

Mensuel
numéro

10

Octobre 2001

l'actualité chimique



Biomédical

Énergie

Polymères
du
futur



Télécommunications

Techniques de séparation



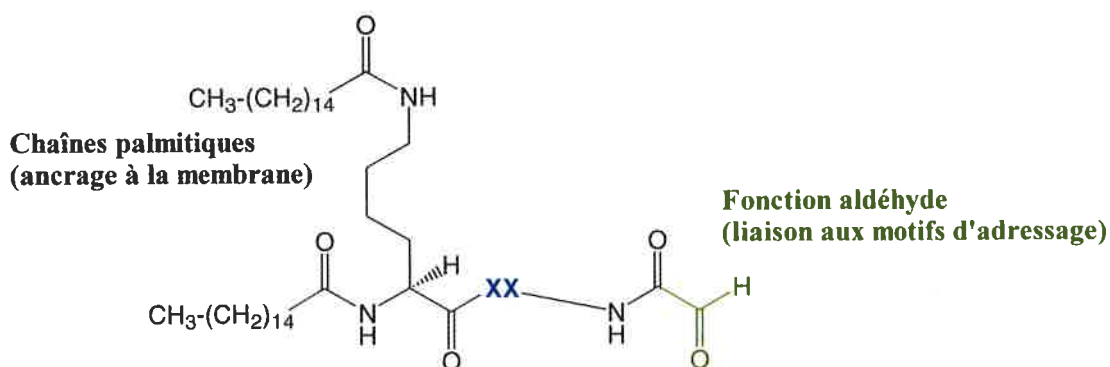
SYNTHÈSE D'ALDÉHYDES AMPHIPHILES POUR L'ANCRAGE DE BIOMOLÉCULES A DES MEMBRANES

Cyrille GRANDJEAN, SEDAC-Therapeutics*

De nombreuses études biologiques ou la mise au point de formulations nécessitent la modification des propriétés physico-chimiques ou de surface de bi-couches lipidiques. Par exemple, le transport sélectif de drogues vers leur cible cellulaire par des liposomes requiert l'habillage de ces derniers par des motifs de reconnaissance ou d'adhésion tels que oligosaccharides, peptides ou protéines (séquence RGD, anticorps...).

Cependant, l'insertion durable de ces biomolécules, généralement hydrophiles, dans les liposomes n'est rendue possible qu'après leur modification par au moins deux chaînes grasses proximales. L'étape de lipidation conduit à des produits peu solubles et difficiles à purifier. Lier de façon covalente la biomolécule pré-purifiée à une ancre fonctionnalisée, préalablement insérée dans une membrane constitue une stratégie attrayante pour contourner les difficultés synthétiques.

Des aldéhydes bi-lipidiques ont été préparés [1, 2]. Ces derniers ont pu être incorporés à des liposomes et liés à des oligosaccharides ou à des peptides porteurs d'une fonction hydrazine.



**XX = bras espaceur = -Tyr-Lys-NH-(CH₂)₃- ou
-Tyr-NH-(CH₂)₃O[(CH₂)₂O]₂-(CH₂)₃-NH-COCH₂OCH₂CO-Gly-NH-(CH₂)₃-**

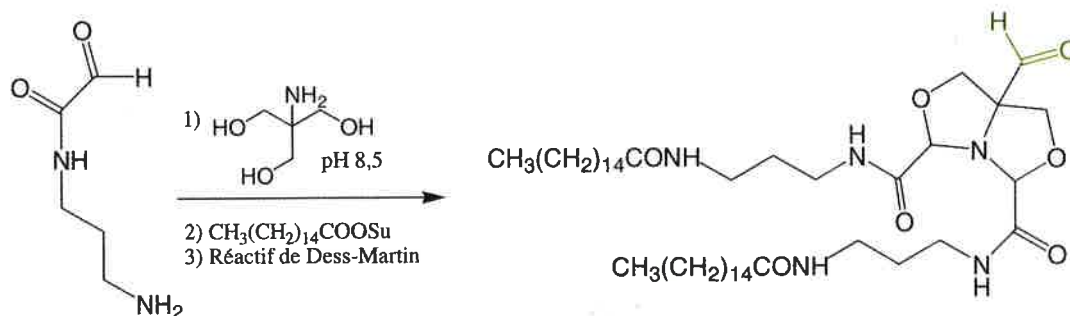


Schéma : exemples d'aldéhydes di-palmitoylés.

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. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), 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. Gauduel (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).

Journalistes stagiaires : E. Champion, C. Droniou.

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 Zerkoutni 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. 56.

Couverture

Prothèse Hermès © CEREVER. Renault

Laguna équipée d'une pile à combustible

De Nora. Traitement de l'eau, photo PERMO.

Téléphone cellulaire Ericsson. DR.

(voir article p. 9).

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.

