chimie et des matériaux. Certains établissements rendent accessibles les diplômes d'ingénieurs par la voie de la formation continue ou encore par l'alternance.

Si le titre français d'« ingénieur » est valorisé, son activité est des plus vagues. Les jeunes diplômés ont surtout une capacité d'adaptation qui est très prisée et une formation qui leur permet une intégration à tous les niveaux de l'entreprise. Les futurs cadres supérieurs savent développer les compétences et les qualités indispensables pour assumer une fonction souvent non technique et pour beaucoup dans la recherche. L'industrie chimique fait appel à ces ingénieurs au niveau de la production, du marketing, de la recherche et du développement... : tout autant de métiers largement destinés aux jeunes diplômés des grandes écoles, qu'une redoutable sélection ne doit pas abattre lorsqu'on voit les excellentes perspectives d'avenir qui leur sont offertes.

Les classes préparatoires : rythme soutenu et concours en vue

Les jeunes bacheliers qui désirent intégrer une école d'ingénieurs s'engagent, le plus souvent, pour deux années de classe préparatoire aux principaux concours des grandes écoles. Ces **CPGE**, implantées généralement dans des lycées, recrutent des bacheliers scientifiques (S) sans épreuve de rattrapage, après un examen sévère de leur dossier scolaire et éventuellement un passage devant jury. On distingue plusieurs types de classes préparatoires

Lexique des abréviations employées

ATS : année préparatoire spéciale pour les techniciens supérieurs
BTS : Brevet de Technicien Supérieur
CEFI : comité d'étude de la formation des ingénieurs
CESI : centre d'études supérieures industrielles
CPGE : classes préparatoires aux grandes écoles
CPI : classes préparatoires intégrées
CTI : commission des titres d'ingénieurs
DEUG : Diplôme d'Études Universitaires Générales
DEUST : Diplôme d'Études Universitaires Scientifiques et Techniques
DPE : ingénieur diplômé par l'État
DUT : Diplôme Universitaires de Technologie
MIAS : mathématiques, informatique et applications aux sciences
NFI : nouvelle formation d'ingénieurs
SM : sciences de la matière
SVT : sciences de la vie et de la Terre
TIPE : travaux d'initiative personnelle
UIC : Union des Industries Chimiques
UNAFIC : regroupe les associations d'ingénieurs chimistes

* 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 55 42 80 57. Fax : 01 46 33 21 06. E-mail : bleneau@edpsciences.org



ENSEIGNEMENT

suivant les spécialités visées : MP, PC, TPC, TS, BCPST... (voir encadré). Pour la chimie, les écoles recrutent essentiellement des élèves issus de la filière physique/chimie (PC) : au sein de la fédération Gay-Lussac, près de 94 % des élèves issus des CPGE proviennent de PC (voir tableau I).

Certains établissements proposent des classes préparatoires intégrées (CPI). L'intégration aux cycles d'ingénieurs est probablement facilitée pour les étudiants de ces CPI puisque l'enseignement y est adapté à la spécialité des écoles. Deux écoles de la fédération Gay-Lussac ont ouvert des CPI : l'ENSCR (Rennes) et l'ENSCL (Lille). Par ailleurs, trois autres écoles privées organisent des CPI qui autorisent uniquement un accès à leur propre cycle d'ingénieur (ils coûtent de 11 000 à 15 000 F par an ; les années ingénieurs étant de l'ordre de 20 000 F). Il s'agit de l'ESCOM (Cergy-Pontoise), de l'INSA (Rouen) et de CPE (Lyon). L'admission après le bac dans ces CPI se fait généralement par examen du dossier scolaire et interrogations écrites et/ou orales. Par la suite, l'accès au cycle d'ingénieur se fait soit par concours, soit par contrôle continu. Néanmoins, il s'agit pour les jeunes de s'engager dès la sortie du bac et une CPI impose un choix d'études scientifiques résolument orientées vers la chimie. Globalement, la fédération Gay-Lussac recrute 60 % de ses étudiants via les CPGE tandis que 15 % viennent des CPI. Soulignons qu'un certain nombre d'établissements préparent leurs étudiants au DEUG pendant les classes préparatoires et obtiennent d'excellents résultats à cet examen.

A mi-chemin entre les CPGE et le premier cycle intégré, le **cycle préparatoire polytechnique** (CCP) ouvre l'accès à 21 écoles d'ingénieurs regroupées au sein des 3 instituts nationaux polytechniques basés à Grenoble, Nancy et Toulouse. Les élèves sont recrutés avec un bac S, STI ou STL sans épreuve de rattrapage (ou équivalent pour les étrangers). L'enseignement y est gratuit.

Pendant deux ans, l'apprentissage au sein des classes préparatoires est très intensif : une trentaine

Nicolas Cheymol, professeur en CPGE (PC) au lycée Janson de Sailly

- Quelles sont les qualités requises pour les étudiants de CPGE ?

« Beaucoup de travail, il y a une assiduité très grande de la part des élèves qui doivent fournir un travail très important ».

- Comment se déroule l'enseignement expérimental ?

« Pour ce qui est de la filière PC, ils ont 2 heures de TP de chimie par semaine en 1^{ère} et 2^e années. Cela représente un volume horaire important. D'autre part, ils manipulent beaucoup de matériel ».

- Comment percevez-vous la désaffection des étudiants pour les études scientifiques ?

« J'ai l'impression que le recrutement maintenant est un peu plus difficile qu'avant. Effectivement, il y a un petit peu moins d'élèves qui demandent ces filières-là parce qu'elles nécessitent beaucoup de travail et une attention particulière. C'est peut-être plus dur maintenant parce que les élèves ne sont pas préparés de la meilleure façon. Les lycées parisiens ont probablement un peu moins de difficultés, mais c'est sûr qu'il y a une négligence plus modérée sur les dossiers des élèves qui veulent rentrer en prépa.

Pour ceux qui choisissent la filière PC, au mois de décembre, un certain nombre est intéressé par la chimie. Sur une classe d'environ 40 élèves, en moyenne 1/3 de mes élèves désirent faire de la chimie plus tard. Les autres visent la physique ou les écoles d'ingénieurs généralistes. J'aime bien, au début de l'année, sonder les élèves pour savoir ce qu'ils souhaitent faire et ce qu'ils connaissent de la chimie. On sent bien que pour eux, la chimie n'est pas quelque chose de très noble. Le plus souvent, ils préfèrent l'astrophysique, l'aérospatial... et au fur et à mesure des programmes de prépa, ils s'aperçoivent que la chimie est quand même importante dans pleins de domaines et on arrive à les motiver ».

- En fonction de quoi les élèves choisissent-ils leurs écoles ?

« Il y a deux choix. Tout d'abord, ils choisissent en fonction de leurs capacités dont ils ont bien conscience. Et puis, il y a aussi le goût de l'élève. En réalité, sur une classe, en 2 ou 3 ans, il n'y a quasiment pas d'échec. Il est vrai que quelques uns réintègrent la fac et ceux-là réussissent très bien. Le retour à la fac se fait par équivalence ; ils attaquent en licence. Même les élèves faibles, s'ils sont sérieux et donnent leur maximum, arriveront toujours à avoir quelque chose d'intéressant en 5/2 (c'est-à-dire en 3^e année de prépa). En prépa, ce que j'aime bien, c'est l'encadrement des élèves. Dans chaque domaine, les professeurs sont là pour eux ; c'est comme un entraînement sportif, il faut qu'ils s'en sortent avec nous. Il y a des relations qui sont quand même agréables ».

Les différentes filières de classes préparatoires scientifiques

BCPST : biologie, chimie, physique et sciences de la Terre

MP : mathématiques, physique

PC : physique, chimie

PSI : physique et sciences de l'ingénieur

PT : physique et technologie

PTSI : physique, technologie et sciences de l'ingénieur

TPC : technologie, physique et chimie

TSI : technologie et sciences industrielles



d'heures hebdomadaires de cours, ponctuées des redoutées « colles » (interrogations orales) et de devoirs réguliers.

Une enquête du conseil des ingénieurs et scientifiques de France (CNISF), effectuée en janvier et février 1999, montrait que 77 % des ingénieurs chimistes ont intégré leur école d'ingénieurs à l'issue du concours préparé en CPGE ou CPI, contre 21 % entrés directement au niveau bac + 2 (1^{ère} année) ou bac + 4 (2^e année) ; les diplômés d'écoles étrangères constituent les 2 % restant (voir *L'Actualité Chimique*, mars 2000, article de Jean-Claude Champossin, p. 46).

Les admissions parallèles : BTS, DUT, DEUG et maîtrises sont également candidats

En première année, l'intégration aux écoles d'ingénieurs est accessible aux titulaires de DEUG SM ou SVT (voir de DEUST), de DUT et aussi de BTS. Dans les écoles universitaires, les titulaires d'un DEUG constituent la majorité du flux ; ils sont moins nombreux dans les écoles dont le recrutement principal se fait par les classes préparatoires. Ces derniers peuvent présenter un concours d'entrée, dit « concours DEUG », qui leur est réservé en 1^{ère} année d'école d'ingénieur.

Les admissions parallèles après un bac + 2 sont en augmentation, mais elles nécessitent un excellent dossier. La fédération Gay-Lussac accueille en 1^{ère} année 25 % d'étudiants issus de la filière universitaire, de BTS ayant suivi une année supplémentaire et de DUT génie chimique ou mesures physiques. Les titulaires d'une maîtrise de sciences ont également la possibilité d'intégrer une 2^e année, la plupart du temps par le biais d'un examen.

Dominique Raynaud, directeur de la fédération Gay-Lussac : « Il y a deux catégories de bac + 2 : les DUT et les BTS. En général, les DUT sont un tout petit peu meilleurs au sens théorique. Quand on

recrute des BTS (dont certains ont fait un bac + 3), on sélectionne les tout premiers. La plupart du temps, ce sont des étudiants qui se sont orientés en BTS pour des raisons culturelles, de communication ou d'information. Certains ont eu aussi un peu peur d'aborder des études longues de front et veulent se réorienter compte tenu de leurs bons résultats. On les aime bien parce qu'ils ont une culture pratique très efficace ; ils ont le sens de la matière et du concret. Ceux que nous recrutons s'en sortent très bien dans les études théoriques qu'ils court-circuitent du reste en partie, puisqu'ils n'ont pas fait les prépa où le niveau de théorie est maximum. L'école de CPE Lyon mélange à la fois des gens qui viennent du concours CCP, de leur CPI et des gens venant de BTS ou DUT. Il y a un brassage de population très profitable à l'ensemble des promotions ».

A titre d'exemple, l'ESEM à Orléans disposait cette année de 113 places pour les élèves des classes préparatoires, de 15 places pour les titulaires d'un DEUG (STPI, MIAS, SM) et enfin de 20 places pour les titulaires d'un DUT ou d'un BTS, la plupart ayant effectué une année ATS.

Il faut souligner que les écoles recrutent aussi un certain nombre d'étudiants étrangers venant d'universités européennes.

Le concours : passage incontournable de l'admission en école d'ingénieurs

La plupart des grandes écoles de chimie et de génie chimique recrutent par la voie des **concours communs polytechniques** (CCP). Six concours différents sont destinés aux étudiants issus des classes préparatoires MP, PC, PSI, TSI, TPC ; chacun d'eux comportant des épreuves écrites d'admissibilité ainsi que des épreuves orales et pratiques. A l'écrit des CCP, on retrouve plusieurs matières – mathématiques, physique, chimie, informatique, sciences industrielles, français, langues vivantes –

Tableau I - Répartition des 1 283 élèves de 1^{ère} année des écoles de la fédération Gay-Lussac.

CPGE = 771	CPI = 182	DEUG = 113	DUT, BTS = 135	Étrangers = 27	Redoublants = 37
PC = 724	CPI FGL = 61	SM = 86	DUT = 130	Étudiants en séjour à l'étranger = 18	
TPC = 17	CPP = 44	SVT = 15	BTS = 5		
PSI = 15	Autres = 77	Autres = 12			
BCPST = 12					
MP = 3					

La 2^e année a accueilli 173 nouvelles admissions dont 114 élèves titulaires d'une maîtrise scientifique, les autres suivent une formation continue.



ENSEIGNEMENT

pour lesquelles chaque école attribue des coefficients qui lui sont propres. Les épreuves orales, quant à elles, varient selon les écoles. Il y a parfois des entretiens de motivation et de personnalité, voir même des QCM de culture générale.

Quelques-unes des écoles recrutent sur les **concours E3A** réservés aux élèves issus des classes préparatoires MP et PC ou **E4A** pour ceux de la filière PSI. Pour le concours E3A 2000, il y avait au total 1 438 places en MP et 1 149 en PC. Les frais de dossier pour les écoles des concours CCP et les écoles en banque d'épreuves sont d'environ 750 francs, quelque soit le nombre de concours auxquels on s'inscrit.

L'ESPCI Paris, quant à elle, recrute spécifiquement sur le **concours X-ESPCI** qui porte sur le programme de la filière PC pour les épreuves écrites, orales et sportives. Pour l'INSA, le recrutement se fait en commun avec les autres instituts et sur dossier.

Il est parfois délicat pour un novice de comprendre l'organisation personnalisée des concours de chaque école, qu'ils fonctionnent ou non en banques d'épreuves, en réseaux ou en fédérations. Par exemple, l'ITECH et l'ESCOM recrutent sur le concours ECRIN et comptent parmi les 11 écoles partenaires pour les épreuves et les travaux d'initiative personnelle (TIPE) des concours E3A et E4A. L'ESCOM appartient à la fédération d'écoles supérieures d'ingénieurs et cadres (FESIC), qui réunit 19 écoles privées, reconnues par l'État et membres de la Conférence des grandes écoles, associées dans le cadre d'un regroupement commun. Par ailleurs, l'ENSTIB Épinal et l'ESEM Orléans, écoles internes aux universités, appartiennent au réseau Archimède qui regroupe 38 écoles internes aux universités recrutant des élèves de prépa. Les candidats à ces écoles participent aux épreuves écrites des concours E3A et E4A.

Les écoles de la fédération Gay-Lussac

La fédération Gay-Lussac

Créée en 1988, la fédération Gay-Lussac regroupe 17 des principales écoles de chimie et de génie chimique, chacune étant habilitée par le ministère de l'Éducation nationale et reconnue par la commission des Titres des écoles d'ingénieurs de formation initiale. Elles sont publiques, privées, généralistes, spécialisées, à temps plein ou en alternance, chacune ayant des dominantes différentes comme la biochimie, le management des entreprises ou la chimie organique. La fédération a

pour rôle d'assurer une synergie entre les écoles pour mutualiser leurs compétences et améliorer la motivation des étudiants. Elle forme 4 000 élèves ingénieurs chimistes ou de génie chimique depuis la recherche jusqu'au stade industriel, sort près de 1 400 diplômés par an et compte 72 laboratoires de recherche en partenariat entre autre avec le CNRS, l'INRA... Comme on peut le voir sur la carte, ces écoles sont réparties sur toute la France.



Les écoles de la fédération Gay-Lussac

Les coordonnées de chacune des écoles sont disponibles sur le serveur de la SFC : www.sfc.fr

CPE Lyon : chimie, physique, électronique

ECPM Strasbourg : école européenne de chimie des polymères et matériaux

ENSC : école nationale supérieure de chimie dont celles de Clermont-Ferrand (ENSCCF), Lille (ENSCL), Montpellier (ENSCMon), Mulhouse (ENSCMu), Paris (ENSCP), Rennes (ENSCR)

ENSCP Bordeaux : école nationale supérieure de chimie et physique

ENSIACET Toulouse : école nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques

ENSIC Nancy : école nationale supérieure des industries chimiques

ENSSPICAM Marseille : école nationale supérieure de synthèses de procédés et d'ingénierie chimique

ESCOM : école supérieure de chimie organique et minérale

ESPCI Paris : école supérieure de physique et chimie industrielle

ITECH : institut textile et chimique

INSA Rouen : institut national des sciences appliquées

ENSGTI Pau : école nationale supérieure en génie des technologies industrielles



**Valérie Jacques, responsable communication
à l'ENSCPB, Bordeaux**

« **L'ENSCPB** est assez ancienne, elle a commencé à exister vraiment sous sa forme actuelle depuis 1920. Il y a plusieurs filières de formations : une filière d'ingénieurs en chimie et physique en 3 ans après les CPGE, une filière ingénieur par apprentissage dans le domaine des matériaux, mais aussi des masters spécialisés. A côté de ça, on a 6 laboratoires de recherche implantés à l'école de chimie, dont certains notamment sont associés au CNRS et reconnus. Il y a un certain nombre de partenariats industriels, tout d'abord de par notre activité de recherche. Et puis, nous développons un partenariat fort dans le cadre de la formation, via les stages en entreprises et dans le cadre de projets d'étude des masters spécialisés.

Au niveau de la filière ingénieur, nous avons majoritairement un recrutement sur classes préparatoires mais on développe également des admissions parallèles en 1^{ère} et 2^e année, aux niveaux licences et maîtrises. C'est tout de même très marginal : sur des promos de 60, ça concerne 5 ou 6 étudiants. Sur le niveau de formation, il y a peut-être quelques lacunes sur certains points parce qu'ils ne voient pas tout le programme de classe préparatoire pendant leurs premières années mais ils sont beaucoup plus au point que ce que l'on pense.

Au niveau des relations internationales, c'est quelque chose que l'école souhaite très fortement développer. On a déjà pas mal de relations avec l'étranger parce que les étudiants de la filière ingénieur ont un stage de 6 mois à faire en fin de 2^e année qu'ils peuvent effectuer notamment à l'étranger. Sur une promotion de 60/70, c'est quasiment la moitié des étudiants qui partent à l'étranger pour ce stage là. Cela explique qu'on ait pas mal de contacts avec des entreprises étrangères. De plus, dans le cadre de programme comme « Leonardo » ou « Erasmus », on a la possibilité d'envoyer nos étudiants faire une année à l'étranger dans une université étrangère et nous-mêmes, d'en recevoir. On a des accords avec des universités allemandes, anglaises, espagnoles... Il est vrai que beaucoup de nos étudiants sont embauchés dans des entreprises étrangères aussi. A terme, on a également l'envie d'accueillir de plus en plus d'étrangers chez nous, et cela peut se faire via la création d'un master of engineering and science. Ces masters spécialisés sont payants.

Sur la promotion de l'année dernière, 17 étudiants (sur 70) ont poursuivi une thèse pour faire de la **recherche**, après avoir fait le DEA au cours de la 3^e année. 17 autres sont partis faire un master spécialisé chez nous ou à l'extérieur. Ça fait donc presque la moitié de la promo qui poursuit ses études. Une dizaine de garçons font leur service militaire et puis, 15 à 17 ont trouvé vraiment un emploi ; 3 ou 4 autres cherchent encore. Il n'y a pas véritablement de règle pour le salaire d'embauche, ça dépend de l'entreprise et de la mission ».

Une nouvelle école d'ingénieurs à Toulouse

Cette année 2001, à Toulouse, deux grandes écoles - l'ENSCT et l'ENSIGC - ont fusionné pour donner naissance à l'**ENSIACET** (école nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques). Cette école devient le premier centre européen de formation et de recherche dans le domaine de la transformation de la matière. Au sein de l'Institut national polytechnique de Toulouse (3 000 étudiants), l'ENSIACET s'organise autour de 4 centres de recherche dont 2 sont associés au CNRS et à l'INRA. L'ENSIACET accueillera 700 étudiants dès septembre 2001 et formera des ingénieurs dans 5 spécialités : chimie, matériaux et procédés, génie chimique, informatique et procédés, génie industriel. « Les industriels ont souligné que le morcellement de la chimie sur le territoire français est peut-être un peu trop important. C'est vrai que plus les unités sont petites et plus le prix de revient à la formation est élevé ; néanmoins, la qualité pédagogique est meilleure. A Lyon, une fusion a déjà eu lieu il y a 6 ou 7 ans. A Toulouse, il y avait côte à côte une école de génie chimique et une autre de chimie. La plupart des écoles de chimie donnent des enseignements en génie chimique et inversement. A Toulouse, ces 2 écoles étaient non seulement dans la même ville mais pas très loin. Ça paraissait logique de les rapprocher. C'est un beau projet » (Dominique Raynaud).

Notons que parmi les écoles de la fédération Gay-Lussac, trois d'entre elles sont résolument orientées vers le génie chimique et le génie des procédés : l'ENSIC de Nancy, l'ENSIACET de Toulouse (ex ENSIGC) et l'ENSGTI de Pau.

Le cycle ingénieur

Dans les trois années suivant les classes préparatoires, les deux premières années correspondent à l'acquisition des données du plus général au plus industriel. La dernière année est plus axée sur la formation ingénieur proprement dite, c'est-à-dire que les élèves choisissent souvent un domaine de spécialisation (certains approfondissent la chimie analytique, la chimie de l'environnement, les matériaux...). Mais il y a surtout de 4 à 6 mois de stage en usine ou en centre de recherche. Cette formation de 3^e année est plus de terrain, industrielle, avec des données économiques à prendre en compte. Chaque école dispense donc un enseignement optionnel en dernière année d'au moins 150 heures, qui permet aux étudiants d'orienter leur projet professionnel et d'effectuer



ENSEIGNEMENT

Heures d'enseignement	Écoles de chimie et de génie chimique	École sans spécialité dominante
Cours et travaux dirigés	1 350 à 1 800 h	1 620 h
Travaux pratiques et petits projets	550 à 850 h	570 h
Options	100 à 250 h	380 h
Projets industriels de fin d'études	14 à 20 semaines	16 semaines
Total encadré en école	3 000 h	3 130 h

Source : UIC (1998).

éventuellement leur dernière année dans une autre école de la fédération. En 3^e année, sur 1 528 élèves, 1 240 sont dans leur école d'origine et 173 à l'étranger. Les enseignements dispensés accordent une importance particulière à l'enseignement pratique qui constitue en effet 40 % du programme. A côté des sciences de bases, un grand intérêt est porté à la gestion, la qualité, l'hygiène et la sécurité, les langues et les sciences humaines. Notons que l'ESPCI propose une scolarité en 4 ans, permettant notamment un approfondissement de l'enseignement en physique.

La fédération développe 3 projets d'innovation pédagogique : les **TICE** ou technologies de l'information et de la communication, le programme « Leonardo » ainsi que des projets de « masters of science and engineering ». Certains établissements proposent une année supplémentaire entre la 2^e et la 3^e année permettant de se consacrer principalement à l'alternance (cette option concerne 258 élèves cette année).

En marge de la fédération Gay-Lussac, d'autres écoles proposent un cycle d'ingénieurs dans le domaine de la chimie et des matériaux. Parmi elles, on retrouve l'INSA Rouen, des écoles appartenant au réseau Archimède, Eiffel ou encore à la FESIC, comme par exemple l'HEI (hautes études industrielles, Lille).



Laboratoire de travaux pratiques en 1924, ENSCP, rue Pierre Curie (Fonds documentaires de l'ENSCP).

Dominique Fourcade, promotion 2000 de l'ENSCP, ingénieur produit chez Pechiney

• Comment as-tu intégré l'école ?

« J'ai intégré l'école par la voie classique du concours après une prépa en deux ans, à Toulouse. La prépa classique me laissait le choix au bout de 2 ans de pas mal d'écoles ».