2 Éditorial

L'énergie durable, par B. Sillion

3 Recherche

3 Génie chimique dans l'industrie automobile, par E. Fontes et E. Nilsson

9 Synthèse macromoléculaire et matériaux polymères. Défis et enjeux de demain, par Y. Gnanou

Communications

14 New archeometric method for wood based on enzymatic biosensor, par I. Campanella, A. Antonelli, G. Favero et M. Tomassetti

21 Industrie

21 L'industrie chimique finlandaise, colonne vertébrale de l'économie nationale, par G. Schorsch

27 Enseignement

27 Les diplômes de chimie dans l'enseignement supérieur français (5).

La chimie à l'université : 3^e cycles, par E. Champion et S. Bléneau

Les travaux pratiques

38 Vers la synthèse d'un antibiotique peptidophosphorylé, l'Alafosfaline, par C. Grison, C. Comoy et P. Goutrot

50 Brèves scientifiques

52 Informations générales

54 Livres et médias

57 Manifestations

57 Les modèles pour décrire la liaison chimique. 17^e JIREC, compte rendu des discussions d'ateliers. Marne-La-Vallée, 23-26 mai 2000, par R. Lissilour

59 Calendrier

63 Activités de la SFC

64 Bourse de l'emploi

65 Courrier des lecteurs

66 Tribune libre

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 (18,29 €)



Éditorial

L'énergie durable

Nous avons publié récemment dans le journal un article consacré au « pétrole durable », c'est-à-dire produit par une industrie pétrolière prenant en compte l'aspect environnemental en se préoccupant du devenir du CO₂ (*L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 3).

Je viens de lire un remarquable petit livre* qui traite des perspectives de l'énergie en se plaçant résolument dans une analyse de développement durable, c'est-à-dire prenant en compte les besoins de la société, l'impact sur l'environnement et l'économie. Ce livre, publié sous l'égide de la Société Française de Physique, aborde le problème de l'évolution des sources d'énergie à partir du constat de la situation actuelle que l'on peut résumer ainsi : le monde consommait en 1998 plus de 10 milliards de tonnes d'équivalent pétrole (tep), soit plus de 117 milliards de MegaWatt/heure et environ 73 % de cette consommation provenait des combustibles fossiles (pétrole, charbon, gaz). La contribution du nucléaire n'était que de 6,1 %, au même niveau que celle des systèmes hydrauliques. Cette consommation n'est pas, on le sait, équitablement répartie dans le monde et, par exemple, la consommation par habitant est aux États-Unis environ 2 fois ce qu'elle est en Europe et au Japon et 9 fois ce qu'elle est en Chine.

Quelle sera l'évolution des différentes sources d'énergie dans le futur ? C'est ce qu'expliquent les auteurs en fonction des réserves de matières premières, du rendement de leur transformation en énergie, du coût des investissements et de la production, et de la protection de l'environnement. De cette analyse, il ressort des informations comparatives sur les avantages et les inconvénients des différents moyens de produire l'énergie, et le lecteur, grâce aux données techniques et économiques qui lui sont fournies, peut se faire une opinion objective sur les choix pour le futur. En outre, on discerne mieux après cette lecture les verrous scientifiques ou technologiques qu'il faudra débloquer pour que l'on se place dans une perspective durable.

Si j'évoque l'intérêt de ce livre dans cet éditorial et non dans la rubrique « Livres et médias », c'est

parce qu'il me semble que la Société Française de Physique joue pleinement son rôle de « société savante » en abordant, sans passion, un sujet d'actualité générateur de polémiques parce que les intervenants dans le débat n'utilisent pas les bons arguments.

Il ne manque pas de sujets de société dans lesquels la chimie est impliquée qui pourraient faire l'objet d'ouvrages de synthèse sous le couvert de la SFC... comme le fait la SFP !

■ Après cet « hommage du vice à la vertu », revenons à notre numéro. Pierre Vermeulin, dans une tribune libre, pose la question de la « chimie de l'environnement ». Si l'on comprend que résoudre un problème de protection de l'environnement peut ressembler à résoudre un problème de l'industrie, avec mobilisation de différentes disciplines vers un objectif, on perçoit moins bien l'émergence d'une discipline spécifique, sauf peut-être pour des cas particuliers comme la chimie dans l'atmosphère ou dans les sols, mais la discussion est ouverte...

La communauté des analystes nous propose à nouveau des articles. Merci, je souhaite que même après le lancement de « ABC » (*Analytical and Bioanalytical Chemistry*) qui sera leur journal européen, cette communauté continue à nous adresser des revues.

Comme beaucoup j'imagine, j'avoue que je ne connaissais pas l'importance de la chimie finlandaise. Il n'y a donc pas de relation entre la taille d'un pays et son importance dans le domaine industriel de la chimie. La Suisse l'avait déjà démontré. Que se passe-t-il en France ?

■ Je ne peux terminer ces lignes sans adresser un témoignage de sympathie profondément attristée à nos amis américains.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

*Bobin J.-L., Nifenecker H., Stéphan C., *L'énergie dans le monde : bilan et perspectives. Un dossier scientifique*, EDP Sciences, mars 2001.

Au moment d'envoyer ce numéro à l'impression, nous apprenons avec tristesse le terrible accident survenu à Toulouse. Toute notre sympathie va aux victimes et à leurs familles. Au journal, nous nous efforcerons de participer au débat qui s'impose sur les risques chimiques.