• Comment se déroule la scolarité à l'ENSCP ?

« Ce qui est bien, c'est que l'école n'est pas spécialisée dans un domaine particulier de la chimie, les enseignements sont assez variés. D'un point de vue pratique, il y a quand même beaucoup de TP. Au niveau des langues, l'anglais est obligatoire ; la deuxième langue l'est également sauf pour les personnes qui ont des lacunes et qui ont presque 2 fois plus de cours d'anglais. Par rapport aux stages, il y en a un chaque année : 2 mois, 4 mois et 5 mois la 3^e année avec la possibilité de partir à l'étranger. Ce sont des choses importantes qu'on arrive à bien valoriser une fois qu'on a le diplôme, au moment de l'embauche par exemple. La 1^{ère} année, j'ai effectué un stage technicien dans le domaine pharmaceutique et j'étais préparatrice de médicaments. L'année d'après, on fait un stage ingénieur de 4 mois et je l'ai effectué chez Elf, dans le centre de recherche de Lacq. Ça reste quand même plus ou moins une fonction de technicien mais avec un contact plus privilégié avec l'ingénieur de service. En 3^e année, je voulais avoir une expérience à l'étranger. L'école propose une trentaine de stages à l'étranger. C'était une bonne opportunité pour moi de partir au Canada où j'ai fait un stage dans la recherche publique. Une trentaine d'étudiants de la promo sont partis à l'étranger. En dernière année, avec les admissions parallèles, on est à peu près 80. Finalement, l'école fait en sorte qu'environ 1/3 de la promo parte chaque année et donc que tout le monde soit parti au moins une fois ».

• Comment s'est déroulée ton recrutement chez Pechiney et à quel type de poste as-tu été embauchée ?

« Maintenant, je suis ingénieur produit en recherche et développement dans le domaine des céramiques. Ça a été très rapide. Je suis revenue du Canada mi-août, et mi-septembre, j'avais un travail. Le fait de venir de l'école a joué ; être partie presque 6 mois à l'étranger a également été déterminant ; c'est le point commun de tous les ingénieurs ici ».

• Quel est ton salaire ?

« 230 kF par an ».



Danièle Olivier, directrice de Chimie Paris

- Quelle sont les spécificités de votre école ?

« Ici, à l'ENSCP, j'ai une spécialité qui est chimie et radiochimie à l'aval du cycle électronucléaire – traitement des déchets radioactifs. J'accueille en 3^e année tous les élèves des autres écoles de la fédération qui seraient intéressés par cet enseignement. Cette année, on attend 12 étudiants dont 3 ou 4 seulement qui viennent de l'école. De la même façon, j'ai monté une grosse spécialité dans le domaine de la chimie pour le vivant avec une forte interface avec la chimie, la biologie, la pharmacologie, la pharmacocinétique... Cette formation professionnalisée de dernière année a été organisée avec des enseignants-chercheurs et des chercheurs de l'unité mixte Aventis-ENSCP-CNRS de thérapie génique non virale.

L'école propose également un nouvel enseignement correspondant à une demande industrielle très forte qui est la modélisation des procédés industriels, la gestion des gros logiciels ou des systèmes de production sur une usine. Par ailleurs, il y a une autre demande, plus en amont, qui est la nécessité de modélisation des systèmes chimiques réels, qu'ils soient solides ou liquides et pour laquelle on va ouvrir sans doute l'année prochaine une spécialité. Les axes prioritaires de formation sont obligatoirement des axes prioritaires de recherche ».

- Quels sont vos critères de recrutement ?

« On recrute toujours dans les 300 premiers des 2 400 reçus au concours commun polytechnique. Il est éventuellement possible d'intégrer l'école via le circuit parallèle des universités sur dossier au niveau de la 1^{ère} et de la 2^e année.

Toutes les écoles de la fédération ont décidé de s'ouvrir à l'accueil des étrangers et j'ai affiché ma volonté d'avoir 10 % d'étudiants étrangers en formation d'ingénieurs dans mon établissement. C'est difficile, notamment parce qu'il faut mettre au point des systèmes de concours dans les pays pour sélectionner les candidats. Nous formons des ingénieurs étrangers ou des cadres de haut niveau pour favoriser l'implantation des industries françaises à l'étranger. Nos clients, ce sont les industriels français implantés en Europe, dans leur filiale en Chine, dans les pays de l'Est, en Amérique latine... ».

- Comment se déroule le partenariat avec les entreprises ?

« Il se déroule très bien ; j'ai 13,7 millions de francs de contrat avec les industriels par an sur lesquels j'ai 5 millions de salaires payés pour des thésards ou des post-doc. 80 % des enseignements de 3^e année sont effectués par des industriels. De plus, tous les contenus des programmes ont été définis avec eux en fonction de leurs besoins pour les 5 à 10 ans qui viennent. Au cours des deux premières années, les élèves ont tout de suite un contact avec les industriels : il y a un stage (plus ou moins rémunéré), de 2 ou 3 mois à la fin de la 1^{ère} année, de connaissance de l'entreprise qui est préparé par l'équipe s'occupant des sciences humaines et sociales dans l'école. Quand les étudiants en reviennent, ils sont interrogés et ont un rapport à faire. En 2^e année, ils ont un stage de 4 à 5 mois d'ingénieur en entreprise dans tout les domaines possibles : la production, le marketing... Là aussi, ils ont un rapport à fournir et à soutenir devant un jury mixte école/entreprise. Mais, il n'y a pas que les stages : dès la 1^{ère} année, ils ont des ateliers et des conférences sur les métiers de l'ingénieur, la connaissance de l'entreprise... En 2^e année, en plus des cours d'économie, gestion..., ils font des études de procédés sur site industriel, des simulations d'entretien d'embauche avec des vrais DRH, etc. Les professionnels sont nationaux et internationaux (on est à 96 % d'une promotion d'élèves qui part à l'étranger pour un stage de plus de 3 mois). Les élèves partent surtout entre la 2^e et 3^e année. Cette année, 28 d'entre eux (sur 72) partent en stage industriel de 2^e année à l'étranger : en Europe, aux États-Unis, au Canada, mais aussi en Chine. Une trentaine partent faire leur stage de formation par la recherche en 3^e année. Environ 10-12 s'en vont en 1^{ère} année. Pour le recrutement, ça les aide sérieusement ; en particulier, plus ils partent loin et dans des conditions difficiles, plus ça les aide.

Nous insérons 80 % de nos ingénieurs dans les gros groupes internationaux comme Atofina, L'Oréal... A peu près 70 % d'entre eux commencent en R & D car la formation par la recherche dans notre établissement est très importante (ce qui sous-entend beaucoup de maths et de physique dans la formation). De plus, chaque année, 30 à 40 % de mes étudiants poursuivent en thèse après avoir fait un DEA ».

La formation continue : devenir ingénieur sans passer par les grandes écoles

La fédération Gay-Lussac comptabilise 300 stages, 30 000 heures de formation, 3 000 stagiaires.

La formation d'ingénieur n'est pas seulement ouverte en formation initiale mais elle est accessible aux salariés d'entreprise. Le CESI notamment propose des formations d'ingénieurs et, par exemple, celle d'ingénieur en génie industriel (option procédés en zones à atmosphère contrôlée). Il s'agit de formations majoritairement accessibles



ENSEIGNEMENT

aux salariés d'entreprises ayant cinq ans d'expérience professionnelle. Elles se déroulent sur des périodes d'environ 2 ans d'alternance CESI/entreprise.

Après l'école : choisir entre vie active et 3^e cycle ?

Les écoles d'ingénieurs proposent un certain nombre de DEA destinés aux étudiants qui souhaiteraient faire une thèse et débiter leur carrière dans la recherche. Ces DEA peuvent se faire pendant la dernière année d'école. La fédération Gay-Lussac a recensé un millier de doctorants et compte près de 300 thèses soutenues par an. « Certains DEA peuvent être considérés comme une spécialité ; mais, en général, ils conduisent à des thèses. Dans l'immédiat, on est passé de 30 à 35 % d'étudiants faisant des thèses à 18-20 %. Les industriels préfèrent le plus souvent les gens disponibles immédiatement » (Dominique Raynaud).

L'enquête du CNISF a montré que la nécessité d'acquérir une formation complémentaire a concerné 60 % des ingénieurs parmi lesquels 51 % ont entrepris une filière doctorante et 25 % une formation en gestion. Hormis la formation par la recherche, les jeunes diplômés peuvent s'engager vers les masters spécialisés nombreux et très diversifiés, soit pour acquérir une double compétence (surtout dans le domaine du management), soit pour se spécialiser dans un domaine. Les écoles d'application viennent après une école d'ingénieurs ou une très bonne maîtrise. On en distingue 6 dans le domaine de la chimie et des matériaux, avec des spécialités variées allant du pétrole aux caoutchoucs.

Dans les écoles de la fédération Gay-Lussac, c'est 2 à 3 offres d'emploi en moyenne qui sont proposées aux élèves avec un salaire annuel d'embauche moyen de 195 kF. 80 % des salaires d'embauche des ingénieurs se situent entre 201,1 et 214,2 kF.

Il semble que les jeunes ingénieurs diplômés s'orientent en premier lieu vers le secteur commercial, puis vers l'approvisionnement, la logistique, la qualité, la production et l'ingénierie. On distingue en effet, 4 grandes filières où l'on retrouve 40 à 50 % des ingénieurs/cadres : commerce et marketing ; recherche et développement ; production ; études et ingénierie. Il ne faut pas négliger les métiers transversaux qui font appel à une pluridisciplinarité comme le management, activité prisée et accessible aux ingénieurs après un 3^e cycle type MBA ou master.

François Boussion, responsable de la formation à l'UIC

- Quelles sont les compétences requises pour être ingénieur aujourd'hui ?

« On a eu un groupe de travail qui a travaillé pendant un an avec des professeurs, des directeurs d'écoles, des industriels, pour voir quelles étaient les nouvelles compétences requises pour être ingénieur chimiste : au-delà d'une solide culture scientifique et technique, l'ingénieur chimiste possède un bon niveau de culture générale qui lui permet d'appréhender et de comprendre l'environnement social et culturel de l'entreprise, une bonne compréhension de l'économie d'entreprise et une capacité à l'intégrer en permanence grâce à sa formation. La notion de compétitivité devient essentielle, prix de revient, amortissement, rentabilité, sont des notions dont il faut que tout ingénieur s'imprègne ; une culture la plus internationale possible ; une capacité d'adaptation dans le temps comme dans l'espace. Enfin, il doit faire preuve d'une personnalité affirmée reposant sur de réelles capacités manageriales que les écoles doivent développer, savoir travailler en équipe, diriger et mobiliser le personnel, communiquer, avoir une sensibilité aux valeurs éthiques et humaines ».

- Quels sont les besoins des entreprises ?

« Au niveau des besoins de l'industrie, il y a une reprise très nette. On le voit au travers des statistiques qui nous sont données par les écoles d'ingénieurs de la FGL. Le temps de recherche de travail des ingénieurs chimistes s'est considérablement réduit. La formation d'ingénieur chimiste est appréciée par d'autres industries. On sort environ 1 200 ingénieurs et ça répond assez bien aux besoins des entreprises ; il y a une amélioration dans ces filiales. Actuellement, les secteurs qui embauchent le mieux, c'est aussi bien la chimie lourde que la parachimie, c'est assez général ».

- Quel est le rôle de l'UIC dans la formation d'ingénieur ?

« Il est très important. Nous avons des liens très étroits au niveau des 17 écoles d'ingénieurs de la fédération Gay-Lussac. Il y a entre nous des groupes de travail et nous avons élaboré ensemble le programme de base dans les écoles d'ingénieurs. Nous avons également des liens très étroits avec l'Éducation nationale. Notamment, une convention générale de coopération a été signée le 23 novembre 2000 avec Jack Lang, définissant un certain nombre d'axes de coopération. Au sein de l'UIC, il existe une commission de l'enseignement supérieur dans laquelle nous avons des représentants d'entreprises qui proposent les lignes directrices de la politique pour la formation des ingénieurs et cadres ».



1^{ère} promotion de l'ENSCP, en 1899, photographiée par Nadar, avec le directeur Charles Friedel (Fonds documentaires de l'ENSCP).

L'Union des Industries Chimiques (UIC) étudie beaucoup l'évolution des compétences requises pour les jeunes diplômés. Notamment, l'un des nouveaux rôles donnés à ces ingénieurs est l'encadrement : ils doivent établir leur autorité, leur projet. L'adaptation des ingénieurs sur le marché du travail et leur compétitivité nécessitent un suivi et une révision de leur formation à tous les niveaux de

l'enseignement. Aujourd'hui, la mondialisation impose une ouverture des ingénieurs chimistes vers l'étranger. De plus en plus de missions à l'étranger leur sont confiées. L'un des débats actuel au sein de l'UIC et de tous ceux concernés par la formation des ingénieurs chimistes est l'ouverture des étudiants scientifiques à l'international. La connaissance des cultures étrangères est aujourd'hui indispensable aux jeunes ingénieurs et de plus en plus recherchée. Ces échanges à l'international sont rendus difficiles par la diversité des diplômes, des niveaux et des titres. Une harmonisation européenne semble donc indispensable et à ce titre, le 26 janvier dernier, le programme **ESOPE** – *European standing observatory for the engineering profession and education* - a été mis en place.

Il y a donc une véritable volonté d'ouverture à l'international de la part des écoles françaises qui veulent former des ingénieurs étrangers bi-culturels, de haut niveau. Les jeunes doivent côtoyer des étrangers et partir à l'étranger.

Remerciements

Merci pour leur accueil et leur collaboration à la réalisation de cet article à toutes les personnes interviewées et à l'ENSCP pour nous avoir autorisé la publication de leurs photos.

Quelques sites utiles

www.sfc.fr

www.uic.fr

www.gaylussac.net

www.education.gouv.fr

www.letudiant.fr



Développement des idées sur la catalyse au début du XIX^e siècle

Chiraz Ben Kilani*, doctorante, Habib Batis**, professeur et Maurice Chastrette***, professeur

Summary Development of the ideas concerning catalysis at the beginning of the XIXth century

After the discovery, at the beginning of the XIXth century, of several types of catalytic reactions, Berzelius (1835) was able to recognize the common features in these phenomena and to propose an explanation based on an electrical « catalytic force », as well as the name of catalysis.

This paper shows that Thenard, having himself studied several catalytic reactions, had previously recognized the generality of the phenomenon. He discussed, without accepting it, the hypothesis of an electrical force, which could have been excluded based on the work of Faraday (1833).

Besides the prevailing explanation based on an electrical force, other explanations were proposed. The transfer of motion from a ferment to compounds in reaction was accepted for fermentation and the importance of intermediate compounds was recognized for the synthesis of sulfuric acid in lead chambers.

Mots-clés Catalyse, histoire, Thenard, Berzelius.

Key-words Catalysis, history, Thenard, Berzelius.

La catalyse joue un rôle capital dans la fabrication de la plupart des produits chimiques en usage dans notre société. Elle figure, à juste titre, avec la cinétique chimique dans les programmes d'enseignement dès le niveau secondaire, non sans poser aux élèves quelques problèmes de compréhension, qui semblent parfois correspondre à des difficultés rencontrées dans l'histoire de la chimie.

L'examen de l'évolution historique des idées sur la catalyse montre que la théorie actuellement acceptée a mis plus d'un siècle à s'imposer, après les premières expériences. En effet, si certains phénomènes catalytiques comme la fermentation étaient connus depuis des siècles, les aspects proprement chimiques se sont développés seulement à partir du début du XIX^e siècle. Alors que les exemples de réactions catalysées se multipliaient, l'établissement d'une théorie se heurtait à l'ignorance des causes et des modalités des réactions chimiques.

On attribue généralement à Berzelius le mérite d'avoir formalisé, en 1835, les résultats d'expériences éparses, d'avoir reconnu le phénomène et d'avoir proposé le nom de catalyse. Nous nous proposons dans cet article, après avoir rappelé brièvement les faits expérimentaux connus à l'époque et les vues exprimées par Berzelius, de montrer les apports importants mais trop oubliés de Thenard et de Faraday dans le développement des premières idées sur la catalyse.

Les expériences premières

La fin du XVIII^e et le début du XIX^e siècle sont marqués par une accumulation importante de faits expérimentaux relatifs à la modification de diverses réactions chimiques par la présence de faibles quantités de substances étrangères (ni réactif, ni produit). Le *tableau 1* présente quelques-unes des plus importantes expériences connues impliquant une catalyse.

Ces expériences réalisées dans diverses branches de la science semblaient n'avoir en commun que le caractère incompréhensible de leurs résultats, qui ne pouvaient pas être interprétés dans le cadre alors familier de la théorie de l'affinité chimique. Souvent, dans des réactions de décomposition par exemple, la catalyse était due à l'activité de solides préalablement chauffés et pouvait être attribuée à l'action de la chaleur. Cependant, cette explication ne pouvait plus suffire après que Thenard, Davy et Döbereiner aient montré que même des solides qui ne sont pas préalablement chauffés interviennent par leur présence.

Presque toujours, les résultats de ces expériences sont présentés seulement qualitativement et ne peuvent être considérés comme des exemples de participation d'une substance dans un rapport non stœchiométrique. Les travaux de Clément et Désormes (1806), où interviennent des relations quantitatives entre « l'acide sulfureux » (SO₂), l'oxygène et les oxydes d'azote, sont l'exception.

* Laboratoire de recherche éducation, didactique et psychologie, Institut Supérieur de l'Éducation et de la Formation Continue, 43, rue de la Liberté, 2019 Le Bardo, Tunisie.

** Laboratoire d'études de solides catalyseurs, Faculté des Sciences de Tunis, Département de chimie, 1060 Tunis, Tunisie.

*** Laboratoire interdisciplinaire de recherche en didactique et histoire des sciences et de la technologie, Université Claude Bernard, Lyon I, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne. E-mail : maurice.chastrette@wanadoo.fr



Tableau I - Quelques réactions catalysées étudiées de 1806 à 1835 (d'après [1]).

Année	Expérience	Catalyseur	Auteurs
1806	Préparation de l'acide sulfurique	NOx	Clément et Désormes
1812	Oxydation de H ₂	Charbon	Vogel
1814	Hydrolyse de l'amidon en glucose	Acides	Kirchhoff
1817	Oxydation des gaz de mine	Pt préchauffé	Davy H.
1818	Synthèse et décomposition de H ₂ O ₂	Métaux, oxydes...	Thenard
1819	Décomposition de H ₂ O ₂	Métaux, fibrine...	Thenard
1820	Oxydation des gaz de mine	Pt divisé	Davy E.
1820	Décomposition du chlorate de potassium	Oxyde de manganèse	Döbereiner
1823	Oxydation de l'éthanol en acide acétique	Pt	Döbereiner
1823	Synthèse de l'eau	Pt	Döbereiner
1823	Décomposition de NH ₃	Pt, Cu, Au, Ag	Dulong et Thenard
1824	Effet de C ₂ H ₄ sur la réaction H ₂ + O ₂	Pt	Henry
1824	Oxydation de H ₂ /CO/CH ₄	Pt	Henry
1825	Fermentation		Colin
1825	Combustion	Pt	Fusinieri
1831	Oxydation de SO ₂ en SO ₃	Pt	Phillips
1831	Empoisonnement du Pt par H ₂ S	Pt	Schweiger
1834	Oxydation de H ₂	Pt	Faraday
1834	Formation de l'éther	H ₂ SO ₄	Mitscherlich

La synthèse de Berzelius en 1835

Dans la partie consacrée à la chimie végétale de son rapport annuel du 31 mars 1835, Berzelius formule, en suédois, ses réflexions sur la catalyse sous le titre : « *Sur une force jusqu'ici peu remarquée qui est probablement active dans la formation des composés organiques* » [2]. Il reprend ses réflexions dans un article paru en 1836 dans les *Annales de Chimie* sous le titre « *Quelques Idées sur une nouvelle Force agissant dans les Combinaisons des corps Organiques* » [3], et c'est sur cet article en français que nous nous appuyons de préférence. Berzelius commence par une revue des expériences déjà connues et cite, parmi tous les travaux figurant dans le *tableau I*, seulement ceux de Kirchhoff, Thenard, Davy, Döbereiner et Mitscherlich. Kirchhoff avait observé que, dans la réaction d'hydrolyse de l'amidon en présence d'acide sulfurique, ce dernier intervient en quantité non stœchiométrique et est retrouvé intégralement dans

le liquide sucré [4]. L'action de l'acide était comparée à celle de la chaleur qui, souvent, permet à une réaction de se dérouler.

Thenard (1813) [5], Davy (1817) [6] et Döbereiner (1823) [7] ont montré que des combinaisons entre gaz sont favorisées par des métaux ou d'autres corps solides, même quand ils ne sont pas préalablement chauffés. Une telle action ne peut plus être mise sur le compte de la chaleur mais pourrait être comparée à celle de l'acide sulfurique. Mitscherlich a regroupé sous le nom d'actions de contact ses observations sur la déshydratation de l'alcool en présence d'acide sulfurique et sur d'autres réactions de combinaison ou de décomposition [8].

Les travaux de Clément et Désormes [9] sur la synthèse de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb ne figurent pas dans le rapport de Berzelius. Alors qu'en 1831 Berzelius avait signalé la saccharification de l'amidon par les acides et par le malt découverte par Kirchhoff, sans associer les deux faits, il rapproche en 1835 des phénomènes



HISTOIRE DE LA CHIMIE

a priori bien plus disparates et conclut son analyse en mettant en évidence une propriété commune à toute une série de corps [10] : « Il est donc prouvé que plusieurs corps simples et composés, solubles et insolubles, ont la propriété d'exercer sur d'autres corps une action très différente de l'affinité chimique ».

Comment expliquer cette action insolite ? Berzelius, en accord avec la pensée de son époque, invoque une force nouvelle et lui donne le nom de force catalytique. Dans son rapport de 1835, Berzelius dit : « La force catalytique paraît consister en ceci que les corps, par leur seule présence et non par leurs affinités, peuvent éveiller les affinités assoupies à cette température, de sorte qu'en conséquence de celles-ci, dans une combinaison, les éléments se groupent dans telle autre relation qui produise une neutralisation électrochimique plus complète » [10].

Berzelius précise en 1836 : « J'appellerai donc cette force, **force catalytique**. J'appellerai de même **catalyse** la décomposition des corps par cette force, de même qu'on désigne par analyse la décomposition des corps par l'affinité chimique ».

Il reprend ainsi une ancienne dénomination de l'alchimiste Libavius (1540 ?-1616) qui avait utilisé en 1597, dans son livre *Alchemia* [11], le terme catalyse dans son sens originel de « destruction » (du grec kata : de haut en bas, en-dessous ; lysis : dissolution, destruction). Dans l'ancien grec, le terme est utilisé pour dénoter la rupture d'une contrainte sociale ou éthique (l'émeute est une catalyse). Le chinois et l'arabe utilisent des termes traduisant mieux le caractère d'intermédiaire du catalyseur (cf. note 1).

Berzelius se pose naturellement le problème de la nature et des propriétés de cette force : « Cette nouvelle force, qui était inconnue jusqu'ici, est commune à la nature organique et inorganique. Je ne crois pas qu'elle soit une force tout à fait indépendante des affinités électrochimiques de la matière ; je crois au contraire qu'elle n'en est qu'une nouvelle manifestation ; mais tant que nous ne pourrions pas voir leur liaison et leur dépendance mutuelle, il sera plus commode de la désigner par un nom séparé » [3].

Il essaie enfin de définir quelques propriétés de cette nouvelle force et pose une série de questions :

- « Cette force catalytique peut-elle produire des différences dans les produits catalytiques suivant qu'elle est plus ou moins intense ? » ;
- « Des corps différents doués de force catalytique, peuvent-ils engendrer des produits catalytiques différents aux dépens d'un même corps composé ? » ;

- « Les corps doués de force catalytique peuvent-ils exercer cette action sur un grand nombre de corps composés différents, ou cette action est-elle restreinte à un petit nombre de corps ? ».

La synthèse présentée par Berzelius est remarquable, en ce sens qu'il a rapproché des phénomènes *a priori* sans rapport, leur a donné un nom et en a proposé une explication raisonnable. Il serait cependant injuste de négliger les apports des travaux antérieurs de Thenard, de Faraday et de Liebig.

Les travaux de Thenard

Thenard a étudié plusieurs types de réactions catalytiques (fermentation, décomposition de l'ammoniac, combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène) et surtout la décomposition de l'eau oxygénée par toute une série de substances. Il a considéré l'explication de la catalyse par des forces électriques bien avant Berzelius, mais avec des conclusions moins tranchées que celles de ce dernier.

Les travaux sur l'eau oxygénée

En 1818, Thenard concluait ainsi son premier article sur la décomposition de l'eau oxygénée : « Et s'il m'était permis d'aller plus loin, je dirais vraisemblablement que la plupart des corps ont sur l'eau oxygénée une action qui tend à unir plus intimement l'oxygène à l'eau ou à l'en séparer. Tous les acides sont dans le premier cas ; les métaux, les sulfures métalliques, les oxydes métalliques, le charbon etc. sont dans le second ; ce qui tend à nous faire voir de plus en plus que ce phénomène dépend de l'électricité » [12].

Il était beaucoup moins affirmatif dans un autre article de la même année : « La cause de ces singuliers résultats est encore cachée pour nous ; seulement nous voyons qu'elle ne réside point dans l'affinité, du moins telle qu'on la conçoit ordinairement, qu'elle est probablement physique, et qu'elle se rattache peut-être à l'électricité » [13]. Dès 1819, Thenard reconnaissait que des catalyseurs très différents sont capables de décomposer l'eau oxygénée et admettait que tous ces effets sont dus à une même « force » qui n'est pas identifiée : « Mais puisque la fibrine, les tissus du poulmon, de la rate, du rein etc. possèdent comme le platine, l'or, l'argent etc. la propriété de dégager l'oxygène de l'eau oxygénée, il est très probable que tous ces effets sont dus à une même force » [14].

En 1834, dans la sixième édition de son *Traité de chimie* [15], Thenard reprend sans changement le



bilan de ses recherches sur la décomposition de l'eau oxygénée établi dans l'édition de 1821. Sa perplexité quant à la nature du phénomène apparaît clairement : « *Après avoir exposé tous les phénomènes que présente l'eau oxygénée ou le bioxyde d'hydrogène dans son contact avec la plupart des corps, il faudrait en rechercher la cause : malheureusement nous ne pouvons former jusqu'à présent que des conjectures à cet égard* ».

Il passe alors en revue les causes possibles de l'action catalytique et choisit l'électricité, par élimination plutôt que par conviction : « *Le corps décomposant ne prend la place d'aucun des corps qu'il rend libres ; il ne s'engage dans aucune combinaison nouvelle ; il agit, en quelque sorte, comme par répulsion. De semblables résultats ne peuvent s'expliquer par l'affinité ; du moins telle qu'on la conçoit ordinairement ; ils ne peuvent être produits par une cause physique. Or on ne peut les attribuer ni au calorique ni à la lumière, ni, selon toute apparence, au fluide magnétique : l'on est donc conduit à les attribuer au fluide électrique* ».

Il expose ensuite ses tentatives infructueuses de mise en évidence d'électricité (positive ou négative) libérée lors des décompositions, à l'aide d'un électromètre à feuille d'or.

Les travaux sur la catalyse par les métaux

En 1823, Dulong et Thenard reprennent les travaux de Döbereiner sur la catalyse de la combustion de l'hydrogène par le platine en éponge avec l'intention d'en découvrir la théorie : « *N'ayant aucune connaissance des recherches que l'auteur de cette belle expérience a sans doute entreprises pour en découvrir la théorie, nous n'avons pu résister au désir de faire nous-mêmes quelques essais dirigés vers ce but* [...] » [16].

Ils rappellent leurs recherches précédentes sur l'action des métaux dans la décomposition de l'ammoniac et notent le caractère apparemment inépuisable de l'action du catalyseur : « *L'un de nous a prouvé que le fer, le cuivre, l'or, l'argent et le platine avaient la propriété de décomposer l'ammoniac à une certaine température sans absorber aucun des principes de cet alcali, et que cette propriété paraissait inépuisable* ».

Ils comparent ensuite les effets de différents métaux dans les deux réactions et remarquent la spécificité des catalyseurs : « *Or, si l'on observe que le fer qui décompose si bien l'ammoniac n'opère point ou n'opère que difficilement la combustion de l'hydrogène avec l'oxygène, et que le platine, qui est si efficace pour cette dernière combinaison, ne*

produit qu'avec peine la décomposition de l'ammoniac [...] ».

Devant les difficultés d'une explication théorique, les auteurs, dans la tradition newtonienne, se défendent de présenter des hypothèses pour expliquer les faits observés : « *Nous nous abstenons d'ailleurs de présenter les conjectures que ces phénomènes singuliers ont fait naître dans notre esprit jusqu'à ce que nous ayons terminé les expériences que nous avons entreprises pour les vérifier* ».

La reconnaissance de la généralité du phénomène

Dès 1821, Thenard reconnaît clairement la généralité des phénomènes catalytiques : « *Quelle que soit, au reste, la cause des phénomènes que nous avons rapportés et sa manière d'agir, n'est-il pas très probable que c'est la même qui en produit beaucoup d'autres ? Par exemple* [...] » [17]. Il cite alors comme exemples : la détonation de l'ammoniac d'argent, du chlorure et de l'iodure d'azote, les poudres fulminantes, la décomposition du gaz ammoniac par les métaux, la transformation de l'amidon en sucre par des quantités infiniment petites de diastase et la transformation du sucre en alcool et acide carbonique par quelques pour cent de ferment.

Sur la théorie électrique de la catalyse

Berzelius, en donnant sa définition de la catalyse, faisait plus que regrouper des faits expérimentaux sous une même dénomination. Il reliait la catalyse au développement d'une force agissante du catalyseur et suggérait que l'action catalytique est une manifestation des propriétés électrochimiques de la matière. En 1843, il rendait compte, dans le cadre de sa théorie dualiste, de l'action de cette force mystérieuse et occulte [18] qui « *agit principalement sur la polarité des atomes, qui est augmentée, diminuée ou changée par elle. En d'autres mots, la force catalytique se manifeste par l'excitation de relations électriques qui ont jusqu'ici échappé à nos recherches* ».

Döbereiner considérait l'action catalytique du platine comme un cas particulier d'action voltaïque, le platine et l'hydrogène formant une « combinaison voltaïque » dans laquelle l'hydrogène représente le zinc [19]. Nous avons montré les hésitations de Thenard à ce sujet, mais l'explication de la catalyse en tant que phénomène de nature électrique était largement répandue et a perduré malgré les critiques



HISTOIRE DE LA CHIMIE

formulées à son égard avant (en particulier par Faraday) et après le rapport de Berzelius en 1835.

Les travaux de Faraday

Faraday, étudiant en 1833 la décomposition de l'eau dans une cuve à électrodes de platine, avait trouvé une différence entre les électrodes positive et négative et montré que les impuretés déposées sur l'électrode négative l'empêchaient, au bout d'un certain temps, de manifester son activité [20]. Il montra d'abord que le platine était toujours efficace à condition de bien nettoyer l'électrode et ensuite que la catalyse se produit avec les métaux dont la surface est très propre, indépendamment de l'électricité. Ayant démontré que l'électricité ne joue aucun rôle dans le phénomène de catalyse, il admet que les solides comme le platine très propre ont un grand pouvoir d'attraction à leur surface. Les gaz condensés à la surface du platine par suite de cette attraction ont des propriétés d'élasticité particulières et ne subissent plus la répulsion mutuelle que subissent normalement les particules gazeuses. Ces gaz sont ainsi placés dans un état favorable à leur union, dont la conséquence est la production de vapeur d'eau et une élévation de la température. La vapeur d'eau formée diffuse rapidement à travers les gaz restants ; de nouvelles parties de ces gaz viennent sur le métal, se combinent, et la vapeur nouvelle ainsi formée diffuse elle-aussi. Le processus est accéléré par le dégagement de chaleur et la température s'élève ainsi graduellement jusqu'à ce que l'ignition en résulte. L'explication proposée contient déjà les prémisses de la théorie de l'adsorption qui sera développée bien plus tard par Langmuir [21].

Les conclusions de Faraday, qui éliminent le rôle de l'électricité dans cette réaction, semblent avoir été ignorées de Berzelius, qui ne cite d'ailleurs pas les travaux de Faraday dans sa revue des cas de catalyse connus.

La critique de Liebig

Liebig notait en 1829 que certains faits s'accordent mal avec les hypothèses sur le rôle de l'électricité : « La coopération de l'électricité est encore moins vraisemblable quand on considère que non seulement le platine mais encore d'autres métaux, du verre, de la porcelaine pilée, possèdent la propriété de déterminer la combinaison du gaz hydrogène, quoiqu'à une température plus élevée [...] » [22].

Il concluait que l'action du platine est plutôt liée à son aptitude à « absorber les gaz » et ceci d'autant

plus que son état de division est important : « On voit donc par là que l'oxydation lente de l'alcool se fonde principalement sur la propriété du noir de platine d'absorber l'oxygène de l'air, et sur le grand état de division dans lequel l'alcool lui est présenté ».

Les vues de Faraday et de Liebig qui font appel à des propriétés physiques du platine ne sont pas sans relation avec l'interprétation actuelle des phénomènes catalytiques.

Les autres explications de la catalyse

La communication d'un mouvement

La transmission du mouvement du corps catalyseur au corps catalysé était à la base des idées de Stahl sur la fermentation, le ferment agissant en communiquant le mouvement de ses particules au corps qui fermente. Cette idée avait été évoquée par Bacon au début du XVII^e siècle [23], à propos des mouvements provoqués par la levure, le lait caillé dans la pâte, la bière, le beurre. Colin écrit à propos de la levure de bière : « l'ensemble des phénomènes me porte à croire, au contraire, qu'il se fait dans la levure même un travail intestin dont le mouvement se communique au sucre, et ne cesse d'avoir lieu que lorsqu'elle est épuisée, soit par la matière sucrée, soit par son action sur elle même » [24].

Cette idée de la transmission d'un mouvement est une sorte de théorie primitive de la catalyse qui sera plus tard reprise et développée par Liebig. Liebig explique l'action de la levure dans la réaction de transformation du sucre en alcool, rangée par Berzelius dans les actions dues à la force catalytique, comme un choc mécanique venu de la levure en décomposition et se portant sur le sucre : « Cette cause est la faculté que possède un corps en décomposition ou en combinaison, c'est-à-dire en action chimique, d'éveiller la même action dans un autre corps, qui se trouve en contact avec lui, ou de le rendre apte à subir l'altération qu'il éprouve lui-même » [25].

Son explication, étendue à d'autres faits expérimentaux, est donnée dans le souci de s'opposer au concept de force catalytique utilisé par Berzelius : « C'est à tort qu'on a attribué ce genre de décomposition à une cause particulière ; car, si l'on ne veut pas admettre que c'est tantôt le frottement ou le choc qui développe la force catalytique dans les fulminates d'argent et de mercure, et dans l'argent fulminant de Berthollet ; tantôt la chaleur de la main, ou une température un peu plus élevée qui la provoque dans l'oxyde de



chlore et l'acide chloreux, cette force ne peut pas non plus agir dans la décomposition du persulfate d'hydrogène ou de l'eau oxygénée ; car il y a dans ces décompositions uniquement cette différence, que pour l'un des cas elles s'opèrent dans un corps solide, pour l'autre dans un gaz et enfin, pour ceux que l'on attribue à la force catalytique, dans un liquide ».

Liebig affirme que le contact entre des corps différents perturbe leur affinité et provoque nécessairement une altération dans la combinaison chimique. Ce contact est dû au changement de température ou au contact avec un agent étranger qui demeure inchangé après la réaction : *« Mais comme dans la nature la température varie constamment et qu'une indifférence d'attraction est impossible entre des combinaisons chimiques hétérogènes, il en résulte que dès que deux corps différents viennent à se toucher, une certaine action chimique est mise en jeu. De plus, comme deux corps ne sauraient être comprimés, frappés, frottés ou seulement touchés sans changer d'état électrique, on voit que ce sont là des causes suffisantes pour amener la perturbation de l'équilibre dans des combinaisons où l'attraction des éléments est déjà extrêmement faible ».*

Comme le signalera plus tard Ostwald, la théorie de la transmission des mouvements se heurte à deux problèmes : l'absence de généralité (les catalyseurs organiques, les ferments agissent tout à fait comme les catalyseurs inorganiques) et l'absence de possibilité de validation expérimentale et de prédiction d'événements encore inconnus.

Les composés intermédiaires

Depuis son introduction en 1746, le procédé de fabrication de l'acide sulfurique à partir de soufre et de salpêtre (dit des chambres de plomb) gardait tout son mystère, bien qu'on ait remarqué que la quantité de salpêtre utilisée était bien inférieure à celle de l'oxygène nécessaire pour la combustion. Ce n'est qu'en 1806 que Clément et Désormes ont suggéré que la « déflagration » du salpêtre produit du « gaz acide nitreux rutilant » qui agit comme un agent oxydant sur le dioxyde de soufre produit par la combustion du soufre [9]. L'oxyde d'azote ainsi produit est réoxydé en dioxyde par l'oxygène de l'air. La théorie de Clément et Désormes cadrait bien avec les lois stœchiométriques et de ce fait ne semblait pas révéler un phénomène inhabituel. C'est probablement la raison pour laquelle elle ne figure pas dans les travaux cités par Berzelius. Pour De la Rive, l'action catalytique du platine est « due à une oxydation et une réduction alternative

du métal... il n'est pas nécessaire de recourir à l'action d'une force mystérieuse, telle que celle que Berzelius a admise sous le nom de force catalytique » [26]. Son point de vue est basé sur l'observation de la surface d'un fil de platine, brillante au départ puis terne et rugueuse après usage répété dans l'électrolyse de l'acide sulfurique dilué avec renversement fréquent du sens du courant.

Les explications de ce genre sont à la base de la théorie chimique de la catalyse, devenue pour des années le guide de toutes les recherches sur la catalyse et notamment dans la synthèse organique. Cependant, dans beaucoup de cas, le phénomène catalytique était considéré comme suffisamment expliqué par un composé intermédiaire de composition définie et il suffisait d'imaginer une réaction intermédiaire pour expliquer une catalyse. L'explication se trouvait validée chaque fois qu'on trouvait dans le mélange un produit intermédiaire présumé même si on avait aucun moyen de décider si c'était réellement un intermédiaire.

Conclusion

La catalyse est devenue dans la première moitié du XIX^e siècle un outil indispensable pour le chimiste dont la préoccupation est de préparer de nouveaux corps. On ne peut pas dire que la science n'ait pas cherché à expliquer les résultats expérimentaux troublants enregistrés à cette époque dans divers domaines. Mais on ne peut pas dire non plus que des recherches poussées aient été entreprises pour trouver les lois de la catalyse. La complexité des théories destinées à expliquer les relations entre le pouvoir catalytique et la nature du catalyseur ne saurait surprendre, vu le grand nombre de phénomènes très différents qu'on range sous le même nom. La construction du concept de catalyse a souffert de l'absence d'une théorie de la liaison chimique et de la réaction chimique, chacun s'accordant cependant sur le fait que l'affinité ne pouvait expliquer les phénomènes catalytiques. Ce n'est que beaucoup plus tard que sont apparues les considérations fondamentales sur l'énergie d'activation.

De plus, l'absence d'un consensus sur l'hypothèse atomique et l'impact de la théorie électrochimique de Berzelius contribuaient à maintenir un cadre conceptuel peu favorable au développement des idées sur la catalyse.

Enfin, ce sujet difficile a souffert de la concurrence due à la très forte mobilisation des chimistes autour des problèmes de la composition des substances et des lois stœchiométriques (lois de Proust, de Richter et de Dalton).



HISTOIRE DE LA CHIMIE

Références

- [1] van Santen R.A., Niemantsverdriert J.W., *Chemical Kinetics and Catalysis*, Plenum Press, New York, **1995**, p. 1.
- [2] Berzelius J.J., Jahresbericht du 31 mai **1835**, cité par Partington J.R., *A History of Chemistry*, McMillan, New York, **1964**, vol. 4, p. 263.
- [3] Berzelius J., *Ann. Chim. Phys.*, **1836**, 61, p. 146.
- [4] Kirchhoff G.S.C., *J. Chem.*, **1812**, 4, p. 108. Conversation de Schrader avec Kirchhoff, citée par Poggendorff J.C., *Handwörterbuch zur Geschichte der exacten Wissenschaften*, Barth, Leipzig, **1863**, tome 1, p. 1260.
- [5] Thenard L.J., *Ann. Chim.*, **1813**, 85, p. 61.
- [6] Davy H., *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **1817**, p. 77.
- [7] Döbereiner J.W., *Ann. Chim. Phys.*, **1823**, 24, p. 91.
- [8] Mitscherlich E., *Ann. Chim. Phys.*, **1834**, 56, p. 433.
- [9] Clément D., Désormes C., *Ann. Chim.*, **1806**, 59, p. 329.
- [10] Simon L.J., *Bull. Soc. Chim.*, **1903**, 29, p. I-XX.
- [11] Libavius, *Alchemia*, **1597**, cité par Partington J.R., *A History of Chemistry*, McMillan, New York, **1961**, vol. 2, p. 254.
- [12] Thenard L.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1818**, 9, p. 314.
- [13] Thenard L.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1818**, 9, p. 441.
- [14] Thenard L.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1819**, 11, p. 85.
- [15] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire*, **1834**, 6^e édition, tome 1, p. 533.
- [16] Dulong P.L., Thenard L.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1823**, 23, p. 440.
- [17] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire*, **1821**, 3^e édition, tome 1, p. 600.
- [18] Berzelius J.J., cité par Partington J.R., *A History of Chemistry*, McMillan, New York, **1964**, vol. 4, p. 603.
- [19] Döbereiner J.W., *Ann. Physik*, **1835**, 36, p. 308.
- [20] Williams L.P., *Michael Faraday*, Chapman & Hall, London, **1965**, p. 274.
- [21] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, p. 2221 ; **1918**, 40, p. 1361.
- [22] Liebig J., *Ann. Chim. Phys.*, **1829**, 42, p. 316.
- [23] Bacon F., cité par Partington J.R., *A History of Chemistry*, McMillan, New York, **1961**, vol. 2, p. 413.
- [24] Colin A., *Ann. Chim. Phys.*, **1825**, 30, p. 42.
- [25] Liebig J., *Ann. Chim. Phys.*, **1839**, 71, p. 147.
- [26] De la Rive A., *Lettre à Becquerel*, CRAS, 1838, VII, p. 1061.

Note

¹Le terme « tsoo mei », employé par les Chinois pour catalyseur et qui signifie « courtier de mariage », traduit d'une manière plus pertinente la perception du terme par un profane. Les termes « alwaçaata et ettahfiz » utilisés dans la langue arabe pour catalyse n'ont pas le même sens. Le premier « alwaçaata » dont le tronc est « waçata » signifie se mettre au milieu. Le second « ettahfiz » est un mot polysémique dont le tronc est « hafaza » qui signifie entre autre « inciter, faire bouger, pousser par derrière... ». Ces termes traduisent des aspects différents de la catalyse, en insistant sur son caractère dynamique.



La nouvelle vie des liquides ioniques

Comparables au sel de table, mais avec des points de fusion bas, les liquides ioniques sont connus depuis les années 1940. Toutefois, ils sont restés des curiosités de laboratoire jusqu'à ces dernières années. Constituant un des thèmes principaux de la réunion de l'American Chemical Society qui s'est tenue récemment à San Diego, les liquides ioniques sont aujourd'hui à l'origine d'un domaine émergent de la chimie. Plus grandes que celles du chlorure de sodium, les molécules des liquides ioniques sont donc plus maniables. C'est dans le secteur de la pharmacie que les premières applications sont attendues. Cependant, leur utilisation en tant que solvants devrait se généraliser rapidement. Comme il est facile de modifier leurs liaisons chimiques, les liquides ioniques peuvent se combiner avec des métaux lourds comme le mercure et le cadmium, deux polluants industriels difficiles à traiter, ce qui permet d'obtenir des procédés de purification moins chers et plus simples.

• ADIT-Ambassade de France aux États-Unis, *Science et Technologie aux États-Unis*, n° 895, Washington, 24/04/2001. Source : *New York Times* 24/04.

Chimie verte : les esters de méthyle de l'huile de soja

On connaît en France la transestérification de l'huile de colza pour la production d'un carburant de substitution du gasoil. On sait que cet ester de méthyle a été récemment utilisé pour le nettoyage des plages souillées par le fuel de l'Erika.

Aux États-Unis, une industrie de transformation du soja a été créée en 1991, et actuellement une douzaine de sociétés proposent des produits dérivés du soja dans les domaines des peintures et encres, des adhésifs, des lubrifiants, des matériaux polymères et des produits de spécialité (solvants, tensioactifs et pesticides).

La chimie, très classique, est basée sur la transestérification par le méthanol, catalysée par la soude. Le « sojate de méthyle » présente une faible tension de vapeur, un point éclair élevé ($> 180^{\circ}\text{C}$), une température d'ébullition élevée ($> 200^{\circ}\text{C}$) et donc un faible contenu de composés organiques volatiles. Diverses formulations de nettoyants industriels ont été proposées, par exemple *Vertec Biosolvent* vend un mélange de « sojate de méthyle » et de lactate d'éthyle. L'état de Californie a qualifié le *Cytosol Shoreline Cleaner* qui contient le « sojate de méthyle » pour le nettoyage des plages ; ce produit est aussi proposé pour la bioremédiation des sols souillés par des couches vieilles de produits pétroliers. D'autres applications telles que : additifs de protection des bois, lubrifiants, huiles de coupes, agents de démoulage pour bétons... ont aussi été préconisées. Enfin, un mélange de 20 %

de « sojate de méthyle » et 80 % de gazole pétrolier est utilisé pour des flottes de bus et de camions.

• Wildes S.G., *Chemical Innovation*, 2001, 31(5), p. 23.

Un « ersatz » de diamant ?