La Rédaction



Génie chimique dans l'industrie automobile

Ed Fontes*, docteur es sciences, chef de produit chez Comsol AB et Eva Nilsson*, docteur es sciences, Catella Generics AB

La conception des réacteurs catalytiques a permis aux moteurs de véhicules de devenir considérablement plus propres au cours des deux dernières décennies. Les fabricants automobiles ont consacré beaucoup d'efforts à la réduction des émissions de gaz nocifs produits par le moteur à explosion. Cependant, il s'avère encore difficile d'éliminer les émissions de NO_x et SO_x qu'engendre ce procédé.

Dans les moteurs automobiles classiques, l'énergie chimique de l'essence est convertie, lors de la combustion, en énergie mécanique au moyen de production de chaleur. Le rendement de ce procédé est limité par la formule du rendement énergétique du cycle de Carnot. Avec la nouvelle génération de piles à combustible, on a un procédé plus efficace et une des principales solutions de remplacement pour la production d'énergie mécanique des véhicules de l'avenir. Ces piles à combustible fonctionnent essentiellement comme des batteries. Toutefois, si les batteries peuvent être considérées comme des réacteurs discontinus, les piles à combustible sont, quant à elles, des réacteurs continus. Dans un moteur fonctionnant grâce à une pile à combustible, l'énergie chimique du combustible est convertie en énergie électrique et, par la suite, en énergie mécanique par un moteur électrique. Ce procédé permet de contourner les limites du cycle de Carnot. Le rendement théorique est alors considérablement plus élevé qu'avec le moteur à explosion. Ainsi, une voiture propulsée par pile à combustible pourra-t-elle parcourir des distances plus importantes en consommant la même quantité de carburant, comparée à une voiture conventionnelle. Les émissions de dioxyde de carbone sont par conséquent réduites puisque de moindres quantités de carburant sont consommées pour une même distance parcourue. Les basses températures permises par ce procédé éliminent pratiquement la production de NO_x et de SO_x .

La conception des véhicules propulsés par pile à combustible s'est accélérée au cours des cinq dernières années. La compétition entre les différents acteurs de ce secteur augmente et la bataille est déjà commencée pour remporter les parts de ce

marché au potentiel immense. Le développement technologique est une des principales armes à ce stade avancé et de petites entreprises maîtrisant les techniques liées aux piles à combustible se sont associées aux grandes marques de l'industrie automobile.

La modélisation mathématique est un outil important dans le développement des systèmes de piles à combustible. L'association de la modélisation et des expériences a montré qu'elle permettait de réduire les coûts, d'accélérer les étapes de la fabrication des prototypes et d'avoir une compréhension plus rapide de ces nouveaux systèmes. L'optimisation de la pile à combustible, associée à ses équipements auxiliaires et au fonctionnement du moteur électrique, exige un nombre considérable de calculs mathématiques.

Les avancées techniques dans le secteur informatique ont permis de réaliser, avec des stations de travail ou même de simples ordinateurs individuels, des simulations qui exigeaient il y a quelques années des supercalculateurs. Grâce à ce développement, les simulations numériques sont accessibles à un nombre croissant d'ingénieurs.

Dans ce document, nous allons examiner le système composant une pile à combustible au travers d'un ensemble de modèles mathématiques, en se focalisant sur l'électrochimie dans la pile à combustible elle-même. Nous allons examiner les processus tels qu'ils se déroulent au cœur du système de la pile à combustible, c'est-à-dire dans les électrodes et l'électrolyte à l'intérieur des cellules constituant la pile. Ces processus sont étudiés au niveau microscopique, où des agglomérats individuels, formés de particules de catalyseurs, d'un squelette de carbone et de l'électrolyte polymère, sont modélisés, mais également au niveau d'une cellule élémentaire constituée d'une anode, d'une cathode et de l'électrolyte qui les sépare. Nous examinerons également les modèles du réacteur constitué par le reformeur et le brûleur catalytique du convertisseur de combustible. Pour finir, nous étudierons la conception des plaques bipolaires et leur influence sur les pertes par effet Joule dans l'ensemble des cellules de la pile à combustible.

* Contact : Éric Favre, Comsol France. E-mail : eric@comsol.com

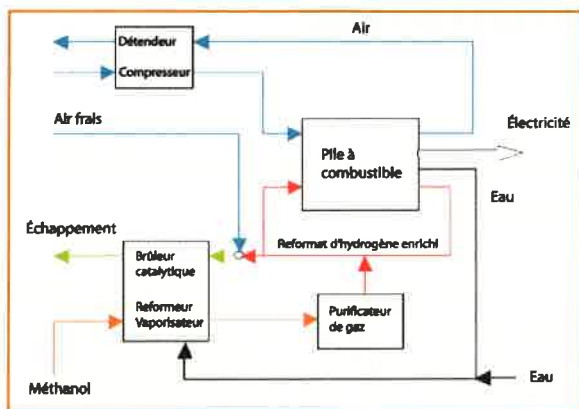


Figure 1 - Schéma simplifié des entrées et sorties dans un système de pile à combustible.