Après sept années de travaux, une équipe de chercheurs de l'université d'Uppsala (laboratoire Aangstroem, Geocentrum, Suède) a réussi à synthétiser un matériau presque aussi dur que le diamant. L'utilisation du diamant est très importante dans l'industrie mais, compte tenu de sa composition (atomes de carbone), il ne résiste pas aux fortes chaleurs en atmosphère normale. Pour le remplacer, les recherches s'orientent traditionnellement vers des matériaux présentant une structure cristalline identique. Les chercheurs d'Uppsala ont choisi une autre voie en partant de composés avec un fort empilement d'atomes. Mais l'oxyde de titane utilisé n'est stable que sous une très forte pression ou lorsque la substance, après une telle contrainte, est maintenue réfrigérée dans de l'azote liquide. C'est ce problème que les chercheurs viennent de contourner en synthétisant un dérivé d'oxyde de titane stable à température ambiante, mais ils n'ont pas encore pu mesurer l'impact de cette manipulation chimique sur la dureté du matériau. Par ailleurs, un autre obstacle est la faible quantité disponible de ces oxydes. L'équipement, mis au point à Uppsala, a été testé à l'ESRF (installation européenne de rayonnement synchrotron) à Grenoble.

• Sciences & Technologies en Suède, 1^{er} juin 2001, n° 157. (info@afsr.sc). Source : *Vetskap* n° 5, UU.

Membranes liquides avec activation photochimique : un exemple de matériau adaptatif

Les membranes liquides offrent un moyen de séparation de divers solutés tels que gaz, hydrocarbures ou ions métalliques, à partir de mélanges complexes.

Un système de séparation par membrane liquide comprend deux compartiments, l'un est le soluté contenant le produit à isoler, l'autre est constitué du solvant récepteur. Ils sont séparés par un liquide non miscible qui constitue la membrane. Celle-ci contient une concentration élevée d'un composé capable de fixer le produit à séparer de manière réversible mais sélective à l'interface. Le produit fixé est transporté à travers la membrane et libéré à l'interface du compartiment récepteur. Les conditions pour un bon fonctionnement du système sont les suivantes : le complexant doit être très soluble dans la membrane et insoluble dans les autres compartiments ; le produit à séparer doit être très peu soluble dans la membrane.

L'efficacité du système est contrôlée par la constante d'équilibre de complexation et par les vitesses de complexation et de décomplexation. Le transport



BRÈVES SCIENTIFIQUES

obéit aux lois de diffusion de Fick. La force motrice de l'opération est le gradient de concentration entre le compartiment à purifier ou à extraire et le compartiment à enrichir. Si le gradient de concentration diminue, le transport diminue et la membrane ne peut plus accumuler de produit dans le compartiment à enrichir. Il a été montré que l'on peut moduler les propriétés de transport en rendant le complexant photosensible et en diminuant ses propriétés complexantes en absence d'une certaine longueur d'onde. Si on irradie à cette longueur d'onde la membrane contenant le complexant au voisinage de l'interface avec le compartiment contenant le produit à séparer, une forte concentration de produit complexé passe dans la membrane et diffuse vers le compartiment récepteur. Cette zone n'étant pas irradiée, le complexant libère le produit qui passe dans le compartiment à enrichir. On voit que le gradient de concentration efficace n'est plus entre les deux compartiments, mais entre la zone irradiée de la membrane enrichie en complexe et le compartiment récepteur. Cela permet une séparation même lorsque la concentration du récepteur est supérieure à celle du mélange à séparer.

Quel type de molécule complexante photosensible peut être efficace dans la membrane ? Un éther couronne est modifié sur un phényle à l'intérieur de la couronne par un groupe azoïque. Non irradié, en position trans, l'azoïque occupe le centre de la couronne dont le pouvoir complexant est de ce fait, très faible. En irradiant à 347 nm, l'azoïque devient cis et libère le centre de la couronne qui peut complexer le sodium par exemple. Le solvant de la membrane est le fluoro-2 toluène.

• Longin T.L., Goyette M.L., Koval C.A., *Chemical Innovation*, 2001, 31(4), p. 23.

Une famille de catalyseurs « super actifs » pour la polymérisation de l'éthylène

Les catalyseurs « FI », découverts en 1998 par les équipes de Mitsui, sont des complexes de métaux de transition du groupe 4 ayant deux ligands phénoxy-imines. Ils permettent la polymérisation de l'éthylène à la pression atmosphérique et à température ambiante.

Les complexes à base de zirconium, associés au méthylaluminosyde (MAO), ont des activités de 2 ordres de grandeur plus élevées que celles des métallocènes correspondants. En utilisant à la place du MAO un perfluoroborate comme co-catalyseur, on conserve une très bonne activité tout en atteignant des masses molaires exceptionnellement élevées, parmi les plus hautes observées avec des catalyseurs en phase homogène.

Un article récent de l'équipe de Mitsui fait le point sur les derniers progrès de cette technique.

• *The Alchemist*, 8/05/2001. Référence : Mitsui S., Fujita T., *Catalysis Today*, 2001, 66(1), p. 61-71.

Contact : shigekazu.matsui@mitsui-chem.co.jp

Production de soie par biotechnologie

Les propriétés mécaniques de la soie en font un matériau attractif pour des applications « techniques ». Le problème limitant est le prix de cette matière naturelle ; aussi, recherche-t-on de nouvelles voies pour des productions de masse.

Par insertion de gènes d'araignée dans des pommes de terre et des plants de tabac, on a pu récemment obtenir des plantes transgéniques qui contiennent jusqu'à 2 % de protéine de la soie dans leur masse totale de protéines. On estime que cette voie pourrait être entre 2 et 10 fois moins coûteuse que la voie déjà explorée à partir de bactéries transgéniques.

• *The Alchemist*, 1/06/2001. Référence : Scheller et al., Production of spider silk proteins in tobacco and potatoes, *Nature Biotechnology*, 2001, 19, p. 573-577.
Contact : Udo Conrad, Institut für Pflanzgenetik und Kulturpflanzen, Gatersleben, Allemagne.

Polymères à mémoire de forme

Sekisui Chemical vient d'annoncer le développement d'une nouvelle méthode pour prolonger la vie des tuyaux d'égouts vieillissants sans avoir recours à une excavation coûteuse. La nouvelle technique consiste à insérer un tuyau de PVC à mémoire de forme dans l'ancien tuyau, à le chauffer pour restaurer sa forme et le souder avec le tuyau existant. On estime que cette méthode apporte un gain d'un tiers sur le coût des méthodes conventionnelles ; elle convient bien à des tuyaux de 150 à 400 mm de diamètre.

• ADIT - *Bulletin Électronique du SST* de l'Ambassade de France au Japon, n° 180, 24/04/2001.
Référence : *Nikkei Industrial Daily*, 19/04/2001.
Contact : anthony.rossignol@diplomatie.gouv.fr

Systèmes rhéosensibles

Les travaux d'une équipe de Grenoble (Unité mixte CEA-Université J. Fourier) ont montré qu'une famille de complexes organométalliques (tétracarboxylates binucléaires de cuivre) peut former des suspensions de fils monomoléculaires enchevêtrés et sécables dans certains hydrocarbures. Les longs fils, de 17 Å de diamètre, ont un cœur organométallique de 4-5 Å. Ces suspensions sont viscoélastiques à des concentrations aussi faibles que 0,5 % ; elles présentent un comportement de liquide (par exemple avec une contrainte de cisaillement sinusoïdale de fréquence 10-4 herz) et de solide mou lorsqu'elles sont cisailées rapidement (à environ 10 herz). Ces caractéristiques rhéologiques sont de plus contrôlables si un co-surfactant spécifique est ajouté au système.

• Contact : Pierre Terech (pterech@cea.fr).



Recherche et développement

Un chimiste français élu à la National Academy of Sciences

Après sa récente élection à l'Académie des sciences, **Jean-Michel Savéant**, directeur de recherches émérite au Laboratoire d'électrochimie moléculaire (UMR 7591, Paris VII-Denis Diderot), a été élu membre étranger de la National Academy of Sciences des États-Unis. Il devient ainsi le deuxième chimiste français à rejoindre cette prestigieuse institution. Au-delà de l'invention du terme *électrochimie moléculaire*, ce sont les travaux de Jean-Michel Savéant qui ont le plus contribué au développement de cette discipline depuis qu'elle existe.

Une ACI « chimie analytique » prévue pour l'an 2002

Roger-Gérard Schwartzenberg a dressé le bilan de ses actions menées depuis le 27 mars 2000, date de son installation au ministère. Il a, entre autre, rappelé la création de près d'une dizaine d'Actions Concertées Initiatives (comme « physico-chimie de la matière complexe » ou « surfaces, interfaces et conception de nouveaux matériaux »). Celles-ci viennent soutenir des équipes de recherche publique afin de faire émerger de nouvelles thématiques jugées prioritaires. Pour l'année 2002, le ministre de la Recherche a annoncé la mise en place de cinq nouvelles ACI, dont « physique des systèmes biologiques » et « chimie analytique ».

Résonance Magnétique Nucléaire et contrôle qualité des matières grasses

La RMN constitue un outil d'analyse et de contrôle rapide et précis de la qualité des produits alimentaires, et son utilisation en industrie alimentaire se développe de plus en plus. L'intérêt majeur de cette technique est qu'elle peut résoudre de nombreux problèmes de contrôle de produits au cours de la production. L'industrie des matières grasses l'utilise pour vérifier la qualité et la conformité de ses produits en complément des méthodes de dosages physico-chimiques au labora-

toire, toujours longues et laborieuses. Douglas Rutledge a étudié l'application de la RMN au dosage des matières grasses. Il a travaillé sur l'analyse des constituants des matières grasses, l'estimation de l'huile dans les graines oléagineuses, ou encore le suivi de l'hydrogénation des huiles...

Les résultats de son étude mettent en valeur la polyvalence et la praticité de cette technique. Les appareils sont peu encombrants et la méthode s'applique aussi bien pour le contrôle de la composition d'un aliment que pour vérifier sa qualité. L'utilisation de la RMN pour l'analyse de matières grasses nécessite de choisir une séquence d'impulsions que l'on va appliquer au produit à traiter. Le nombre de ces séquences d'impulsions étant en théorie illimité, l'application de cette technique nécessite un certain temps pour adapter le traitement par RMN au produit qu'on veut analyser. Cette adaptation est relativement difficile et parfois incertaine. Pour faciliter et simplifier la mise au point des séquences d'impulsions, l'auteur a analysé les signaux à l'aide d'un ensemble de méthodes mathématiques et statistiques adaptées aux données chimiques (méthodes chimiométriques). Elles permettent d'exploiter de façon optimale les signaux recueillis. Grâce à ce travail, la mise en œuvre de la RMN dans le dosage des lipides s'en trouve facilitée.

- CRIAA-Aliment Recherche (criaa@rennes.inra.fr), 30/05/2001, suite à l'intervention de D. Rutledge sur le thème de « RMN-Domaine temps : utilisation en routine », lors de la Journée de la RMN métabolique à Rennes, en octobre 2000.
- Contact : D. N. Rutledge, INA - Laboratoire de chimie analytique, 16, rue Claude Bernard, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 08 16 45. Fax : 01 44 08 16 53.
E-mail : rutledge@inapg.inra.fr

Enseignement

Les besoins en compétence dans les métiers de la chimie

Le 30 mai dernier, l'UIC a organisé une « Journée Écoles-Entreprises » à l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Cette journée a donné lieu à une réflexion sur « les besoins en compétences dans les métiers de la chimie, biochimie et biologie ». Tous les chimistes intervenants se situaient à la frontière de l'enseignement et du milieu professionnel.

Cette manifestation faisait suite à un premier colloque organisé fin 2000, au cours duquel les participants avaient débattu pour améliorer l'insertion des chimistes de tous niveaux dans le monde professionnel. Pour rendre efficaces ces réflexions, trois groupes avaient été créés : le groupe Opérateurs, le groupe Techniciens et le groupe Ingénieurs et cadres. Le 30 mai, le responsable de chacun de ces groupes s'est exprimé sur les travaux entrepris.

Pour le groupe Opérateurs, M. Douillet a procédé à un rapide diagnostic de la situation actuelle des élèves issus des lycées professionnels. Il en résulte qu'il existe une pénurie d'opérateurs, confirmée à la fois par l'ANPE et par les entreprises. Cependant, les flux d'entrées dans l'enseignement professionnel ont tendance à se tarir. Quelques pistes d'actions ont alors été proposées. La première consiste à valoriser ces métiers en proposant dès le collège des mini-stages de découverte, en faisant participer les élèves à des salons ou en créant des sites Internet susceptibles d'intéresser un grand nombre d'étudiants. La réforme des CAP et des BEP, ainsi que l'assouplissement de la contrainte des 18 ans, ont aussi été envisagés mais concernent en premier lieu le ministère de l'Éducation nationale. Un cursus de formation rapide d'opérateurs a même été initié, mais le manque de volonté de la plupart des candidats sélectionnés pourrait mettre un terme à cette initiative. A suivre donc...

Pour les techniciens, M. Brunie a pris la parole et a souhaité que les filières préparent mieux leurs diplômés à la professionnalisation et leur donnent plus de visibilité sur les carrières possibles. Ainsi, pour la formation initiale, les entreprises sont conscientes que les compétences acquises à l'école sont suffisantes mais demandent à ce qu'un effort soit fait pour améliorer le savoir-faire et le savoir-être. Cela passe par des parrainages industriels, l'apprentissage par alternance, une réforme des TP (incluant, fait nouveau, leur évaluation avec une note éliminatoire pour les valoriser)... En ce qui concerne la formation continue, au sein de l'entreprise donc, il va de soit que les deux parties, le technicien et son patron, doivent y trouver leur compte. La création d'un « référentiel » (uniformisation et harmonisation pour la reconnaissance des diplômes) pour la validation des formations pourrait œuvrer en ce sens.



INFORMATIONS GÉNÉRALES

Enfin, l'enseignement à distance pourrait être stimulé par le multimédia (Internet, visioconférences) en plus des cursus actuels (CNAM). Cet outil permettrait d'attirer des personnes géographiquement défavorisées, mais ne devrait en aucun cas se substituer à l'expérimentation.

Globalement, les responsables des deux premiers groupes recommandent le développement à outrance de l'apprentissage puisqu'il permet de mettre un pied dans l'univers professionnel tout en en gardant un dans celui de l'école.

Concernant le troisième groupe, celui des cadres, M. Strini a rapidement laissé la parole à M. Ballet, directeur des centres de recherches Aventis Pharma France. Son intervention fut particulièrement utile dans la mesure où il a souligné les cruelles carences relationnelles existant entre les universitaires et les industriels. Autant les écoles classiques d'ingénieurs ne souffrent pas de ce problème, autant cela semble dramatique pour les thésards et les DEA. Ce manque pourrait être comblé par des échanges de personnes et d'idées entre ces deux mondes, ce qui gommerait les a priori et les appréhensions. De même, un partenariat étroit entre les pouvoirs publics, les enseignants et les industriels, permettrait de faire face à l'évolution de la science et de la technologie. Suite à ces exposés, des débats ont « opposé » l'assistance aux intervenants, et les participants entre eux. En effet, les personnes présentes possédaient des expériences nombreuses et variées, et étudiants, chercheurs, professeurs de lycées, industriels ont pu échanger leurs points de vue dans la bonne humeur. Après un moment de décompression, la remise des prix des Olympiades de la chimie aux lauréats franciliens a clôturé les débats et a permis à la chimie de sortir grandie et résolument tournée vers l'avenir après une instructive après-midi.

Colin Droniou

**Hygiène, sécurité,
environnement**

Principe de précaution, attention

En 1992, la déclaration de Rio définit pour la première fois le principe de

précaution : en cas de risque de dommages graves ou irréversibles, l'absence de certitude scientifique absolue ne doit pas servir de prétexte pour remettre à plus tard l'adoption de mesures effectives visant à prévenir la dégradation de l'environnement. « *Le principe de précaution s'impose dans toutes les situations susceptibles d'avoir des conséquences importantes. En revanche, la perception du risque est parfois démesurée en raison de la psychose généralisée et de l'utilisation un peu hâtive par les politiciens du principe de précaution* », Robert Klapish, président de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences (AFAS). Ce principe de précaution, d'abord défini pour l'environnement, s'est depuis transformé en terme médiatique, au cœur des débats sur la vache folle et les OGM (organismes génétiquement modifiés).

C'est à l'initiative du MURS (Mouvement Universel de la Responsabilité Scientifique), de l'AFAS, de la Cité des sciences et du Palais de la découverte qu'une « rencontre-débat » a été organisée avec le soutien du Conseil régional d'Ile-de-France le 3 mars 2001. A cette occasion, sept lycées de la région parisienne ont été amenés à réfléchir sur le principe de précaution et les OGM, thème majeur de cette journée animée par Marie-Jeanne Husset, directrice de la rédaction de *60 millions de consommateurs*.

Après avoir laissé la parole aux experts, les lycéens ont présenté le fruit de leurs réflexions et ont ouvert un débat en présence de Corinne Lepage, ancien ministre de l'environnement.

Guy Paillot, président du conseil général de l'Institut National Agronomique de Paris-Grignon, a évoqué l'émotion provoquée par le débat et ses conséquences. Il a replacé l'affaire du sang contaminé en toile de fond des décisions politiques en matière de principe de précaution. Il a critiqué le « battage » médiatique autour de la traçabilité des animaux, ainsi que « l'extraordinaire » interdiction de viande rouge dans les cantines scolaires. Dans le cas de la vache folle, la politique de précaution implique deux attitudes distinctes : d'une part, celle d'abattre un troupeau si on détecte un bovin fou et d'autre part, celle de ne pas mettre sur le marché de la consommation des produits présentant un risque. Pierre-Henri Gouyon, pro-

fesseur à l'université Paris-Sud Orsay est intervenu, quant à lui, sur la réglementation européenne en vigueur sur les OGM. Il prône l'écriture d'un moratoire sur les plantes transgéniques et réclame des moyens pour l'expertise de la recherche. L'écologie en particulier, devra faire beaucoup de progrès pour connaître les agro-éco-systèmes et maîtriser les applications possibles et intéressantes des OGM végétaux. Jean-François Molle, directeur de la sécurité alimentaire et environnement pour le groupe Danone, a rappelé le rôle majeur de la communication dans la gestion des crises actuelles. Il distingue deux catégories de risques : les risques réels (comme par exemple la présence de salmonelles dans les aliments), et les risques perçus comme les OGM ou l'épidémie d'ESB (encéphalopathie spongiforme bovine) qui sont plus difficiles à contrôler parce que médiatiques, symboliques et pour lesquels la science n'a pas toutes les données.

Cela dit, tous s'accordent sur le fait que d'autres problèmes de santé publique pourraient être jugés plus inquiétants et notamment la résistance aux antibiotiques.

Ce qui est certain, c'est la nécessité d'une bonne information du public. Certaines données simples sont trop souvent méconnues. Par exemple, ce sont essentiellement les vaches laitières qui ont besoin de suppléments protéiques (donc, susceptibles d'avoir consommé des farines animales). Les races bovines, élevées pour la viande, sont donc plus sûres que les vaches de réforme.

Les jeunes lycéens ont conclu le débat par une interrogation récurrente sur l'attitude des pays développés face au tiers-monde : faut-il utiliser le tiers-monde comme terrain d'expérimentation de la transgénie végétale sous prétexte de nourrir des populations affamées ?

Finalement, face à des crises qui ont des origines bien différentes (vache folle, OGM, fièvre aphteuse), mais qui ont en commun une politique de précaution, on peut adopter différentes positions. On peut tout arrêter mais c'est illusoire car l'évolution est irréversible. On peut aussi avoir une attitude classique (qui est celle des États-Unis) : attendre que le progrès technologique trouve les solutions.

Elsa Champion



Mise au point sur les peintures au plomb

Dès 1926, l'utilisation de peintures aux sels de plomb est interdite mais sa commercialisation continue. Après la seconde guerre mondiale, malgré l'obligation d'étiquetage des produits, on a poursuivi l'emploi de ces pigments, et ce jusque dans les années 50. A cette époque, on n'imaginait pas la dangerosité des sels de plomb dans les peintures.

Le 7 juin dernier, l'AFCMA (Association Française pour le Contrôle et la Maîtrise de l'amiante et des autres polluants du bâtiment) a organisé une journée thématique afin de présenter l'état des connaissances et des problèmes liés à la présence de plomb dans les peintures, tant sur le plan légal que médico-social.

Coupable : la césure (ou carbonate de plomb). Ce colorant blanc, qui présente des avantages de blanc parfait, de résistance ou d'imperméabilité pour peintures et enduits, a des effets nocifs sur l'organisme et en particulier chez les enfants. Le plomb est un métal lourd, présent partout dans notre environnement (pollution industrielle, alkyls de plomb dans l'essence, eau contaminée, etc) et nous en sommes tous imprégnés. Chez les enfants, le plomb diffuse dans le sang très facilement et c'est pourquoi ils sont les premières victimes d'intoxication. Lorsque la plombémie (concentration de plomb dans le sang) dépasse 100 µg/L, on considère qu'il y a intoxication, à l'origine du saturnisme. Cette maladie chronique, surtout infantile, provoque des troubles neurologiques, psychomoteurs, comportementaux. D'autres fonctions physiologiques peuvent être la cible du plomb (et provoquer anémie ou hypertension). Sous sa forme aiguë, le saturnisme peut provoquer le décès. Au-delà de 450 µg/L, la thérapie devient donc impérative et l'on utilise un traitement chélateur : EDTA, DTPA ou pénicillamine, afin de diminuer la plombémie. Aux États-Unis, un nouvel appareil, type scanner, permet de mesurer directement la quantité de plomb présente dans l'os.

Il est facile pour les enfants à l'âge de la « main à la bouche » d'ingérer du plomb, d'en inhaler des poussières, et ainsi de s'intoxiquer. Il faut par conséquent veiller à l'état des habitats anciens, non réhabili-

tés, susceptibles d'être recouverts de peintures contenant de la céruse. Depuis 1998-1999, les mesures d'urgence contre le saturnisme ont été renforcées. Que ce soit lors de la déclaration d'un cas de saturnisme, ou bien lors de la vente d'un immeuble construit avant 1948 (et situé dans une zone à risque), un état des risques d'accessibilité au plomb doit être établi. Un tel diagnostic du bâtiment débute par une visite des locaux. Des professionnels habilités effectuent une mesure de la quantité de plomb dans chaque surface inspectée. Ils utilisent un appareil à fluorescence X qui présente l'avantage de donner un résultat immédiat, fait une analyse sans dégradation et assure la protection des opérateurs. Lorsque cette mesure est impossible, il faut prélever des échantillons et en faire l'analyse chimique par dissolution puis dosage du plomb. Enfin, si la quantité dépasse le seuil réglementaire de 1 mg/cm² de plomb, on constate les zones dégradées (type cloques, écailles, pulvérulences) qui sont directement responsables de l'exposition au plomb. En Ile-de-France, ce sont 7 500 cas positifs qui ont été déclarés. En 1999, l'INSERM évaluait à 85 500 le nombre d'enfants de 0 à 6 ans ayant une plombémie supérieure à 100 µg/L. La prévention est indispensable ; de même que l'information. Par exemple, de nombreuses femmes qui ont été exposées sont susceptibles d'intoxiquer leur fœtus. Il faudrait, par ailleurs, améliorer les systèmes de détection et les méthodes de dépistage. Une enquête de la Société Française de Pédiatrie, rendue publique le 18 mai 2001, a insisté sur « la faiblesse de l'engagement des pouvoirs publics engagés dans la lutte contre le saturnisme », notamment dans l'action des départements à déterminer des zones à risque.

• AFCMA C/o CICF,
6-12, rue Raffet, 75016 Paris.
<http://www.afcma.com>

Elsa Champion

Divers

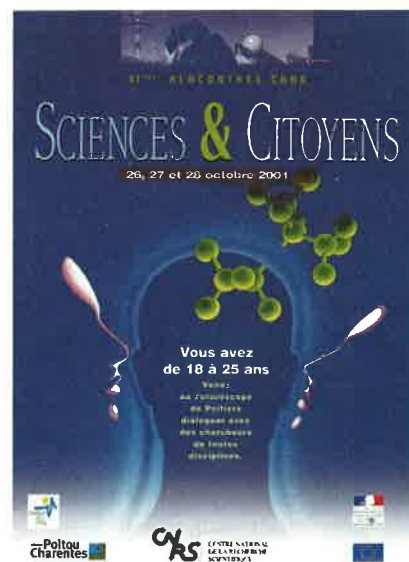
Sciences & Citoyens

Jeune ou chercheur, chacun apporte ici sa richesse : un savoir, une curiosité, une expérience. C'est comme un bagage que l'on propose en partage pour réfléchir et construire ensemble la société de demain.

Les 26, 27 et 28 octobre 2001, le CNRS organise les XI^e Rencontres CNRS « Sciences & Citoyens » au Futuroscope de Poitiers. Vous avez de 18 à 25 ans, venez dialoguer avec une centaine de chercheurs de toutes disciplines ! Rendez-vous annuel de réflexion, d'échange d'idées pour le futur, ces Rencontres soulignent l'ancrage du CNRS dans la société et sa volonté d'apporter un savoir neuf et des idées originales susceptibles d'aider les jeunes préoccupés par leur avenir et le devenir de la planète. Des débats seront engagés en toute liberté sur des sujets touchant aux grands problèmes de notre temps. Dans cet esprit, le comité scientifique a choisi dix thèmes de discussion illustrant les liens entre science et société : clonage et bioéthique ; mondialisation ; science et cuisine ; jusqu'où peut aller l'informatique ? ; science et religion ; amour ; le génome, et après ? ; l'eau pour la vie ; drogue : les passions dangereuses ; les scientifiques face à la responsabilité.

• Les frais d'inscription pour vivre ces rencontres sont de 350 FF (repas, hébergement, spectacle et animations inclus). Les frais de voyage sont à votre charge. Inscription dans la limite des places disponibles (450).

• CNRS-DIST, Rencontres Sciences & Citoyens, 3, rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16.
Contacts :
Jean-Louis Buscaylet. Tél. : 01 44 96 46 34.
Martine Roche. Tél. : 01 44 96 46 31.
<http://www.cnrs.fr> (Sciences pour tous).





Livres

Il était minuit cinq à Bhopal

Dominique Lapiere, Javier Moro

442 pages, 139 FF (21,19 €)

R. Laffont, Collection Récit, Paris, 2001



Sous un titre qui en rappelle un autre, paraît le récit de ce que l'on a appelé la plus grande catastrophe industrielle de tous les temps. Dans la nuit du 2 au 3 décembre 1984, l'explosion initiale d'une cuve de

stockage en acier contenant plusieurs dizaines de tonnes d'isocyanate de méthyle à laquelle s'ajoutèrent des émanations de phosgène, de monométhylamine et d'acide cyanhydrique, entraîna la mort d'environ 8 000 personnes en quelques jours. De 16 000 à 35 000 personnes, selon les sources d'information, seraient mortes des suites de blessures et des intoxications dues aux contacts avec les vapeurs mortelles ; plus de 500 000 personnes furent affectées plus ou moins gravement par cette catastrophe selon le Conseil Indien de la Recherche Médicale. L'usine créée à Bhopal par la société Union Carbide fabriquait un insecticide, le Sevin, particulièrement bien adapté à la lutte contre des insectes parasites proliférant en Inde.

C'est cette histoire que rapportent Dominique Lapiere et Javier Moro dans un livre qui alterne des chapitres contant la vie misérable du « petit-peuple » de la capitale de l'État du Madhya Pradesh et ceux décrivant la genèse de la fabrication du Sevin et de la construction de l'usine productrice à 1 km de la ville, l'attitude des responsables du projet, les conditions réunies pour l'explosion et les conséquences de celle-ci sur la vie des habitants de Bhopal.

On peut discuter de l'utilité de certains aspects romanesques du récit, mais on ne peut pas ne pas être frappé par l'exposé très convaincant des raisons qui amenèrent cette catastrophe parmi lesquelles une arrogance industrielle, des manque-

ments aux règles de sécurité liées à des considérations financières, la pauvreté, le fatalisme, une différence de culture industrielle entre l'Inde et les États-Unis, et qui ont toutes joué un rôle.

Cette décennie n'en avait pas terminé avec les catastrophes industrielles. Dans la nuit du 25 au 26 avril 1986, soit moins de dix-huit mois après les événements de Bhopal, survenait l'accident de l'usine nucléaire de Tchernobyl dans ce qui était à l'époque l'Ukraine. Est-ce que le décompte des victimes a un sens ? Il y eut 30 morts lors de l'accident, 2 500 décès depuis l'accident en 1999 selon l'Institut Ukrainien de Radiologie, jusqu'à 15 000 aujourd'hui selon d'autres sources. Comme pour Bhopal, les chiffres fluctuent au gré des convictions.

La catastrophe de Tchernobyl a été considérée avec raison comme un événement prémonitoire des accidents du futur et une mobilisation scientifique, médiatique et financière internationale est intervenue pour en mesurer et en limiter les conséquences. Celle de Bhopal n'a pas eu, si on ose l'écrire, cette chance. C'était juste la conséquence d'une réaction chimique classique. Interrogeons les personnels de nos laboratoires de chimie, en particulier étudiants et jeunes enseignants. Bhopal est au mieux un mot dans une chanson de Renaud, alors que Tchernobyl est dans toutes les mémoires. C'est dommage. Bhopal est un accident industriel majeur de notre temps, qu'enseignants et étudiants pour ce qui nous concerne, auraient avantage à étudier. Le livre de Lapiere et Moro est un bon point de départ.

En exergue de l'ouvrage, une citation d'Albert Einstein : « *L'homme et sa sécurité doivent constituer la première préoccupation de toute aventure technologique. N'oubliez jamais cela quand vous vous plongez dans vos croquis et vos équations* ». Que dire contre ?

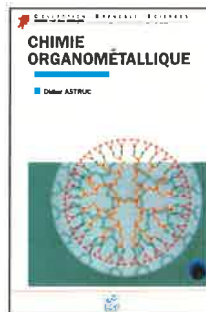
N.B. : Des sites Web « Bhopal » (qui ne sont pas cités dans le livre) présentent les points de vue des associations de victimes, des autorités indiennes et d'Union Carbide sur les événements. Il y aurait beaucoup à dire sur l'intoxication par la manipulation des chiffres...

Chimie organométallique

Didier Astruc

552 pages, 290 FF (44,20 €)

EDP Sciences, Col. Grenoble-Sciences, 2000



L'ouvrage de Didier Astruc s'adresse aux étudiants de second cycle de chimie, de chimie physique des universités, mais également à ceux des écoles d'ingénieurs. Son

contenu le destine aussi aux étudiants de troisième cycle, aux agrégatifs et aux professeurs d'université. C'est un ouvrage de base complet qui comporte tous les aspects de la chimie organométallique moderne : structuraux, orbitales, de réactivité, catalytiques, biologiques, les applications en synthèse organique, les grands procédés industriels. Bref, une vision globale de la chimie moléculaire moderne des métaux des groupes principaux, des métaux de transition, des lanthanides et actinides. Des résumés de chapitres, des exercices corrigés.

Didier Astruc nous décrit avec simplicité, rigueur, sobriété, une chimie organométallique moderne pour les élèves, mais aussi pour les professeurs !

On y trouve tout ce que l'on cherche à savoir, du plus simple au plus élaboré, du conceptuel à l'appliqué, sans que cela paraisse encyclopédique. Même l'aspect théorique est attrayant ! Le résultat d'une vision synthétique parfaite d'une discipline en pleine évolution : *La chimie moléculaire organométallique moderne est devenue une science pivot à la frontière de la synthèse organique, de la science des matériaux, des sciences du vivant, mais surtout de la catalyse.*

Un must dans les bibliothèques, les laboratoires de recherche et d'enseignement, et surtout sur la table de chevet de tous ceux qui désirent connaître un des aspects les plus importants de la chimie moléculaire moderne. Je ne suis pas sûr que les pays anglo-saxons possèdent actuellement l'équivalent d'un tel ouvrage !

Claude Treiner

Jean-Marie Basset



Revue

La Revue pour l'histoire du CNRS, n° 4

Dossier : L'environnement

96 pages, 100 FF (15,24 €)

CNRS Éditions, mai 2001



Créé pour les 60 ans du grand organisme de recherche scientifique, le Comité pour l'histoire du CNRS se consacre à la connaissance du passé, analysant les archives et stimulant les recherches

sur l'histoire du CNRS. Pour prendre la suite des « Cahiers pour l'histoire du CNRS », le Comité, présidé par André Kaspi, a décidé de publier une revue semestrielle dont le numéro 4 vient de paraître. Dédié à l'environnement, ce numéro retrace l'évolution de cette science depuis la création du programme

PIREN (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'ENvironnement) en 1978 jusqu'aux programmes Environnement et ENS (Environnement, Vie et Sociétés) des années 1990-1998. La Revue rappelle la pluridisciplinarité du thème et la difficulté de faire travailler ensemble les différentes sciences en matière d'environnement.

Elsa Champion

A signaler

• **Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium**
OECD/NEA, Organisation for Economic Cooperation and Development
835 p., 224,62 €
Elsevier, mai 2001

• **Pharmaceutical substances**
A. Kleemann, J. Engel
CD-Rom 2001, 4th edition
1 498 DM
Thieme, 2001

• **Chirality in liquid crystals**
Partially ordered systems
C. Bahr, H. Kitzerow
430 p., 976 FF (148,79 €)
Springer, 2000

• Reactive extraction

Heat and mass transfer
H.-J. Bart
209 p., 486 FF (74,09 €)
Springer, 2001

• **Quality in chemical measurements**
Training concepts and teaching materials
B. Neidhart, W. Wegscheider
177 p., avec CD-Rom, 370 FF (56,41 €)
Springer, 2001

• **Biopolyesters**
Advances in biochemical engineering/Biotechnology, vol. 71
W. Babel, A. Steinbüchel
350 p., 1 466 FF (223,49 €)
Springer, 2001

• **Un journal électronique européen : e-Polymers**
e-Polymers va naître sous les auspices de l'EPF. Le premier numéro paraîtra à l'occasion du Congrès Europolymers qui se tiendra à Eindhoven du 15 au 20 juillet 2001.

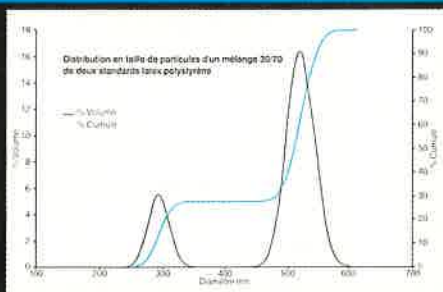
• Renseignements : www.e-polymers.org
www.europolymer.org/epol/magazine.htm

PL-PSDA NOUVEL ANALYSEUR DE TAILLE DE PARTICULES

Si vous avez besoin de mesurer la taille de vos particules, ne faites pas les choses à moitié !

Avec le nouvel analyseur Polymer Laboratories, vous obtiendrez

- grande précision et justesse
- facilité d'emploi
- durée d'analyse réduite
- gamme de travail 10-3000nm pour les distributions complexes.



Vous désirez en savoir plus ?
Appelez-nous ou visitez notre site web:
www.polymerlabs.fr



Polymer Laboratories

Polymer Laboratories SARL
Centre Silic Marseille Sud, Impasse du Paradou
Bâtiment A4, 13009 Marseille
Tel: 04 91 17 64 00 Fax: 04 91 17 64 01
Email : Support@polymerlabs.fr

Index des annonceurs

Chemspeed p. 69
Congrès GP2001 encart
EDP Sciences II^e de couv.

Polymer p. 57
SEDAC III^e de couv.
Sigma Aldrich IV^e de couv.



Tempêtes sur l'avenir : le réchauffement climatique

Colloque du Groupe de Prospective du Sénat*

Paris, 21 février 2001

Claude Mordini**, attaché parlementaire

Il est particulièrement opportun et utile de souligner à cette occasion le rôle que les politiques, et tout spécialement les législateurs, doivent jouer dans l'appréhension des grandes questions qui se posent à la société et pour lesquelles des solutions devront inévitablement être trouvées.

Par la constitution du Groupe de Prospective, comportant environ 40 sénateurs, le Sénat a décidé d'affronter les grands problèmes, désormais devenus planétaires, en organisant quatre fois par an des rencontres internationales, entre spécialistes de la prospective, de l'économie et les politiques.

Il est clair que le domaine « sciences et technologies » est omniprésent dans les sujets traités, parfois sous-jacent, le plus souvent émergeant explicitement. Bien entendu, plusieurs grands organismes français se consacrent entièrement à la prospective et les ministères la prennent en compte.

Pour le Sénat, il s'agit de redonner au politique sa place d'intermédiaire entre les aspirations des citoyens et les mouvements mondiaux ou globaux qu'il faut affronter. Mais comme le souligne le sénateur René Trégouet, il n'y a pas encore de vision lucide de l'avenir lointain ; en outre, les méthodes de travail des politiques des grands pays développés sont mauvaises, la conférence de la Haye en est l'illustration.

Dans son excellente allocution d'ouverture du col-

loque, le ministre Roger-Gérard Schwartzberg n'a pu que constater que la science est absente du débat public et que les scientifiques sont souvent dans des positions inconfortables.

Il est impératif de développer une science citoyenne. La démocratie scientifique doit également exister ; elle est actuellement occultée.

L'effet de serre : quand la prospective dépasse la fiction

Gérard Mégie, président du CNRS, présente un historique de l'effet de serre naturel depuis la création de la Terre, il y a 4,5 milliards d'années.

On a pu reconstituer les variations de concentration volumique du CO_2 dans l'atmosphère et de la température, depuis -160 000 (figure 1). Depuis le début de l'ère industrielle, vers 1750, l'énergie moyenne reçue sur Terre a augmenté de 2,7 watts/m², ce qui est faible, mais tout de même critique, et contribue à un effet de serre additionnel à celui de l'effet naturel ; c'est ainsi que la concentration de CO_2 a augmenté de 30 % en 250 ans (360 ppm aujourd'hui).

Cet effet additionnel est dû pour 70 % au CO_2 , et pour le reste à d'autres gaz : CH_4 , N_2O , HFC, PFC, SF_6 ... dont le pouvoir de réchauffement est bien plus important que celui du CO_2 (24 000 fois plus pour N_2O).

L'atmosphère est aujourd'hui en état de déséquilibre dû aux activités humaines ; 7 milliards de tonnes en équivalent carbone sont rejetées chaque année, et seulement 2 milliards de tonnes sont absorbées par la végétation et par la mer.

Les indicateurs mesurés au XX^e siècle donnent des tendances claires :

- la température a augmenté de $0,6 \text{ °C} \pm 0,2 \text{ °C}$, ce qui est considérable,
 - le niveau des mers a augmenté de 10 à 20 cm,
 - les glaces polaires de l'Hémisphère Nord ont diminué de 10 %,
 - la fréquence et l'intensité de El Niño augmentent.
- Toutes ces variations, qui vont dans le même sens, ne peuvent pas être dues à des causes purement naturelles.

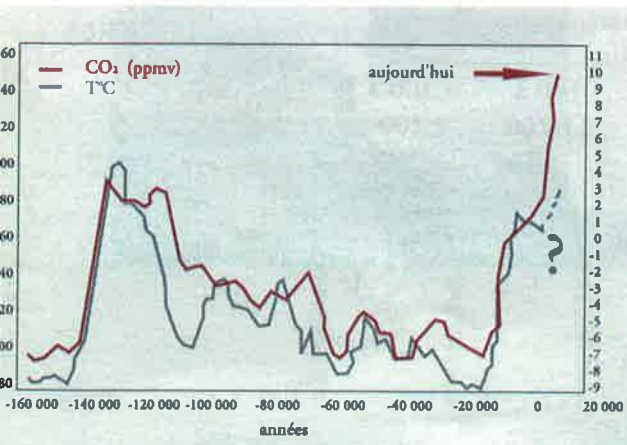


Figure 1 - Évolution du CO_2 au cours des âges et variations de température (source : Lorius, CNRS, 1990) DR.

* Groupe de Prospective du Sénat, 15, rue de Vaugirard, 75006 Paris. <http://www.senat.fr>

** E-mail : sfc@sfc.fr



Pour devenir fiable, la prospective doit s'appuyer sur des modèles climatiques.

H. Le Trent a pu créer une « planète numérique » incluant les alizés, le Gulf Stream, la conservation de l'énergie... Mais l'estimation de la concentration de CO₂ en 2100, entre 500 ppm et 1 000 ppm, montre l'exigence de tels modèles.

Malheureusement, tout n'est pas prédictible, et lorsqu'on le peut, les prévisions ne sont que statistiques ; en effet, l'atmosphère et l'océan sont deux films très minces à l'échelle planétaire, sur lesquels s'effectue le maillage du modèle (de 100 km à 15 km). Il y a donc beaucoup de modèles possibles dont les résultats présentent tous la même tendance mais des valeurs différentes, liées à l'incertitude du scénario climatique et à celle propre au modèle. C'est ainsi qu'au XXI^e siècle, la température moyenne augmentera de 1 °C à 5 °C, mais avec des hétérogénéités (les zones polaires et continentales augmenteront ; la zone atlantique diminuera), et le niveau de la mer s'élèvera de 20 cm à 100 cm.

Malgré tout, on peut estimer que d'ici 2050, des processus peuvent être réversibles (stabilisation et amorces d'une diminution des effets). Au-delà, les changements seront irréversibles avec une fonte massive des glaces.

Nouveaux risques climatiques, outils de mesure, stratégies assurancielles

Le Dr M. Parry, responsable du programme européen ACACIA, reprend en les confirmant les données déjà présentées.

Les impacts en Europe les plus importants seront observés au Sud et à l'Est du continent, alors que le Centre et le Nord-Ouest seront moins touchés. La température moyenne devrait augmenter de 0,1 °C à 0,4 °C par décennie ; c'est ainsi qu'il n'y aura plus d'hiver froid vers 2080, et les chaleurs estivales auront augmenté de 10 % en 2020 et de 80 % en 2080, rendant les régions nord méditerranéennes difficilement vivables, et encore plus sensibles aux risques d'incendie, donc de désertification. Dans le même temps, la forêt se développera au détriment de la toundra. Enfin, 50 à 90 % des glaciers alpins auront disparu d'ici à la fin du siècle, entraînant la disparition des espèces de haute montagne. Pour compléter ce panorama inquiétant, de nouveaux et gros problèmes d'assurances surgiront.

D. Coriolle estime que la surveillance du climat dans les 20 prochaines années est d'une importance vitale. Ceci exige la mise en place d'organisations régionales de mesures, mais la difficulté majeure est que les événements extrêmes sont par définition rares.

Mais il est un acteur, moins visible par l'homme, c'est l'océan. En réalité, le système océanique n'est pas équilibré et sa surface visible est mouvementée ; il est caractérisé par une masse énorme, une grande inertie, un gradient vertical des propriétés, qui entraînent des modifications des circulations. Mme Delecluse montre combien l'océan est sensible. L'augmentation du niveau sera certaine mais très variable ; elle sera même négative dans certaines régions ! Ce sera une conséquence de l'extension de El Niño à au moins 50 % de la planète, ce qui entraîne déjà une oscillation du Pacifique de 60 cm. Le facteur le plus important est donc la variabilité, et pas seulement la mesure globale.

La tâche est énorme, car il va falloir davantage d'expérimentations avec mesures *in situ* et mesures spatiales pour affiner les modèles numériques. J.-C. André, directeur du CERFACS (Centre Européen de Recherche en Calcul Scientifique) confirme que la connaissance de l'océan est cruciale dans l'établissement des modèles numériques.

G. Brachet donne une vision moins pessimiste, car l'on dispose de beaucoup d'atouts scientifiques et technologiques, mais il manque toujours une stratégie européenne en la matière.

Si les conséquences physiques du changement climatique commencent à être connues et estimées, ce n'est pas encore le cas pour les assurances. A la question : « quelles stratégies assurancielles en fonction du climat ? », il n'existe pas encore de réponse, mais plutôt des exigences comme l'exprime un dirigeant de Groupama :

- . 1^{ère} exigence :
 - indemnisation complète et rapide (généralisation de la loi de décembre 2000 pour les tempêtes),
- . 2^e exigence :
 - prévention efficace
 - . collective : actuellement très insuffisante voire nulle, car la plupart des 2 000 communes à risque n'ont aucun plan de prévention,
 - . individuelle : développement d'un corpus de normes par les assureurs.
- . 3^e exigence :
 - adaptation des garanties pour ne pas entraîner de trop fortes primes, et modification des procédures de réassurance.

Enfin, recherche des responsabilités (publiques en particulier).

Effets sur la faune, la flore, l'agriculture

Des travaux sont déjà engagés par l'INRA dans quatre directions :



MANIFESTATIONS

- sur la pluviométrie : comment gérer le déficit ou le stress hydrique ?
- sur les cultures perennes : comment les adapter aux variations climatiques ?
- sur les facteurs auxiliaires, tels que l'augmentation des attaques parasitaires ;
- sur l'épidémiologie animale en fonction de la température.

L'objectif est la prise en compte de ces facteurs dans les politiques publiques.

En outre, le capital des « savoir-faire » et des « terroirs » risque d'être complètement bousculé.

L'Office National des Forêts a pu évaluer les conséquences de l'augmentation de la température : le stress hydrique est en réalité plus important que l'effet direct de la température. Il sera accompagné d'une augmentation de la productivité de plusieurs m³/ha/an.

La grande faune sera peu sensible alors que l'impact sera très important sur la petite faune (insectes...), avec augmentation des risques d'attaque car les hivers plus doux ne rempliront plus leur rôle de régulateur.

Dans les milieux marins, plusieurs signes « avant-coureurs » sont déjà visibles : poissons de Mauritanie à Arcachon et poissons de la Mer Rouge en Méditerranée.

Comment l'économie pourra-t-elle intégrer et gérer ces situations ? Les « spécialistes » de l'économie n'ont pas de réponses originales, hormis de créer des écotaxes et de diminuer les charges sociales en compensation !

Comment lutter et faire face ?

Pour M. Colombani (administrateur général du CEA), la réponse est claire : pour les décennies futures, seul le nucléaire permettra de ne pas augmenter les émissions de CO₂ (actuellement, il permet une « économie » de rejet de 312 M tonnes/an). Mais le nucléaire exige de résoudre deux problèmes : celui du traitement des déchets à longue vie et celui de l'influence des faibles doses de rayonnement.

- Le nucléaire ne doit pas être la seule source d'énergie.