Tous les modèles représentés dans les figures de ce document ont été réalisés avec le progiciel Femlab, qui travaille par éléments finis. Une des fonctions les plus puissantes de Femlab est d'offrir la possibilité de définir arbitrairement des systèmes non linéaires d'équations aux dérivées partielles et de coupler celles-ci de manière totale. Ceci rend Femlab extrêmement efficace pour manipuler les non-linéarités qui interviennent lorsque nous modélisons des réacteurs et lorsque nous traitons la cinétique aux électrodes de la pile à combustible.

Le système de la pile à combustible

La structure du système de la pile à combustible peut être simplement définie par les composants suivants : un convertisseur de combustible, un système d'aération, la pile à combustible et un système de contrôle de l'eau et de la chaleur. La figure 1 montre un schéma simplifié des entrées et sorties d'un tel système.

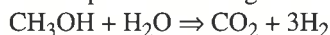
Le combustible, le méthanol dans le cas de la figure 1, entre dans le convertisseur de combustible où il est converti en hydrogène. Le reformat d'hydrogène ainsi produit est purifié par élimination des sous-produits qui peuvent endommager le catalyseur de la pile, tel l'oxyde de carbone. Le reformat à haute teneur en hydrogène ainsi purifié et humidifié est conduit vers l'anode où l'hydrogène est oxydé, tandis que l'oxygène est réduit à la cathode. L'eau est utilisée pour humidifier l'hydrogène. Elle est transportée de l'anode à la cathode par électro-osmose. L'air arrive à la pile par un compresseur. L'évacuation de la compression de la chambre cathodique se fait au travers d'un détendeur afin de regagner une partie de l'énergie de la compression. De l'air est également fourni au convertisseur de la pile à combustible. Le courant continu produit au cours de

ce processus est transféré à un convertisseur de puissance avant d'alimenter le moteur électrique. Le combustible utilisé contient encore un peu d'hydrogène, qui est mis en combustion dans un brûleur catalytique, et la chaleur ainsi produite est utilisée dans le convertisseur de combustible.

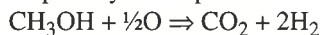
Le convertisseur de combustible et le système auxiliaire

Dans une pile à combustible, du point de vue environnemental, le combustible optimal est l'hydrogène produit au moyen de sources renouvelables telles que l'énergie solaire. Cependant, l'hydrogène est encore difficile à stocker efficacement, malgré les recherches approfondies réalisées avec des hydrures métalliques et des nanotubes.

Le stockage de l'hydrogène dans les alcools et les hydrocarbures s'avère le moyen le plus efficace à l'heure actuelle. Dans les applications automobiles, l'hydrogène peut être efficacement stocké dans le méthanol. Il est possible de reformer le méthanol en hydrogène dans un reformeur extérieur qui est, en fait, un réacteur tubulaire. Le reformage peut être obtenu par un reformage à la vapeur :



ou par oxydation partielle :



L'oxydation partielle permet les démarrages rapides et, puisqu'il s'agit d'une réaction exothermique, il est nécessaire de dissiper la chaleur produite. Le reformage à la vapeur possède un taux de conversion plus élevé. C'est un procédé plus lent et, en tant que réaction endothermique, il faut fournir de la chaleur au système. Dans un réacteur autothermique, on combine les deux systèmes où la réaction de reformage reçoit la chaleur que lui fournit la réaction d'oxydation partielle.

La conception du reformeur est importante pour les performances et le rendement du système dans son ensemble. Il faut qu'il puisse travailler pour des charges faibles ou élevées, et répondre à des demandes de puissance importantes et sans délai lors de l'accélération du véhicule. Le poids et le volume des réacteurs doivent être minimaux et le système de contrôle de la chaleur doit être optimisé pour répondre aux différentes conditions d'exploitation.

La figure 2 montre la distribution de température dans un réacteur tubulaire par reformage à la vapeur du méthanol en hydrogène. Sur cette figure, une chemise réchauffe le reformeur tandis que les réactions dans le cœur du réacteur consomment de la chaleur. Les surfaces courbes que l'on voit dans le cœur représentent des isothermes. Des échelles



Figure 2 - Distribution de température calculée dans la chemise de réchauffage et dans le cœur d'un réacteur de reformage à la vapeur.

de couleurs différentes sont utilisées pour la chemise de réchauffage et pour le cœur, puisque pour ce dernier, les différences de température sont considérablement plus importantes. La chaleur est échangée depuis les canaux de réchauffage qui traversent le matériau hautement conducteur qui constitue la chemise, ainsi que dans le cœur. Nous pouvons calculer la distribution de température en écrivant le bilan thermique dans le réacteur et en considérant que le transfert de chaleur s'effectue par conduction et par convection.