- L'hydrogène peut-il être un vecteur énergétique d'avenir ? Oui, mais pas pour les transports ; mais comment le produire sans contribuer à l'effet de serre, comment le stocker et comment le transporter ?

- La production biologique paraît séduisante grâce aux enzymes.

- A beaucoup plus long terme, la fusion par confinement magnétique est sérieusement envisagée.

Mais les moyens de lutte ne sont pas seulement de nature scientifique et technique, mais également

politique. En effet, la situation peut être résumée ainsi : l'état actuel est dû aux pays développés ; l'état futur sera dû aux pays en développement.

Les constantes de temps des phénomènes en jeu vont de quelques décennies à quelques siècles ; c'est pour cela que les actions politiques doivent concerner l'implication des pays en développement et les accords de transfert de technologies.

En théorie, cela devrait être possible puisqu'il existe un groupe de pays, « groupe des 77 » (fondé en 1964), devenu le « groupe des 100 » (présidé par l'Iran), qui devrait être l'interlocuteur naturel des pays développés parmi lesquels on compte :

- 43 petits pays insulaires, très vulnérables à la montée des océans,

- 48 pays les plus pauvres, vulnérables à tous les paramètres,

- 11 pays de l'OPEP dont la survie dépend des recettes pétrolières.

S'il y a consensus sur les mesures à prendre, il y a divergence sur les moyens et sur les coûts.

Du côté des pays développés, s'il y a également consensus sur les objectifs, il y a divergence sur les moyens, la composition des organismes de décision et sur les projets éligibles tels que :

- développer le nucléaire,

- échange des permis d'émission (Kyoto) ; mais comment empêcher un pays d'appliquer les règles après avoir vendu des permis ?

- puits d'absorption tels que les forêts, mais attention à l'effet « corps noir ».

Dans ce débat, la Commission européenne (F. Thurmes) propose de développer cinq thèmes qui sont de bonnes intentions, mais dont la portée réelle reste à prouver :

- « on est tous sur le même bateau » : la nouvelle donne Nord/Sud implique une forte interaction ;

- la participation des pays en développement à la lutte devra être coresponsable avec celle des pays développés, mais différenciée ;

- transfert des technologies propres ;

- bonne gouvernance environnementale pour appliquer le protocole de Kyoto, avec sanctions coercitives ;

- avoir des politiques intérieures dans les états développés.

O. Godard donne un schéma technico-économique concret :

- il faut prendre en compte les contraintes quantitatives, ce qui nécessitera un rationnement ;

- les permis d'émission négociables sont bien préférables aux quotas, à conditions qu'il y ait des sanctions ;

- ces permis sont applicables à l'échelle nationale ; c'est le cas aux États-Unis qui ont réglé comme cela le problème du soufre. En Europe, on peut les utiliser pour les transports en créant une « carte



carbone », analogue à une carte bleue qui serait débitée pour chaque achat d'énergie ;
- pour tenir les objectifs de Kyoto, on peut utiliser des moyens fiscaux (10 F le litre d'essence...).

Le rôle des entreprises

Les entreprises, sources d'innovation pour la réduction des émissions des gaz à effet de serre ? Tel est le défi majeur et planétaire pour les entreprises.

Shell émet actuellement pour 1 milliard de \$ par an de CO₂ estimé à 10 \$/t. Le marché anglais du CO₂ sera lancé cette année, alors que les États-Unis ne l'ouvriront qu'en 2002 ou 2003, avec les mêmes règles que pour SO₂.

Le marché européen (hors Royaume-Uni) n'ouvrira qu'en 2005.

Ce sont désormais le secteur privé et les ONG qui prennent le relais des « régulateurs ».

En Europe, le « fonds carbone » a été créé pour aider l'investissement dans les pays en développement (2 milliards de \$ de fonds privés) ; les Pays-Bas sont en tête avec le projet ERUPT.

En pratique, ce sont les États-Unis et le Royaume-Uni qui « écrivent les règles de demain », estime L. Segalen de Price Waterhouse Coopers.

Chez Rhodia, les deux priorités sont :

- améliorer la perception et l'image de l'entreprise,
- lutter contre les actions purement médiatiques.

A. Coisne présente les actions engagées depuis 1984 (« Responsible Care »), et surtout depuis 1992 où la décision a été prise de réduire les émissions sur les 12 sites de Rhodia en France ; la cogénération avec très long « pay back » a permis d'éviter le rejet de 700 000 tonnes de CO₂/an. A Chalampé, par exemple, un investissement de 100 MF a permis de réduire de 13 Mt/CO₂ en 1990 et conduira à 12 Mt supplémentaires en 2010.

Chez Vivendi, le projet Prometheus permettra de réduire les émissions de 100 000 t/an dans le secteur de l'énergie. Dans le secteur de l'eau, 1 % d'amélioration du rendement des réseaux entraîne une diminution des émissions de 1,2 %. Le ferroutage sur la ligne Paris-Toulon permet de diminuer de 50 % par rapport au transport routier intégral. Enfin, un projet de collecte de méthane (biogaz) est en cours de réalisation à Caracas.

« *Gaz de France est un acteur majeur du développement durable* » (M. Duhen) ; les émissions de gaz à partir de ses sources propres fossiles proviennent pour 40 % du charbon et pour 25 % du fuel. La cogénération est pour GDF un projet capital par l'amélioration des turbines (modèle aviation). Pour les prochaines années, la cogénération à partir de piles à combustibles permettra la mise en place de réseaux.

Enfin, E. Michelin pose la question « *comment sortir du choix binaire air pur/voiture ?* ». La route représente 85 % du transport terrestre, il faut savoir qu'un pneu mal gonflé augmente la consommation de carburant de 20 % : l'Alpine, 245 CV, consomme 4,5 L/100 km, cela existe ! Enfin, les pneumatiques sont responsables de 20 à 30 % des émissions de gaz dans les transports. Les études chez Michelin vont donc dans ce sens.

Conclusion

Ce colloque a permis d'avoir un très large panorama sur la question vitale de l'effet de serre.

Si aucune solution n'a évidemment été proposée, la situation actuelle et future a été très bien exposée et les voies à suivre montrées. Il ressort toutefois de ce colloque une vision assez pessimiste de l'avenir climatique de la planète, ainsi que l'urgence de traiter ce problème.

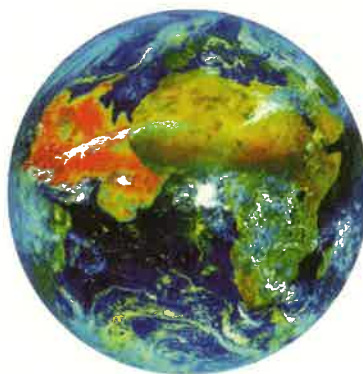


Image Météosat montrant un nuage de poussières venues du Sahara au-dessus de l'Atlantique, en orangé. Les poussières désertiques qui font partie des aérosols atmosphériques peuvent être transportées sur des milliers de kilomètres (© Météosat, LSCE, CNRS-INSU/CEA) DR.



MANIFESTATIONS

Dispersabilité des particules, charges, pigments et latex pour des formulations innovantes

Les 8^e Journées de la formulation

Besançon, 17-19 octobre 2000

Alain Foissy*, professeur

Environ 200 personnes se sont réunies du 17 au 19 octobre 2000 à Besançon sur le thème de la dispersabilité de particules pour la formulation de spécialités chimiques. Les participants étaient à peu près également répartis entre industriels, chercheurs et étudiants DESS et doctorants. Pendant deux jours se sont succédées 24 conférences sur quatre aspects principaux de la dispersion :

- Les méthodes d'analyse,
- L'influence de la chimie de surface et les possibilités de la modifier,
- Les additifs modificateurs et leurs modes d'action,
- La mise en œuvre dans des domaines industriels exemplaires.

La dispersion d'un matériau dans un autre est une opération qui peut s'avérer complexe. Le succès tient surtout aux propriétés de l'interface, c'est-à-dire au résultat des interactions qui se produisent lorsqu'on met les différentes espèces en contact. Bien sûr, ces interactions dépendent elles-mêmes de la nature des produits mélangés, de l'état physico-chimique de la surface et des conditions de mélange. Parmi les étapes de l'élaboration d'un produit, l'opération de mélange-dispersion est la plus critique ; autrement dit, elle préoccupe la plupart des formulateurs. En réalité, ce n'est pas seulement la dispersion qui préoccupe, mais c'est tout autant sa stabilité temporelle, ainsi que la maîtrise des relations entre la texture du matériau obtenu et ses propriétés d'application. En effet, on peut quelquefois souhaiter agréger partiellement des particules pour favoriser leur rétention dans une matrice (exemple de la fabrication d'une feuille de papier), rechercher la dispersion parfaite et permanente d'un pigment dans une peinture, établir un squelette de molécules connectées dans le volume d'une sauce de salade pour éviter la sédimentation des épices ou encore assurer, pour un temps seulement, la maniabilité d'une pâte de ciment sans en empêcher le durcissement ultérieur. Au cœur d'une discipline qu'on appelle aujourd'hui la formula-

tion, ces exemples laissent imaginer que l'opération de dispersion dans la conception ou la fabrication d'un matériau est un sujet difficile qui demande de nombreuses connaissances issues de disciplines traditionnellement différentes. Il s'agissait donc d'un thème approprié pour cette 8^e édition des Journées de la formulation qui furent organisées à Besançon par le Laboratoire de chimie des matériaux et des interfaces (LCMI).

Dans le cadre confortable d'une soirée d'accueil, la conférence de **Philippe Walter** (Laboratoire des Musées de France) montra que les artistes de la préhistoire parvenaient déjà à mélanger intelligemment des matières minérales (pigments et poudres de remplissage) en ajoutant des liants organiques. Ces associations de matières leur permettaient de varier sciemment les nuances, de renforcer l'adhésion et la cohésion, mais sans savoir qu'ils assureraient aussi une durabilité extraordinaire. Il en fut de même pour la production des cosmétiques dans l'Égypte ancienne où les substances naturelles étaient mélangées à des composés savamment obtenus par une succession de procédés nécessitant plusieurs semaines de manipulation. Le plaisir culturel immense produit par cette conférence publique de P. Walter ne pouvait que susciter l'émerveillement et l'humilité des auditeurs avertis, et aussi le challenge de faire aussi bien maintenant à la mesure de tous les outils dont nous disposons.

Le souci principal du formulateur est évidemment d'établir des relations entre la texture du système dispersé et ses propriétés d'application. Quel état de dispersion conduit à tel comportement rhéologique, à tel pouvoir couvrant ou à telle brillance... ? La conférence d'**Henri Vandamme** (ESPCI) amena des éléments de réflexion sur cette question en distinguant trois processus de dispersion et en montrant que chacun d'entre eux conduit à un type de désordre et à des propriétés spécifiques associées. Dans le cas où cette relation est établie, il s'agit alors de produire la dispersion

* Laboratoire de chimie des matériaux et interfaces, UFR Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté, 16, route de Gray, 25030 Besançon Cedex. E-mail : afoissy@utim.univ-fcomte.fr



requis, de la stabiliser et de disposer de moyens pour la caractériser. Dans ce dernier domaine, l'attention se porta sur des techniques utilisables dans les systèmes réels d'application, généralement concentrés en particules, plutôt que sur les méthodes qui requièrent des dilutions à plusieurs ordres de grandeur. **H. Vivier** (ENSIC, Nancy) présenta une expérience et une réflexion sur le traitement d'image et sur les techniques actuelles de visualisation dans l'analyse de systèmes dispersés à différentes échelles. Il montra aussi comment passer des caractéristiques individuelles aux propriétés collectives des particules avec des outils statistiques modernes comme l'analyse en composantes principales ou l'analyse factorielle discriminante. C'est en associant la microscopie à force atomique et les méthodes d'analyse d'images que **T. Wang** (ENSC Mulhouse) a relié le niveau de dispersion d'une charge (silice ou noir de carbone) aux énergies relatives d'interaction particule/particule et particule/caoutchouc dans des élastomères polyphasiques. Au lieu d'une information morphologique, c'est une information dynamique qu'apporte la diffusion multiple de la lumière décrite par **François Lequeux** (ESPCI), en prenant comme exemple l'examen des phases de dormance, de blocage des grains, de précipitation et de microfracturation qui se succèdent pendant la prise du ciment. **Michel Terray** (Malvern Instruments) décrit les bases et les limites de la spectroscopie ultrasonore pour accéder à la distribution de taille dans une gamme très large de 10 nm à 1 mm. Il évoqua de nombreux exemples allant de la dispersion des pigments dans les peintures et dans les encres à la déstabilisation d'émulsions alimentaires.

En ce qui concerne la relation entre les propriétés chimiques de surface et l'aptitude à la dispersion,

les expériences originales de floculation/redispersion présentées par **Olivier Spalla** (CEA, Saclay) montrèrent que des dispersions d'alumine floculées par changement de pH ne retrouvent pas leur état dispersé par simple retour aux conditions initiales. Ce phénomène d'hystérésis est expliqué par la différence entre les barrières énergétiques à franchir en agrégeant et en séparant les particules. En modifiant modérément les états de surface par adsorption de petites molécules, on a pu ainsi établir leur capacité relative de protection contre l'aggrégation irréversible. Les analyses révélèrent que la redispersion se produit spontanément si la surface conserve une couche hydratée d'épaisseur suffisante, environ 0,75 nm. C'est aussi la présence en surface de couches ioniques fortement hydratées qui permettent à **J.-P. Boisvert** (Université Trois Rivières, Québec) d'expliquer la stabilité de dispersions d'alumine ou d'hématite malgré la charge électrique effective très faible des particules. Dans le cas des pâtes de ciment et de plâtre, les interactions physiques entre surfaces de grains sont couplées à des réactions d'hydratation qui modifient en continu l'état de la surface et la nature des phases présentes. Malgré cette difficulté, en conjuguant les mesures directes par AFM des forces d'interaction entre cristaux de phases pures, des mesures rhéologiques et des analyses de granularité dans des suspensions diluées, **J.-C. Mutin** (LRRS, Dijon) démontra que les mêmes forces physiques attractives (forces de corrélation ionique) sont à l'origine de la coagulation des particules et de la rigidification du ciment. Il établit que les particules de ciment initiales ont perdu toute leur capacité de redispersion et que le ciment est déjà rigide lorsque moins de 10 % du taux final d'hydratation est atteint.

En vue d'améliorer la dispersabilité d'une charge dans un milieu donné, le principe et les méthodes





MANIFESTATIONS

de modification des propriétés de surface furent évoquées par **H. Balard** (ICSI, Mulhouse) et **J. Persello** (LCMI, Besançon). Ce dernier, à propos de la silice, décrit une méthodologie pour choisir la nature fonctionnelle et la technique de greffage des organosilanes en fonction du système à formuler (peinture, papier, mastic). Après ou avant traitement, les propriétés interactionnelles de surface peuvent être caractérisées sur les poudres et les fibres par adsorption de molécules sondes, ce qui est la base de la technique de chromatographie gazeuse inverse (IGC) dont **D. Williams** (SMS, Londres) donna les développements les plus récents. Plus simple et plus économique que le greffage, la modification des propriétés de surface par adsorption d'additifs organiques est l'outil le plus répandu pour assurer la stabilité des dispersions et des émulsions. Aujourd'hui, on dispose en effet d'une gamme impressionnante d'agents dispersants dont la structure chimique complexe et variée permet de fabriquer des suspensions fluides contenant jusqu'à 70 % en masse de particules minérales. **C. Jacquemet** (Coatex, Genay) décrit le mécanisme d'action de dérivés fonctionnalisés d'homopolymères et de copolymères acryliques efficaces pour la dispersion en milieu aqueux de minéraux hydrophiles (calcite) ou hydrophobes (talc). **Y. Le Perchec** (LMOPS, Vernaison) présente une nouvelle classe de polymères, constitués de chaînes polyoxyéthylène et de groupements terminaux phosphoniques, actifs à pH et à concentration saline très élevés. La versatilité des adjuvants dispersants fut encore illustrée par l'infini potentiel des polymères blocs. Considérant l'exemple d'une émulsion non aqueuse de polyéthylène glycol dans le méthylcyclohexane, **G. Riess** (ENSC, Mulhouse) expliqua par une démarche expérimentale très didactique les principaux facteurs d'action des copolymères tensioactifs, comment les sélectionner et comment contrôler la taille des gouttelettes en ajustant la vitesse de cisaillement et la viscosité relative des deux phases.

De nombreuses présentations consacrées à la résolution de problèmes industriels spécifiques illustrèrent les exposés généraux, mais montrèrent aussi les difficultés de mise en œuvre. Dans le domaine agroalimentaire, **J.-L. Ilari** (ENITIAA, Nantes) et **J. Scher** (ENSAIA, Vandœuvre-lès-Nancy) expliquèrent que la demande croissante de composés sous forme de poudres redispersables (en particulier les produits du lait) exige actuellement un travail important pour optimiser les technologies de mélange et de séchage, ainsi que pour comprendre les facteurs physiques et chimiques de la réhydratation. Dans un grand nombre d'applica-

tions industrielles (céramique, pharmacie, agro-alimentaire), on souhaite cependant davantage contrôler la sédimentation des particules qu'éviter leur aggrégation. Dans le cas des suspensions concentrées pour l'agriculture, il s'agit par exemple de confectionner des suspensions qui résistent à la sédimentation... plusieurs années... tout en gardant des qualités d'écoulement et de dilution suffisantes. **M. Faers** (Aventis, Lyon) montra comment y parvenir en associant de manière appropriée un copolymère dispersant et un polysaccharide qui structure la solution. Dans le secteur biomédical, les progrès réalisés pendant ces 20 dernières années dans la synthèse de microparticules de polymères et dans la manipulation de biomolécules de grande pureté ont permis de magnifiques réalisations en matière de tests diagnostics, de séparation et de concentration d'entités biologiques. Mais les latex hydrophiles et stimulables sont toujours l'objet d'une grande attention car, selon **C. Pichot** (Unité mixte CNRS-Biomérieux, ENS Lyon), un contrôle approprié des propriétés de surface est en voie de conduire à une augmentation considérable de la sensibilité, de la spécificité et de la rapidité du diagnostic. D'autres réalisations spectaculaires ont été présentées où la formulation appropriée d'un sol stable isodisperse a permis la transition vers un film coloré transparent destiné au revêtement d'ampoules (**M. Boehmer**, Philips Research, Eindhoven) ou vers un matériau céramique directement moulé à la taille définitive.

Les 8^e Journées de la formulation, comme les précédentes à Lille (Formulation et modifications de surfaces, octobre 1999) et à Montpellier (La formulation des mousses, octobre 1998), ont montré le dynamisme d'un groupe thématique à la SFC qui parvient à réunir et satisfaire dans une ambiance cordiale les intérêts complémentaires des chercheurs, des industriels et des étudiants. Les principales communications de ce colloque sont réunies dans un ouvrage édité par EDP Sciences (*Formulation et modifications de surface* ; coordonnateurs : J.-M. Aubry et A. Carette, EDP Sciences, juin 2001).

La prochaine rencontre dans le domaine de la formulation sera le **colloque international Formula III** organisé à la Grande Motte (Hérault), du 13 au 16 octobre 2001. Les renseignements concernant le programme et les conditions d'inscription peuvent être obtenus sur le site Web : <http://www.congres-scientifiques.com/Formula3/> Pour plus de renseignements sur le programme complet des 8^e Journées formulation, s'adresser à : afoissy@utinam.univ-fcomte.fr



19-24 août 2001

XVIth International Symposium on glycoconjugates

Utrecht (Pays-Bas)
• <http://www.boc.chem.uu.nl/glyco16>

19-24 août 2001

14th ISMAR Meeting Conference of the International Society of Magnetic Resonance

Jérusalem (Israël)
• D. Knassim Ltd.
Tél. : +9 72-3 6133 3207.
Fax : +9 72-3 613 3341.

26-30 août 2001

2nd ACS National Meeting

Chicago (États-Unis)
• <http://www.acs.org/meetings/welcome.htm>

sfc 1-11 septembre 2001

École d'été de l'OTAN New frontiers in mass spectrometry

Tétouan (Maroc)
(*L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 65)
• <http://www.nato.int/science/elcalasi2001.htm>

2-7 septembre 2001

11th European Carbohydrate Symposium

Lisbonne (Portugal)
• Amélia Pilar Rauter
Tél. : + 351 21 4849779.
Fax : + 351 217500892.
aprauter@fc.ul.pt

8-13 septembre 2001

Gordon Research Conference on green chemistry

Oxford (Royaume-Uni)
• http://www.grc.uri.edu/grc_home.htm

9-12 septembre 2001

11th RSC-SCI medicinal chemistry Symposium

Cambridge (Royaume-Uni)
• <http://www.rsc.org/lap/rsccon/dab/ind009.htm>

sfc 11-13 septembre 2001

JCO 2001

Journées de chimie organique

Palaiseau
Division Chimie organique
(*L'Act. Chim.*, juin 2001, p. 60)
• Congrès Scientifiques Services (C2S). Tél. : 01 47 71 90 04.
Fax : 01 47 71 90 05.
c2s@club-internet.fr
<http://www.congres-scientifiques.com/JCO2001>

11-14 septembre 2001

Salon international des industries de l'agroalimentaire et de l'emballage

Kiev (Ukraine)
• Promessa. Tél. : 01 34 57 11 44.
Fax : 01 34 57 11 40.
Promessa@pelnat.com
<http://www.tradefair.de>

sfc 12-15 septembre 2001

Interaction of laser radiation with matter at nanoscopic scales

Bressanone/Brixen (Italie)
Division Chimie physique
(*L'Act. Chim.*, juillet 2000, p. 79)
• bozio@chfi.unipd.it

sfc 14 septembre 2001

2e Rencontre franco-tunisienne de chimie organique

Paris
Division Chimie organique
(*L'Act. Chim.*, avril 2001, p. 65)
• jftco@chimie.uvsq.fr

17-20 septembre 2001

40th International petroleum Conference

Bratislava (Rép. de Slovaquie)
• Conference Secretary.
Tél. : +421 (7) 4524 8824.
Fax : +421 (7) 4524 6276.
www.vurup.sk/confer/ipc/slovak.html

18-27 septembre 2001

6th World Congress of chemical engineering

Melbourne (Australie)
• The Meeting Planners.
Tél. : +61 (3) 9819 3700.

Fax : +61 (3) 9819 5978.
<http://www.meetingplanners.com.au/chemeng/>

23-27 septembre 2001

Galerie 2001

Matériaux et biologie

Lucelle
Programme : les matériaux du vivant, approche biomimétique en science des matériaux, interactions à l'interface bio-minérale, processus naturels de la minéralisation, polymères et biologie, encapsulation et vectorisation.
• Galerie 2001.
Tél. : 03 89 33 68 92.
Fax : 03 89 33 68 85.
galerie@uha.fr
<http://www.enscm.uha.fr/colloques/galerie/accueil.html>

sfc 7-12 octobre 2001

JEPO 29

29^e Journées d'étude des polymères

Clermont-Ferrand
Division Matériaux polymères et élastomères
(*L'Act. Chim.*, juin 2001, p. 60)
• V. Verney. Tél. : 04 73 40 71 82.
Fax : 04 73 40 77 00.
vivemey@courrier.univ-bpclermont.fr
<http://www.univbpclermont.fr/CONGRES/jepo29>

9-11 octobre 2001

Couleur et effets spéciaux

Paris
• Euroforum. Tél. : 01 44 88 14 97.
Fax : 01 44 88 16 75.
infoindustrie@euroforum.fr
<http://www.euroforum.fr>

11-12 octobre 2001

Chiral Europe

Londres (Royaume-Uni)
• <http://www.scientificupdate.co.uk>

sfc 13-16 octobre 2001

Formula III

Concepts et stratégies émergents en formulation : du laboratoire à l'industrie

La Grande Motte
Groupe Formulation
(*L'Act. Chim.*, juin 2001, p. 60)

• Congrès Scientifiques Services (C2S).
Tél. : 01 47 71 90 04.
Fax : 01 47 71 90 05.
c2s@club-internet.fr
<http://www.congres-scientifiques.com/Formula3/>

sfc 16-18 octobre 2001

SAJEC 2001

Symposium Sigma-Aldrich Jeunes chimistes 2001

Rouen-Val de Reuil
Club de jeunes de Rouen
(*L'Act. Chim.*, juin 2001, p. 61)
• Mathias Ibert.
Tél. : 02 35 52 24 78.
sajec2001@insa-rouen.fr
<http://adircocf.insa-rouen.fr/sajec2001>

22-26 octobre 2001

NURT 2001

3rd International Symposium on nuclear and related techniques

La Havane (Cuba)
• Ceaden.
Tél. : +537 22 1518.
Fax : +537 23 4882.
nurt2001@ceaden.edu.cu
http://www.ceaden.cu/nurt_2001/

23-25 octobre 2001

Biotech Europe

Paris
• Delphine de Noray.
Tél. : 01 49 68 51 53.
bioteurope@exposium.fr
<http://www.bioteurope.com>

23-25 octobre 2001

Exposition de physique 2001

Paris
• Martine Renoult, Exposium.
Tél. : 01 49 68 51 89.
Fax : 01 49 68 54 66.
mrenoult@exposium.fr
<http://www.physiquerechercheindustrie.com>

26-28 octobre 2001

XI^e Rencontres CNRS « Sciences et citoyens »

Poitiers (voir p. 55)
• CNRS, délégation à l'information scientifique et technique.



MANIFESTATIONS

CALENDRIER

Tél. : 01 44 96 46 34.
<http://www.cnrs.fr>
 (rubrique science pour tous)

4-7 novembre 2001

Combinatorial chemistry : applying the technology

Zurich (Suisse)
 • <http://www.acs.org/acsprospectives>

5-6 novembre 2001

International Workshop on sampling

Lisbonne (Portugal)
 • Ana Maria Duarte.
 Fax : +351 21 313 9841.
relacre@mail.telepac.pt

5-8 novembre 2001

47th Annual Conference on bioassay, analytical and environmental radiochemistry

Honolulu (Hawaï)
 • <http://www.bioassay.org/>

7-9 novembre 2001

5th International Conference on organic process research and development

New Orleans (États-Unis)
 • <http://www.scientificupdate.co.uk>

8-9 novembre 2001

New developments of the procedure of certification of suitability of the European pharmacopoeia

Vouliagmeni (Grèce)
 • Caroline Larsen Le Tamec, EDQM, Council of Europe.
 Tél. : 03 88 41 28 15.
 Fax : 03 88 41 27 71.
<http://www.pheur.org>

11-16 novembre 2001

SIMS XIII

13th International Conference on secondary ion mass spectrometry

Nara (Japon)

• <http://momiji.esc.u-tokyo.ac.jp/sims13>

22-23 novembre 2001

XXVIII Reunion bienal de la Real Sociedad Espanola de Quimica

Madrid (Espagne)
 • Real Sociedad Espanola de Quimica.
 Tél. : +34 (91) 394 4356.
 Fax : +34 (91) 543 3879.
rsequim@eucmax.sim.ucm.es

SfC 27-29 novembre 2001

31^e Colloque annuel du GFP-SAGE 2001

Bordeaux
 Groupe Français des Polymères (L'Act. Chim., janvier 2001, p. 50)
 • sage2001@enscpb.u-bordeaux.fr
www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo/fr/sage.htm

SfC 4-5 décembre 2001

Chimométrie 2001

Paris
 (L'Act. Chim., mai 2001, p. 66)
 • SCI. Tél. : 01 53 59 02 10.
 Fax : 01 45 55 40 33.
stephanie.paysant@wanadoo.fr
<http://www.sfc.fr>

12-15 décembre 2001

2nd European Meeting on environmental chemistry

Dijon
 • European Association of Chemistry and the Environment (ACE). Fax : 03 80 39 63 72.
ACE.MEETING@u-bourgogne.fr
<http://www.u-bourgogne.fr/ACE>

10-14 février 2002

25th Annual Meeting of the Adhesion Society and WCARP-II

2nd World Congress on adhesion and related phenomena
 Orlando (FL, États-Unis)
 • Esther Brann, Adhesion Society.
 Tél. : +1 (540) 231 7257.
adhesoc@vt.edu

26-29 mars 2002

Forum Labo 2002 et Forum Labo Biotech Appel à communications

Paris-La Défense

Thèmes abordés :

- 1 - Sécurité sanitaire et industrie pharmaceutique
- 2 - Assurance qualité et validation de méthodes en chimie analytique
- 3 - Spectrométrie atomique : instrumentation, méthodologies et assurance qualité
- 4 - L'électrophorèse, outil principal d'étude du génome et du protéome : du gel 2D aux micro et nanotechnologies
- 5 - Conduites addictives en milieu professionnel : un problème de société et de toxicologie
- 6 - Techniques séparatives et traitement de l'échantillon
- 7 - Sécurité alimentaire
- 8 - Sécurité bactériologique et nouvelles technologies
- 9 - Spectrométrie de masse en 2002 : plus haut, plus vite... mais jusqu'où et pour quoi faire ?
- 10 - Les biopuces
- 11 - Les aléas du polymorphisme cristallin
- 12 - Évaluation chimique et toxicologie en environnement
- 13 - Bio-informatique
- 14 - Sécurité dans les laboratoires

Une demi-journée sera destinée aux étudiants (l'insertion professionnelle du jeune diplômé : les carrières de la recherche).

Date limite de soumission : 15 septembre 2001

• M&CI. Tél. : 01 44 53 72 20. Fax : 01 44 53 72 22.
salons@mci-salons.fr <http://www.forumlabo.com>

12-14 mars 2002

Chemtex and Corrosion Middle East 2002

6th International Exhibition and Seminar on chemicals, petrochemicals and the chemical process technology industry in the Middle East

Dubai (Émirats Arabes Unis)
 • International Expo Consults LLC.
 Tél. : +971 (4) 343 5777.
 Fax : +971 (4) 343 6115.
iec@emirates.net.ae

18-22 mars 2002

Aide à la décision et maîtrise des risques

Lyon
 • Anne Normand, ISdF.
 Tél. : 01 55 17 47 91.
 Fax : 01 55 17 47 95.
anne.normand@mfq.asso.fr
<http://www-assoc.frec.bull.fr/isdf/lm13>

10-12 avril 2002

CED Annual Meeting Detergency and cosmetics

Barcelone (Espagne)
 Date limite de soumission : 30 septembre 2001.
 • CED. Tél. : +34 93 204 02 12.
 Fax : +34 93 280 53 00.
ced@cid.csic.es
<http://cid.csic.es/ced>

14-17 avril 2002

8th Meeting on supercritical fluids

Bordeaux
 Date limite de soumission : 15 octobre 2001.
 • F. Brionne.
 Tél. : 03 83 17 50 03.
 Fax : 03 83 35 08 11.
brionne@ensic.inpl-nancy.fr
www.isasf.net/ISASF/meetings/

14-17 avril 2002

2002 World oleoche-

MANIFESTATIONS

CALENDRIER



mical Conference

Barcelone (Espagne)
• AOCs. Fax : +1 (217) 351 8091.
meetings@aocs.org

23-26 avril 2002

Analytica 2002 Forum mondial de l'analyse et de l'industrie des sciences de la vie

Munich (Allemagne)
• Messe München GmbH.
Tél. : +49 (89) 949 20650.
Fax : +49 (89) 949 20659.
info@analytica.de
http://www.analytica.de

13-17 mai 2002

ICIS'02

International Congress on imaging science

Tokyo (Japon)
• G. Friour, Kodak-Industrie.
Tél. : 03 85 99 74 11.
Fax : 03 85 99 73 68.
gfriour@kodak.com
http://www.pht.t-kougei.ac.jp/
icis/index.htm

13-17 mai 2002

25th International Symposium on capil- lary chromatography

Riva del Garda (Italie)
• P. Sandra. Tél. : +32 (56) 204960.
Fax : +32 (56) 204859.
pat.sandra@richrom.com
http://www.richrom.com

2-5 juin 2002

EuroCombiCat 2002

Ischia (Italie)
Date limite de soumission :
15 octobre 2001.
• EuroCombiCat 2002, SCI Sez.
Lombarda. scisoci@tin.it
http://www.ec-combicat.org

9-14 juin 2002

14th SIS

Surfactants in solution Symposium

Barcelone (Espagne)
• Adolf Florensa.
Tél. : +34 (934) 035 422.
Fax : +34 (934) 035 428.

sis2002@sacu.ub.es
http://www.ub.es/sis2002

3-5 juillet 2002

Congrès international environnement et iden- tité en Méditerranée

Corte
Date limite de soumission :
15 octobre 2001.
• Messe München GmbH
Nathalie Giorgi.
Tél. : 04 95 45 01 78.
Fax : 04 95 45 00 88.
giorgi@univ-corse.fr
http://www.univ-corse.fr

sfc 7-12 juillet 2002

SFC 2002

Toulouse
(L'Act. Chim., juin 2001, p. 61)
• EUROCHEM@SFC-2002
ou pkalck@ensct.fr

7-12 juillet 2002

World polymer Congress

39th International Symposium on macromolecules

Beijing (Chine)
• IUPAC, Macro 2002 Secretariat
Fax : +86 (10) 62562417.
macro2002@pdccs.org.cn
http://www.chinameeting.com.cn/
macro2002

14-19 juillet 2002

TOCAT 4 2002

4th Tokyo Conference on advanced catalytic science and technology

Tokyo (Japon)
• Takashi Tatsumi.
Tél. : +81 (45) 339 3943.
Fax : +81 (45) 339 3941.
http://www2.bsk.ynu.ac.jp/
~tatsumi/tocat4.html

21-26 juillet 2002

ICCC35

XXXVth International Conference on coordination chemistry

Heidelberg (Allemagne)
• http://www.rzuser.uniheidelberg.
de/~il/ICCC_2002/ICCC.html

22-26 juillet 2002

10th ISSP

10th International Symposium on solubility phenomena

Varna (Bulgarie)
• Christo Balarew.
Ch.Balarew@minedu.govm.bg

31 juillet-5 août 2002

ISSC-XII

XIIth International Symposium on supramolecular chemistry

Jérusalem (Israël)
• http://chemsg7.tau.ac.il/~issc/

4-7 août 2002

Royal Society of Chemistry Annual Conference 2002

Glasgow (Royaume-Uni)
• http://www.rsc.org/conferences

1-5 septembre 2002

XVIIth International Symposium on bioorganic chemistry

Barcelone (Espagne)
• http://www.uex.es/17ismc

9-11 septembre 2002

Faraday Discussion 123

Non-equilibrium behaviour of colloidal dispersions

Edinburgh (Royaume-Uni)
Date limite de soumission :
28 septembre 2001.
• Christine Hall, FD 123,
Conference Department,
Royal Society of Chemistry.
Fax : +44 (20) 7734 1227.
http://www.rsc.org/lap/confs/
faradischeme.htm

14-18 septembre 2002

5th Liquid matter

Conference

Konstanz (Allemagne)
Date limite de soumission :
15 avril 2002
• Georg Maret.
Tél. : +49 (7531) 88-3864.
Fax : +49 (7531) 88-4788.
Liquids2002@uni-konstanz.de
http://www.Liquids2002.de

16-19 septembre 2002

Salon international de l'emballage

Moscou (Russie)
• Promessa.
Tél. : 01 34 57 11 44.
Fax : 01 34 57 11 40.
Promessa@pelnet.com
http://www.tradefair.de

sfc 21-25 octobre 2002

Matériaux 2002

Tours
(L'Act. Chim., avril 2001, p. 67)
• SCI. Tél. : 01 53 59 02 18.
Fax : 01 45 55 40 33.
pascale.bridou@wanadoo.fr
http://www.scifrance.org

2-5 décembre 2002

IUPAC Polymer Conference on the mission and challenges of polymer science and technology

Kyoto (Japon)
• Seiichi Nakahama.
snakaham@polymer.titech.ac.jp

sfc 11-16 juillet 2004

13th International Congress on catalysis

Paris
Division Catalyse
(L'Act. Chim., mai 2001, p. 64)
• breysse@ccr.jussieu.fr
http://www.ccr.jussieu.fr/lrs/13lcc.htm

Un grand nombre de manifestations scientifiques sont consultables directement sur le site de la SFC
<http://www.sfc.fr/Recherche.asp>



ACTIVITÉS DE LA SFC

Divisions

Chimie de coordination

Élection du président et du vice-président : appel à candidatures

Depuis le 8 décembre 1999, la division Chimie de coordination ne vit plus tout à fait comme avant. Le départ prématuré d'Olivier Kahn m'a amené à assurer la fonction de président, le poste de vice-président étant laissé vacant. Pierrette Battioni (trésorière) et Francis Secherresse (correspondant de la division auprès de *L'Actualité Chimique*) ont été d'une grande aide dans le fonctionnement du bureau. Il est maintenant temps de prévoir le renouvellement d'une grande partie du bureau en préparant l'élection des futurs président et vice-président.

Afin de prévoir ces élections pour le dernier trimestre 2001, il est demandé aux candidats pour ces deux postes d'envoyer une lettre de candidature (en précisant le poste souhaité) et un court curriculum vitae (2-4 pages) à l'adresse de la SFC (250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris - à l'attention de Mme Lavergne), d'ici le **30 octobre 2001**.

Bernard Meunier

Président division Chimie de coordination

Prix 2001 de la division : appel à candidatures

Cette année, le prix de la division Chimie de coordination sera décerné à un chercheur « junior » (moins de 40 ans). Afin d'assurer une attribution à partir d'un nombre suffisant de dossiers provenant des différents domaines de la chimie de coordination, le bureau de la division serait très heureux de recevoir des titres et travaux directement des candidats eux-mêmes. Le prix sera remis lors du colloque SFC 2002 qui se tiendra à Toulouse en juillet 2002.

Les candidatures sont à adresser avant le **30 octobre 2001** à Bernard Meunier.

- Bernard Meunier, Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4. E-mail : bmeunier@lcc-toulouse.fr

Chimie-physique

Nouveau bureau

Président : Alain Fuchs

Président sortant : Richard Lavery

Vice-président : Dominique Langevin
Secrétaire générale : Marie-Pierre Fontaine-Aupart
Trésorier : Patrick Seta
Responsable web : François Guillaume
Représentant à *L'Actualité Chimique* : Yann Gauduel
Représentant au *ChemPhysChem* : James T. Hynes

- Alain Fuchs, Université Paris-Sud, Laboratoire de chimie-physique, bât. 350, 91405 Orsay Cedex. Tél. : 01 69 15 75 84. Fax : 01 69 15 42 00. E-mail : alain.fuchs@lcp.u-psud.fr

Sections

Alsace

Remise de prix

Suite à la Journée de communications qui s'est tenue le 22 mars 2001 à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, l'antenne mulhousienne de la section Alsace a attribué les prix suivants :

- 1^{er} prix (3 000 F) à Manuel Dossot (thésard au Département de photochimie générale, UMR CNRS 7525) pour *Sélectivité/réactivité dans les mécanismes de transfert de charge photoinduit : rôle heuristique de la structure chimique du donneur*.

- 2^e prix (2 000 F) à Mickael Sicard (thésard au Laboratoire de matériaux minéraux, UPRES-A CNRS 7016) pour *Les membranes zéolithiques, une alternative à la distillation pour la séparation des hydrocarbures ?*

- 3^e prix (1 000 F) à Jean-Guy Boiteau (thésard au Laboratoire de chimie organique et bio-organique, UPRES-A CNRS 7015) pour *Application d'une nouvelle réaction : la métathèse, à la synthèse de produits naturels*.

Auvergne

Nouveau bureau

Président : Daniel Gardette

Vice-président : David Aitken

Trésorier : Olivier Chavignon

Secrétaire : Marie De Roy

Membres : Y. Toin, G. Geminet

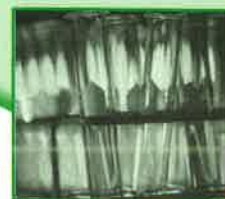
- Daniel Gardette, Université Blaise Pascal, Laboratoire de chimie des substances naturelles, Ensemble scientifique des Cézeaux, 63177 Aubière Cedex. Tél. : 04 73 40 71 13. Fax : 04 73 40 77 17. E-mail : gardette@chisg1.univ-bpclermont.fr

Jean-Michel Cormier, membre du bureau du groupe Formulation de la SFC depuis 1997, est décédé le 1^{er} mai 2001, à l'âge de 42 ans.

Diplômé de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (promotion 1980), Jean-Michel Cormier présentait des conférences sur les métiers de la formulation dans diverses institutions universitaires, ceci parallèlement à son travail d'ingénieur au Centre de Recherche de Saint-Gobain.

C'était un homme aimable dans le sens plein du terme, divers dans ses centres d'intérêt et d'une grande culture.

La rédaction de *L'Actualité Chimique* se joint au bureau du groupe Formulation pour présenter à sa famille ses pensées attristées.



Groupes

Groupe Français d'Étude des Carbones

17-20 septembre 2001

Congrès annuel du GFEC

Amnéville les Thermes

- Inscriptions auprès de Ronald Bertau, Société HGD SA, BP 70184, 57603 Forbach Cedex. Fax : 03 87 88 46 11. E-mail : ronald.bertau1@libertysurf.fr
- Pour présenter une communication, adresser la proposition à François Béguin ou Sylvie Bonnamy, CRMD-CNRS, Université d'Orléans, 1B, rue de la Ferrollerie, 45071 Orléans Cedex 2. Fax : 02 38 63 37 96. E-mails : beguin@cnrs-orleans.fr ou bonnamy@cnrs-orleans.fr

Parrainages

6 décembre 2001

5^e Entretiens physique-industrie Systèmes et microsystèmes autonomes et vivants. Gestion de l'énergie Paris

Organisés conjointement par la Société Française de Physique (SFP), la Société Française de Chimie

(SFC) et le Conseil National des Ingénieurs et des Scientifiques de France (CNISF), ces 5^e Entretiens se tiendront de 9 h 30 à 18 h 30 à l'École Nationale Supérieure de Techniques Avancées (ENSTA), 32, bd Victor, 75005 Paris.

Trois thèmes seront abordés au cours de cette journée :

- La production, le stockage et la portabilité des énergies « originales » issues de l'hydrogène et du méthane ;
 - Les technologies, les bilans énergétiques et environnementaux ainsi que les limites des systèmes autonomes ;
 - Les exemples présents dans le monde vivant, depuis les microsystèmes cellulaires jusqu'à l'animal.
- Ces questions très actuelles se situent à la croisée des sciences physiques, de la biologie et des préoccupations des acteurs industriels.

- Renseignements : SFP, 33, rue Croulebarbe, 75013 Paris. E-mail : epi@sfpnet.org. <http://sfp.in2p3.fr>

Plis cachetés

La SFC a reçu le pli cacheté suivant (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*) :

- Le 13 juin 2001, de Mmes E. Serre, I. Rico-Lattes et M.E. Perez, enregistré sous le n° 367.

La synthèse parallèle automatisée vous intéresse?



L'ASW2000 de Chemspeed a été élaboré Pour l'optimisation de têtes de série



www.chemspeed.com

Synthèse parallèle multiétape en solution et sur support solide

- **Réacteurs en verre** de 2ml à 100ml
- **Addition de réactifs** sous agitation, en chauffant ou en refroidissant sous conditions inertes
- **Traitements en ligne** par évaporation, extraction, filtration, décantation
- **Purification en ligne** par SPE ou HPLC préparative
- **Analyse en ligne** par CCM, HPLC(-MS) et CPG
- **Echantillonnage en ligne** vers des piluliers ou des plaques 96 trous

Chemspeed Ltd. Suisse
Chemspeed Inc. USA Côte Est
Chemspeed Inc. USA Côte Ouest
Chemspeed Ltd. Angleterre

Téléphone +41 61 816 95 00
Téléphone +1 732 329 1225
Téléphone +1 707 251 5529
Téléphone +44 1276 670 668



Multiply your productivity!



COURRIER DES LECTEURS

Les controverses sur nos grands hommes se perpétuent... Nous recevons de Mme Fournier un commentaire sur les articles portant sur Jean-Baptiste Dumas et Auguste Laurent (*L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 40-51) que nous sommes heureux de publier ici avec les réponses des auteurs.

La rédaction

« Chers Collègues,

J'ai lu avec gourmandise l'article de Jean Jacques dans le dernier numéro de *L'Actualité Chimique* (« La fausse entrée d'Auguste Laurent au Collège de France », mai 2001, p. 46). Ce n'était pas le propos de l'auteur de retracer toute l'histoire de cette nomination au Collège de France, dans la crise marquée par les destitutions-réhabilitation de Michelet. Il évoque le contexte politique en parlant de Dumas. Celui-ci avait été nommé ministre dans le ministère d'Hautpoul, dit « cabinet des commis », institué le 31 octobre 1849 (et non 1850), et ce ministère a été remplacé le 9 janvier 1851, il n'est donc pas allé jusqu'au coup d'état. L'erreur traîne d'ailleurs dans de nombreux dictionnaires et dans la *Correspondance de Charles Gerhardt* (t. II, Masson, 1925), publiée par M. Tiffeneau. J'ai regretté que Jean Jacques ne nous dise pas où peuvent être consultés ces documents. Ch. Gerhardt les avait reproduits dans le sixième volume de ses *Comptes rendus des travaux de chimie*, année 1850, édité à Paris au bureau de la *Revue scientifique* et chez Masson en 1851, mais cet ouvrage ne figure que dans un très petit nombre de bibliothèques.