On alimente la pile à combustible, où l'hydrogène est consommé, avec du reformat à haute teneur en hydrogène. Cependant, pour éviter la formation de sous-produits venus du convertisseur et optimiser le fonctionnement de la pile, on lui fournit généralement un supplément de combustible. Les rejets de la pile sont alors envoyés vers un brûleur catalytique et la chaleur produite pendant la combustion est utilisée ensuite dans le convertisseur de combustible. L'avantage du brûleur catalytique est que la combustion se fait à basse température, minimisant ainsi la production de NO_x . Le brûleur catalytique peut être constitué d'un fritté de palladium. La figure 3 montre la distribution de la réaction à l'intérieur du brûleur catalytique. La répartition du débit est obtenue en combinant le bilan massique avec la loi de Darcy pour l'écoulement dans les

milieux poreux. Dans ce cas, nous supposons qu'au cours d'un accident de fabrication, une des parois du brûleur est devenue trop mince, ce qui conduit à une répartition non uniforme des débits à travers le catalyseur poreux et à une combustion également non uniforme. Dans la figure 3, la couleur rouge représente des zones de taux de combustion plus élevés en raison d'un transfert convectif de combustible plus important. Ceci peut conduire à un déséquilibre de température pouvant entraîner l'inflammation du jet de gaz.

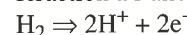


Figure 3 - Distribution de la réaction dans un brûleur catalytique. Une asymétrie dans la paroi poreuse du brûleur induit des non-uniformités dans les performances du procédé.

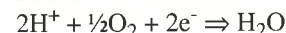
Les électrodes et l'électrolyte dans la pile à combustible

Une pile à combustible fonctionne sur le principe de la séparation de l'oxydation d'un combustible, par exemple l'hydrogène, et de la réduction de l'oxygène. L'oxydation et la réduction ont lieu respectivement à l'anode et à la cathode. Des électrons sont émis vers un circuit externe à l'anode et reçus par ce même circuit à la cathode.

Réaction à l'anode :



Réaction à la cathode :



Le circuit externe est complété par une charge extérieure, le convertisseur de puissance raccordé au moteur électrique, tandis que le transport de protons dans l'électrolyte complète le circuit à l'intérieur de la pile à combustible (voir la figure 4). Le courant est transporté par conduction ionique dans

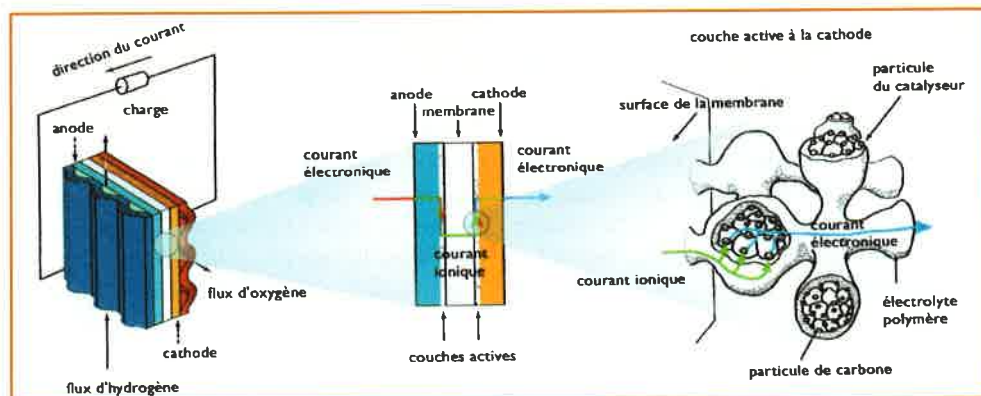


Figure 4 - Schéma de principe d'une cellule élémentaire d'une pile à combustible à électrolyte polymère solide. Le processus dans la couche active est représenté pour la réaction à la cathode.



l'électrolyte, tandis qu'il s'établit par conduction électronique dans le circuit externe, via les catalyseurs et le renforcement des électrodes à l'anode et à la cathode. Les réactions d'oxydation et de réduction électrochimiques à l'anode et à la cathode servent de transfert de charge entre les conceptions ionique et électronique.

On classe traditionnellement les piles à combustible selon la composition de leurs électrolytes, par exemple une membrane polymère échangeuse de protons sert d'électrolyte dans la pile à combustible à électrolyte polymère solide (en anglais, PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell). La *figure 4* montre le principe de la pile à combustible, représentée ici par une seule cellule élémentaire et son électrolyte polymère solide. Les électrodes sont du type à diffusion de gaz et sont constituées par une structure d'appui en carbone avec des pores chargés de gaz et par une couche active qui contient également un électrolyte polymère et un catalyseur solide. La structure d'appui en carbone permet la migration des électrons entre les sites réactifs des catalyseurs. Les électrodes de diffusion de gaz sont conçues pour augmenter au maximum la zone disponible pour la réaction, pour minimiser la résistance au transport de l'oxygène et de l'hydrogène vers les sites réactifs, ainsi que pour minimiser la résistance au transport des protons migrant entre les sites réactifs au niveau des électrodes.

L'oxydation de l'hydrogène a lieu aux sites réactifs du catalyseur et sert de réaction de transfert de charge entre les courants électronique et ionique. La réaction exige de l'hydrogène qui est transporté depuis les pores chargés de gaz vers les sites réactifs à la surface du catalyseur. L'hydrogène est converti en protons et en électrons. Les électrons migrent à travers le matériau solide constituant l'électrode vers le circuit externe, tandis que les protons sont portés par la membrane échangeuse de protons vers la cathode. Là, les protons réagissent avec les électrons fournis par le catalyseur solide et l'oxygène pour produire de l'eau. La fourniture d'oxygène au site réactionnel doit se faire depuis les pores chargés de gaz au moyen de l'électrolyte polymère incorporé dans la couche active.