On peut écrire l'histoire, comme Jacques, à partir de documents. Certains ne font que de l'hagiographie en adoptant sans questionnement la « carte de visite » d'un « prophète ». C'est le cas de l'autre article (« Jean-Baptiste Dumas, pionnier de la chimie organique théorique, professeur hors pair et serviteur de la cause publique », p. 40). Si les « grandes personnalités françaises sont souvent mieux reconnues à l'étranger qu'en France », c'est parce que l'histoire des sciences n'a reçu de soutien institutionnel chez nous

ni des historiens ni des scientifiques. Il n'est pas surprenant que « *ce littéraire de formation* » soit devenu un grand homme de science, c'est le cas de tous les scientifiques de sa génération, la question pour aujourd'hui est de savoir si une éducation littéraire ne serait pas toujours utile pour former de bons scientifiques. L'article contient une foule d'inexactitudes. Dumas n'est pas le seul fondateur de l'École Centrale, ni le plus déterminant. Il est faux qu'il ait, « *le premier* », distingué l'atome de la molécule. C'est Dalton, le promoteur de l'hypothèse atomique, qui a le premier, dès 1803, proposé l'usage de symboles atomiques représentant une masse de matière en référence à 1 pour l'hydrogène. L'auteur prête à Dumas avec complaisance tous les travaux de ses « protégés », sans seulement les citer, et dont beaucoup n'étaient ni « ses élèves », ni des « étudiants », mais déjà des chercheurs confirmés sans laboratoire, des associés, qu'il a eu le mérite et le flair d'héberger, de 1833 à 1839 dans un laboratoire privé qu'il a ouvert dans les locaux de l'École polytechnique (Boullay, Péligot, Laurent, Malaguti), ensuite, jusqu'en 1849, dans la maison de son beau-père rue Cuvier. Cahours, par exemple, ne se reconnaît pour « maître » que Chevreul. L'article ne cite que des panégyriques, il aurait pu se faire aussi l'écho des critiques qui ne manquent pas. Sans reprendre les jugements de cette méchante (?) langue de Gerhardt, il y a celui de Pasteur : « *Il avait le goût du pouvoir* ». Si Dumas a fait créer un enseignement supérieur agricole à l'École centrale (1872), c'est par la promotion des travaux de Boussingault (1841) qu'il a surtout contribué à la recherche agronomique. L'auteur aurait fait progresser nos connaissances s'il nous avait montré la part propre de Dumas dans ces travaux et dans ceux des nombreuses Commissions qu'il adorait présider, expliqué comment, enfermé dans sa polémique avec Liebig sur la nutrition minérale des plantes, il n'a pas reconnu leurs besoins en phosphore de sorte que la France n'a commencé à produire des superphosphates pour l'agriculture qu'en 1871 (Saint-Gobain), trente ans après l'Angleterre, ou pourquoi, en

1838, il démissionne de l'École polytechnique. Sous le Second Empire, les savants se souciaient moins de « *préserver l'environnement* » que la santé de l'homme comme en témoignent les citations retenues par l'auteur, moins « *d'écologie* » que d'hygiène, la nuance est importante si l'on veut comprendre le rôle des chimistes. La notion de série homologue appartient toute entière à Gerhardt. « *Dérouté* » (en note) n'est pas le mot qui convient pour rendre compte de la réaction de Berzélius à la théorie des substitutions qui s'oppose à ses conceptions dualistes. Cohabitant dans *L'Actualité Chimique* avec un article sur l'injustice faite à Laurent, celui-ci aurait pu éviter de nous présenter Dumas comme un champion de la justice sociale « *qui a toujours été sensible à la misère d'autrui* ». Cette « gentille » histoire de Dumas aurait dû paraître dans la rubrique « Commémoration » plutôt qu'Histoire de la chimie ».

Josette Fournier

Vice-présidente du groupe

Histoire de la chimie

« Il est plaisant et même reconfortant que l'évocation d'une personnalité scientifique du XIX^e siècle aussi oubliée du grand public que celle de J.-B. Dumas, très contestée à son époque, puisse susciter, encore aujourd'hui, des débats passionnés.

L'article paru dans *L'Actualité Chimique* de mai 2001 est une adaptation de la conférence que j'ai présentée à Alès dans le cadre de la commémoration du bicentenaire de la naissance de Dumas. Par manque de disponibilité et de compétences d'historien, je n'ai pas souhaité le transformer en bilan exhaustif comparé des apports et mérites respectifs de Dumas et de ses contemporains. Dès lors, les aspects de sa vie et de son œuvre que j'ai retenus peuvent paraître « embellis », trop peut-être. Il n'entrait nullement dans mon intention de parler de ses contradictions, j'ajouterais même de ses mesquineries qui, comme l'écrit Marcel Chaigneau dans l'introduction de son excellent livre *J.-B. Dumas, chimiste et homme politique* étaient « *difficilement acceptées par ses contemporains mais*



surmontées alors par sa forte personnalité ».

J'aurais pu aussi me faire l'écho de critiques qui ne manquent pas, voire même aller, comme Charles Gerhardt, jusqu'à traiter Dumas de « farceur » (lettre à son ami Chancel), ce qui eût été quelque peu excessif. J'aurais pu encore reprendre le jugement de Pasteur, en le remplaçant dans son contexte cette fois, sans le tronquer : « Dumas aimait le pouvoir. C'est un goût qui n'est pas très original en France ; mais, ce qui était original, c'était la manière dont il comprenait l'exercice du pouvoir. L'équilibre constant de son esprit, sa modération, son respect du mérite d'autrui, son besoin de ne consulter que l'intérêt général, enfin le don d'être supérieur à ses fonctions, faisaient de lui un ministre très particulier. Il passa vingt années à recevoir des honneurs sans les solliciter et sans en être surpris... ».

Pour être parfaitement honnête, il convient de tempérer ce jugement en ajoutant, comme l'a écrit R. Massain dans *Chimie et chimistes* (1961, Éditions Magnard, 3^e éd., p. 336) que « Dumas, ambitieux et très sensible aux hommages, savait rechercher la société des gens bien en place ».

Je souscris entièrement à l'opinion selon laquelle Dumas avait « le mérite et le flair » de rassembler autour de lui (L'École Dumas) des chercheurs souvent confirmés. Il savait reconnaître les talents et leur donner les moyens de s'exprimer dans leurs activités scientifiques, qualités essentielles pour un vrai patron de recherche et qui manquent parfois cruellement aujourd'hui. Je connais trop bien les us et coutumes en vigueur dans les laboratoires de recherches français et étrangers pour ignorer que les maîtres de recherches ne sont presque jamais les expérimentateurs, ni même parfois les auteurs des publications scientifiques qu'ils ont signées. Tel n'était pas le cas de J.-B. Dumas, « chimiste pratique », qui travaillait effectivement à la paillasse en « se mettant au travail à 6 heures du matin et restait au laboratoire jusqu'au milieu de la nuit suivante, vers 3 heures, pour achever les dernières

pesées » (selon H. Le Châtelier).

Sans prétendre vouloir « faire progresser les connaissances », je crois avoir montré la contribution de Dumas (et celle, citée dans la publication de 1833, de son élève Polydore Boullay, malheureusement décédé très jeune des suites d'un dramatique accident de laboratoire) au développement d'une chimie devenue incontournable, celle de l'acide carbonique. J'ajoute, pour terminer, que nous avons pu vérifier plusieurs travaux de Dumas sur ce sujet et obtenir exactement les mêmes résultats que ceux décrits dans ses publications, ce qui est loin d'être toujours le cas lorsque l'on veut reproduire les expériences des publications modernes. Peu de gens savent l'importance industrielle des réactions chimiques découvertes par Dumas et mises en œuvre actuellement, selon ses modes opératoires originaux, à l'échelle de plusieurs milliers de tonnes/an. Les intermédiaires obtenus sont utilisés pour la fabrication de produits destinés à soulager l'humanité comme des médicaments indispensables (anti-sida de nouvelle génération, anti-thrombotiques, anti-arthritiques, etc.) ou même de lentilles organiques correctives (20 000 t/an de polymère du carbonate d'allyle diglycol) ».

Jean-Pierre Senet

« Mon cher Sillion,
Les gronderies de Madame Fournier sont parfaitement justifiées ; j'ai eu tort de croire ce que disaient certains bons auteurs concernant les dates de promotions de J.-B. Dumas. Ils ne méritaient pas ma confiance.

J'ai surtout eu tort de ne pas avoir cité mes sources bibliographiques : toutes les lettres mentionnées se trouvent aux Archives du Collège de France, 52, rue du Cardinal Lemoine, 75005 Paris.

Avec mon bon souvenir à Madame Fournier et, pour vous, ma vieille amitié ».

Jean Jacques

L'article sur les BTS, DUT et licences professionnelles (*L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 30) a incité M. Périchet, responsable de l'IUT

de chimie de Lyon, à nous faire les commentaires suivants.

La rédaction

« J'ai bien reçu l'article de *L'Actualité Chimique* concernant les études courtes BTS, DUT... et je vous en remercie. J'ai deux remarques à formuler :

- Dans sa réponse à la question « Pouvez-vous comparer les formations BTS et DUT » (page 32), Mme Catherine Ripert a des réflexions non fondées sur l'enseignement à l'IUT lorsqu'elle dit : « Les études en STS nécessitent d'être un élève régulier et bosseur. Les absences sont suivies alors que dans les IUT, on est plus au régime fac ».

Je m'élève tout à fait contre cette vision des choses. Les élèves en DUT sont aussi réguliers et bosseurs car le contrôle est continu et l'horaire (1 800 heures en deux ans et 10 semaines de stages) ne laisse pas de temps à la rêverie. La présence y est obligatoire (voir les statuts et programmes pédagogiques des IUT). Les contrôles de présences sont permanents et le jury de fin d'année est tout à fait habilité à refuser le DUT pour cause d'absences trop nombreuses.

Je suis prêt à la rencontrer ou à lui faire rencontrer des collègues de divers IUT qui lui confirmeront mes propos.

- Dans le dernier paragraphe de la partie sur les DUT (page 35), vous avez fait un raccourci de mes propos : « le gouvernement avait demandé aux membres des assemblées de chefs de département... ».

Il aurait mieux valu dire « le ministère de l'Éducation nationale avait sollicité diverses Assemblées de l'IUT (Assemblée des Directeurs d'IUT, Présidents d'Assemblées de Chefs de Département, Assemblée des Présidents de Conseils d'Administration des IUT, Commissions Pédagogiques Nationales...) ».

Gérard Périchet



Une division « Food Chemistry » à la SFC ?

Hervé This*

Où sont les chimistes français qui s'intéressent à l'aliment ? Certains sont membres de la SFC, et d'autres ne le sont pas. Les premiers ne sont pas tous dans la division Chimie analytique. Ni dans la division Chimie physique. Certains sont peut-être dans le club Histoire de la chimie, et d'autres ailleurs.

Bref, les talents français dans cette discipline qui semble bien française aux Français sont très dispersés. Cette dispersion explique-t-elle qu'aucun Français ne soit cette année dans le comité organisateur d'Eurofood Chem ?

L'INRA regroupant de nombreux spécialistes français de l'aliment, on pourrait considérer que la SFC peut se reposer sur l'organisme agronomique et que ses divisions doivent rester centrées sur des disciplines, c'est-à-dire des types d'études homogènes. Toutefois, les chimistes du CNRS intéressés par le thème seraient alors injustement délaissés, et la communauté divisée. D'autre part, l'intérêt profond des collègues est sans doute une force de rassemblement plus puissante : pour un spécialiste de la science des aliments, c'est l'aliment qui prime, et non l'analyse, ou la chimie physique, etc.

L'Europe étant une force qui doit être créée, doit-on considérer que la constitution d'une division de chimie de l'aliment est trop tardive, et que l'on doit plutôt inviter les collègues à adhérer à une division européenne ? Les deux initiatives ne s'excluent pas.

La question de fond que je propose de poser ici est : comment attirer à la SFC les talents encore trop dispersés ? En découle la question : la constitution d'une division de science des aliments pourrait-elle faire venir à la SFC des collègues qui n'en sont pas membres ?

Cette question m'a été posée, sous une forme un peu différente, par Igor Tkatchenko, à Dijon, et François Mathey, à qui j'évoquais l'idée, s'est aussitôt lancé dans une réflexion sur le nom d'une division de science des aliments. Oui, c'est bien la « food chemistry » qui est en débat, et c'est sous ce nom que les sociétés chimiques des autres pays regroupent leurs adhérents intéressés. Mais François Mathey semblait penser – et je partage son idée – qu'un nom français s'imposait. Science de l'aliment ? Science des aliments ? Consulté,

Jean-Marie Lehn a fait observer qu'il fallait sans doute s'éloigner du « food » anglo-saxon, car il redoute pour les avoir trop pratiqués ces « let's have food » qui oublient le deuxième aphorisme de Jean-Anthelme Brillat-Savarin : « *Les animaux se repaissent ; l'homme mange ; l'homme d'esprit seul sait manger* ». Et il propose en conséquence de ne pas oublier le goût, qui est la véritable finalité.

Alors, faut-il créer une division « Chimie des aliments et du goût » ? Et comment ?

A la première réponse, vous avez compris que je suis en faveur de la constitution d'une communauté de collègues partageant un intérêt. Ce qui m'incite à passer à la seconde question. Pour promouvoir un regroupement, il faut l'annoncer. L'annoncer à l'extérieur de la SFC. Aux chercheurs de l'INRA, aux chercheurs du CNRS, dans les journaux de science de l'aliment, dans les journaux destinés à l'industrie agroalimentaire. Et comme la perspective de regroupement est insuffisante, il faut montrer aux adhérents potentiels de la SFC qu'ils trouveront un intérêt à venir dans cette nouvelle division. Que proposer ? C'est la question que je pose à mes collègues déjà membres de la SFC.

Pour ma part, je mets sur la table mon « Séminaire INRA/Collège de France de Gastronomie moléculaire », dont les comptes rendus sont déjà en ligne sur le site de la SFC. Ces réunions mensuelles (tous les troisièmes jeudis du mois, de 16 à 18 heures, à l'École supérieure de cuisine française ; entrée libre sur invitation) réunissent ceux qui s'intéressent aux transformations chimiques et physiques qui ont lieu en cuisine. Des chefs, des enseignants et des chercheurs viennent examiner des problèmes tels que « quand doit-on saler la viande grillée : avant, pendant ou après la cuisson ? » ou « comment éviter l'odeur des choux-fleurs qui cuisent ? », ou encore « comment conserver verts les haricots verts lors de leur cuisson ? ». L'analyse de ces questions débouche sur la définition d'expériences, culinaires ou scientifiques, qui sont effectuées par les participants au séminaire et dont les résultats sont présentés dans les séminaires suivants.

Assez sur ce point. La division Chimie des aliments et du goût ne doit certainement pas se résumer à cette « gastronomie moléculaire » que je promeus. Il y a tellement plus, dans les laboratoires et dans les industries !

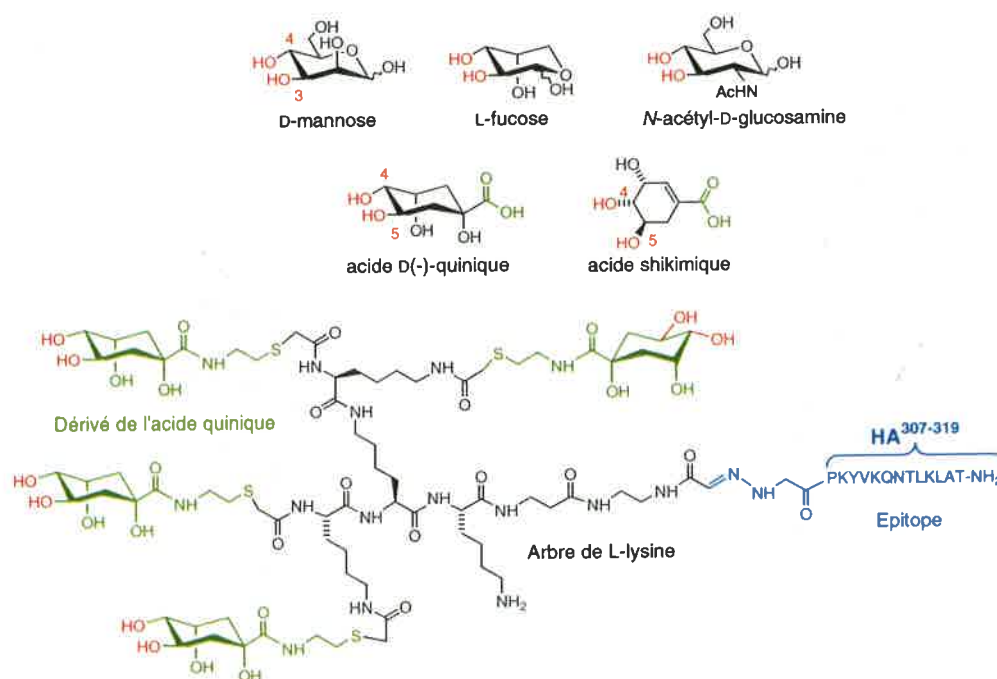
* INRA-Collège de France, 11, place Marcelin Berthelot, 75005 Paris. E-mail : hthis@paris.inra.fr

DÉVELOPPEMENT DE GLYCOMIMÉTIQUES POUR LE CIBLAGE DES CELLULES DENDRITIQUES HUMAINES VIA LE MANNOSE RÉCEPTEUR

Cyrille GRANDJEAN, Gerhild ANGYALOSI, SEDAC-Therapeutics*

La vectorisation d'antigènes vers les cellules constitue une stratégie vaccinale attrayante (voir *L'Actualité Chimique*, 2001, n°1) : en particulier, la capture d'antigènes, lorsqu'ils présentent de multiples résidus sucrés tels que D-mannose, L-fucose ou N-acétyl-D-glucosamine, conduit à une activation particulièrement efficace de la réponse immunitaire par les cellules dendritiques. Dans ce cas, la reconnaissance et l'internalisation des antigènes est médiée par un récepteur membranaire, le mannose récepteur. La liaison au mannose récepteur semble reposer principalement sur la coordination d'un ion calcium par des résidus asparagines et acides glutamiques du domaine de reconnaissance du récepteur et deux fonctions hydroxyles vicinales en conformation (+)-synclinale du ligand (fonctions 3- et 4-OH sur le mannose).

Sur la base de ces hypothèses structurales, les **acides D(-)-quinique et shikimique**, composés naturels disponibles commercialement, ont pu être proposés comme **bioisostères du D-mannose dans l'interaction avec le mannose récepteur** : le cycle pyranosique de l'hydrate de carbone est remplacé par un cyclohexane substitué par une fonction acide carboxylique, ce qui facilite considérablement l'incorporation de ces composés dans des structures dendrimériques stables, présentant la valence nécessaire pour une bonne liaison au récepteur [1,2].



* SEDAC-Therapeutics - Institut de Biologie de Lille
1, rue du Professeur Calmette - 59021 Lille Cedex
www.sedac-therapeutics.com

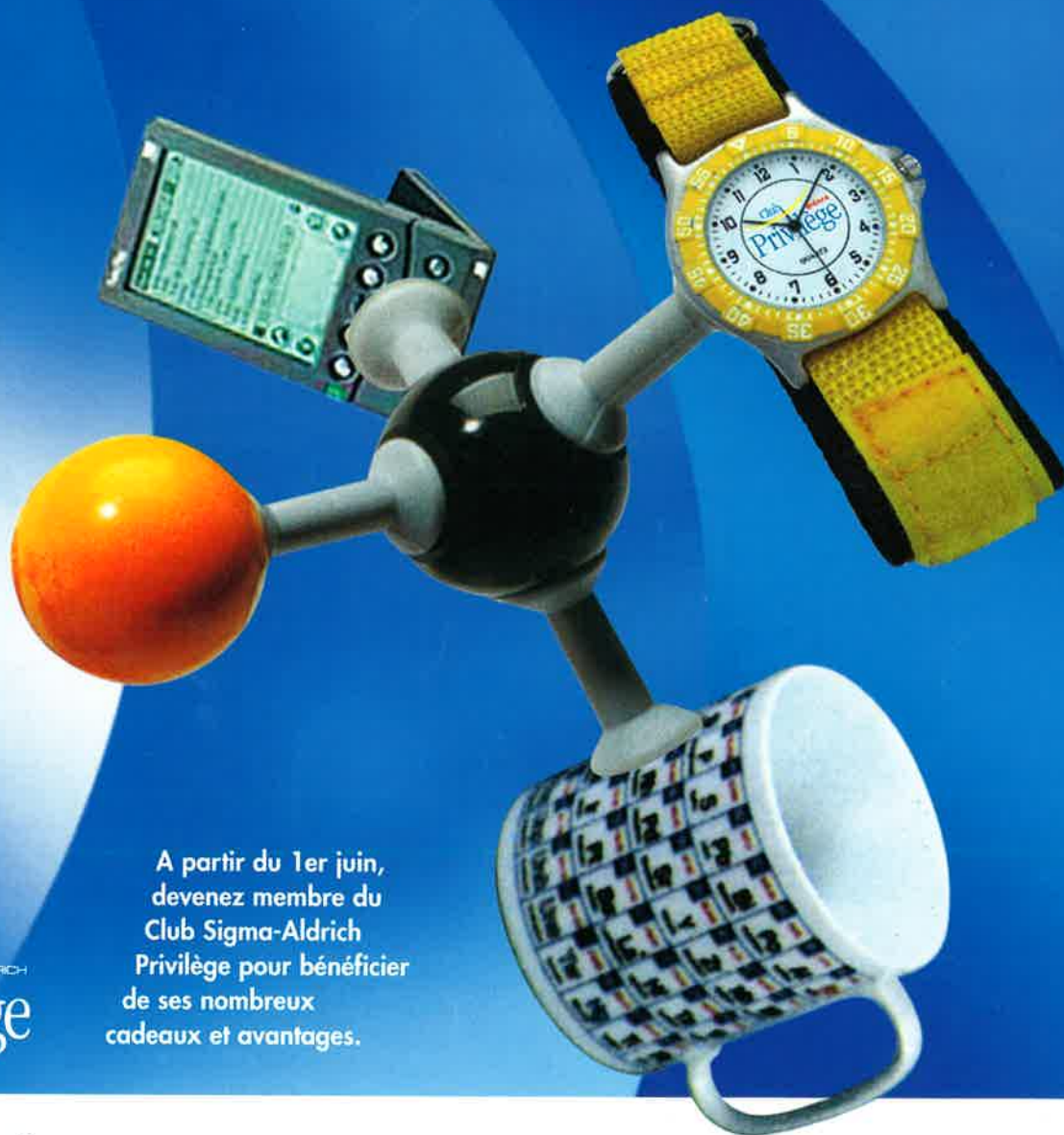
Cyrille.Grandjean@sedac-therapeutics.com

[1] Grandjean, C., Angyalosi, G., Loing, E., Adriaenssens, E., Melnyk, O., Pancré, V., Auriault, C., Gras-Masse, H., *ChemBioChem*, 2001, sous presse.

[2] Grandjean, C., Gras-Masse, H., Melnyk, O., *Chem., Eur.J.*, 2001, 7, 230-239.

CHIMISTES, VOICI LA NOUVELLE MOLECULE «CADEAU»

INVENTÉE POUR VOUS
PAR LE CLUB SIGMA ALDRICH PRIVILÈGE



A partir du 1er juin,
devenez membre du
Club Sigma-Aldrich
Privilège pour bénéficier
de ses nombreux
cadeaux et avantages.

Club
SIGMA-ALDRICH
Privilège

Coupon réponse

Je souhaite recevoir des informations sur les
services et les avantages du Club Sigma-Aldrich Privilège

Nom		Prénom	
Société/Laboratoire			
Service			
Adresse			
Code Postal		Ville	
Tél.		Fax	E-mail

Sigma-Aldrich - L'Isle d'Abeau Chesnes - B.P. 701 - 38297 St-Quentin Fallavier Cedex - Tél : 04 74 82 28 89 - Fax : 04 74 99 90 61 - Email : fracsp@eurnotes.sial.com

Les marques
du groupe
Sigma-Aldrich

 **SIGMA**

 **ALDRICH**

 **Fluka**

 **Riedel-de-Haën**

 **SUPELCO**