Nous pouvons déceler un problème d'optimisation dans la conception de la cathode. L'oxygène doit diffuser vers le site réactionnel alors que, dans le même temps, un électrolyte polymère est nécessaire



Figure 5 - Répartition de la concentration en oxygène autour et à l'intérieur de deux agglomérats du catalyseur dans une cathode de pile à combustible.

au transport des protons vers ce même site. De manière à minimiser la résistance au transport de l'oxygène, le chemin à parcourir à travers le polymère doit être aussi court que possible, tout en conservant suffisamment de matériau polymère de façon à réduire la résistance pour le courant ionique transporté par les protons.

La concentration de l'oxygène à l'intérieur et aux alentours des agglomérats du catalyseur est indiquée sur la *figure 5*. Des

gradients de concentration élevés se développent dans l'électrolyte polymère, à l'intérieur de l'électrode, pour des charges élevées. La modélisation peut servir d'outil puissant pour l'analyse de la répartition du catalyseur et de l'électrolyte polymère à l'intérieur de la couche active des électrodes de la pile à combustible. Les simulations donnent une indication du degré d'utilisation de l'électrode du catalyseur, particulièrement coûteuse. Dans la *figure 5*, nous pouvons voir le cas de deux agglomérats du catalyseur, recouverts par une fine couche d'électrolyte polymère. Les agglomérats forment un col dans lequel l'électrolyte polymère constitue un ménisque qui augmente encore davantage la résistance au transport de l'oxygène. Le modèle est un modèle théoriquement parfait mais le phénomène décrit reste réaliste. Nous traitons le modèle en deux dimensions à l'aide de la symétrie de rotation et des coordonnées cylindriques.

La répartition du potentiel dans une pile à combustible

Une fois que les protons sont produits aux sites réactionnels, ils sont transportés à partir de l'anode par migration dans le champ électrique. Les protons sont ainsi transportés de l'électrode négative à l'électrode positive, c'est-à-dire dans la direction opposée au champ électrique. Toutefois, le champ électrique à l'intérieur de la pile à combustible est inversé pendant ce processus de décharge. C'est ce qu'illustre la *figure 6* où le potentiel à travers la pile est indiqué de manière schématique. Le potentiel est inversé par la discontinuité du potentiel à l'interface entre le catalyseur solide et l'électrolyte polymère. Cette discontinuité fait partie de la surtension globale. Elle est créée partiellement par l'énergie apparente d'activation du transfert électronique

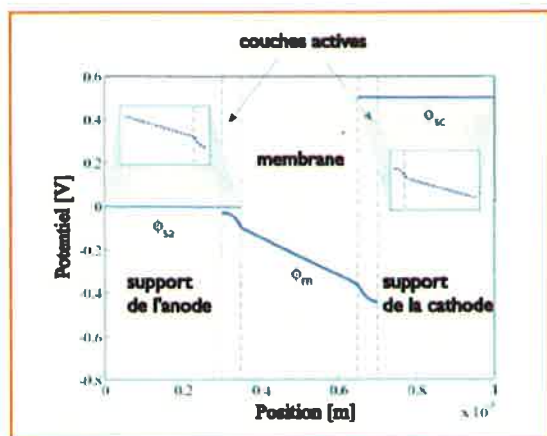


Figure 6 - Croquis représentant le profil de potentiel à travers la pile à combustible lorsqu'une charge est appliquée sur le circuit externe.

entre l'électrolyte et le catalyseur. Comme un des réactifs est l'électron, nous pouvons changer son énergie libre dans l'électrode en modifiant le potentiel, ce qui change également l'énergie d'activation pour la réaction de transfert électronique. Nous pouvons alors voir que le potentiel dans la couche active affiche une courbure qui est typique de la présence de puits ou de sources. La réaction de réduction de l'oxygène, qui s'effectue sur les sites réactionnels des catalyseurs, sert de réaction de transfert de charge entre le courant ionique et le courant électronique. Cette réaction à la cathode exige un apport d'oxygène par les pores chargés de gaz, de protons venus de l'électrolyte polymère, et d'électrons du catalyseur solide. L'eau produite doit être retirée de l'électrode, opération qui s'effectue par évaporation.

La membrane polymère échangeuse de protons a besoin d'être humidifiée de manière à conduire correctement le courant ionique. Les protons entraînent les molécules d'eau par électro-osmose

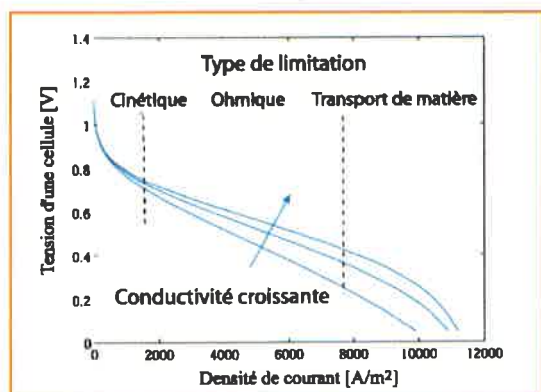


Figure 7 - Polarisation d'une cellule élémentaire pour des conductivités de membrane différentes.

en se déplaçant de l'anode à la cathode. Pour maintenir la membrane humide, le flux d'hydrogène qui entre dans la chambre anodique est humidifié. La figure 7 montre l'influence de la conductivité de la membrane sur la polarisation de la cellule élémentaire.

Une cellule élémentaire produit approximativement 2kA/m^2 pour une tension de pile de 0,8 V. Il est donc nécessaire de coupler plusieurs cellules élémentaires en série de manière à augmenter la tension à des niveaux utilisables. Ceci est réalisé avec un ensemble de cellules de pile à combustible où des plaques bipolaires servent à la fois de séparateurs et de conducteurs de courant entre les anodes et les cathodes adjacentes. Ces plaques bipolaires servent également à alimenter en gaz les électrodes grâce à leur structure à canaux. En complément, les bords des plaques servent de tubulure pour la pile à combustible. La figure 8 montre le principe qui régit un tel ensemble de cellules bipolaires.

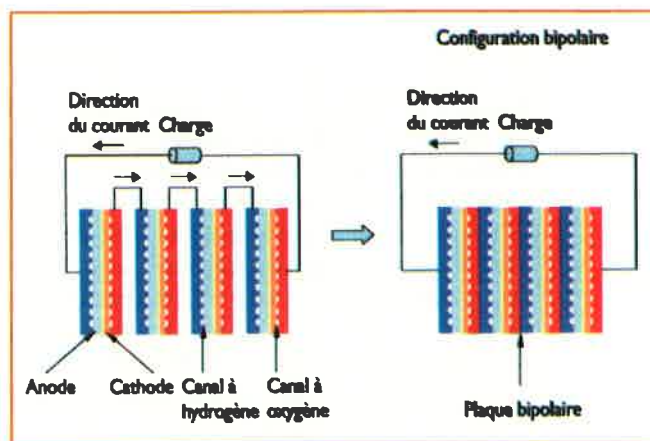


Figure 8 - Croquis représentant un ensemble de cellules bipolaires constituant la pile à combustible.

La conception de la plaque bipolaire est très importante pour les performances de la pile à combustible. Les plaques doivent pouvoir distribuer efficacement le gaz pour diminuer au minimum les limitations de transport de masse tout en fournissant un circuit au courant électronique. La figure 9 montre la répartition du potentiel dans la zone de contact entre l'électrode et la plaque bipolaire. La résistance de contact devra être minimisée et, si la plaque bipolaire est fabriquée dans un matériau métallique, il est important qu'il n'y ait pas de formation de couches d'oxyde de faible conductivité entre l'électrode et la plaque. Les échelles de couleurs indiquées sur la figure sont différentes pour la plaque et l'électrode en raison de la grande différence de conductivité des deux



RECHERCHE

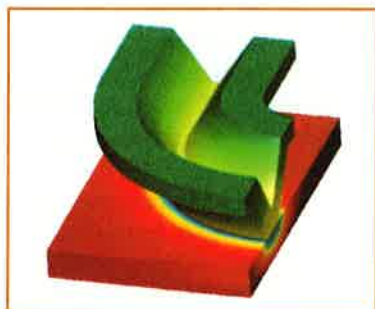


Figure 9 - Distribution du potentiel sur la zone de contact entre une plaque bipolaire et le support de l'électrode dans une pile à combustible. L'échelle de couleurs allant du vert au jaune foncé représente le potentiel dans la plaque métallique. Les couleurs allant du bleu au rouge représentent le potentiel dans l'électrode.

matériaux. Nous pouvons utiliser des modèles comme celui illustré sur la *figure 9* pour analyser

l'influence de la conception de la plaque bipolaire sur les performances de la pile.

Le proche avenir

Les automobiles propulsées avec des piles à combustible sont aujourd'hui une réalité. Elles sont produites en petites séries ou en prototypes. Le coût des matériaux utilisés à l'heure actuelle est encore trop élevé pour une production de masse. Toutefois, les grandes entreprises du secteur automobile s'engagent de manière active à résoudre ces problèmes et prévoient une production à l'échelle industrielle dans les trois années à venir. Il en résulte que certains bus et véhicules circulant dans les zones urbaines seront, dans le futur, propulsés par des piles à combustible. Nous sommes convaincus que la modélisation contribuera au succès de cette nouvelle évolution et nous espérons également que Femlab pourra contribuer à ces travaux.

Le logiciel Femlab

Femlab est un logiciel existant depuis 1998, qui fonctionne sous l'environnement Matlab, et qui permet de modéliser tous les phénomènes physiques, linéaires ou non, temporels ou stationnaires, pouvant s'écrire sous forme d'équations aux dérivées partielles. Les applications sont très variées, du génie chimique à l'électromagnétisme en passant par la mécanique des structures, avec un couplage entre ces différents modes. L'utilisateur peut également définir entièrement ses propres équations. Femlab est un outil de recherche, de développement et d'optimisation, également utilisé à des fins pédagogiques, qui fonctionne sous Unix, Linux, PC ou Mac. Il est développé par la société Comsol, qui existe depuis 1986, et qui est à l'origine des premières boîtes à outils spécialisées de Matlab (« toolboxes »). Comsol a réalisé un chiffre d'affaires en l'an 2000 de 90 MF pour 80 personnes environ et vise, à l'horizon 2005, un chiffre d'affaires de 500 MF pour un effectif de 500 personnes.

• Contact : www.femlab.com





Synthèse macromoléculaire et matériaux polymères

Défis et enjeux de demain

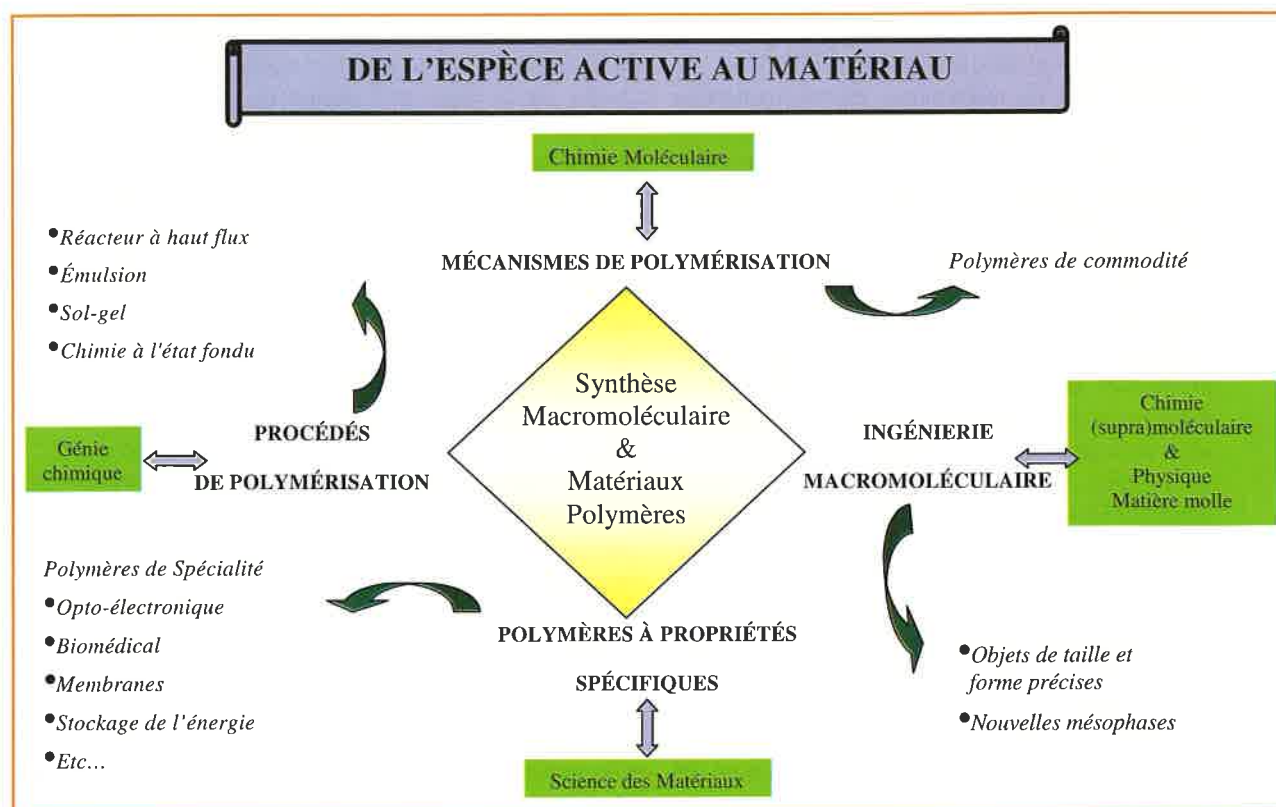
Yves Gnanou*, directeur du LCPO

Quels sont les défis scientifiques et les enjeux technologiques auxquels est confrontée la communauté des polyméristes ? Quelles sont les forces et les faiblesses du dispositif de recherche national face à ces enjeux ? Telles sont quelques-unes des questions auxquelles va tenter de répondre cet article. Mon propos ici n'est nullement de dresser un état des lieux objectif et exhaustif, mais plutôt de partager avec le lectorat de *L'Actualité Chimique* une opinion et des convictions forcément subjectives, acquises au cours des vingt années passées dans différents laboratoires académiques (d'abord comme thésard, puis comme chercheur et enfin comme responsable d'unité). Je m'appuierai donc moins sur des statistiques ou des graphiques que sur ma propre expérience de

chercheur et mes rencontres pour étayer mon analyse et formuler quelques recommandations. Tout l'inverse d'un rapport fouillé, écrit à plusieurs mains et forcément « lissé ».

Ainsi que le montre la *figure* ci-dessous, l'activité des polyméristes – en particulier celle des chimistes – s'inscrit dans quatre grands thèmes qui sont respectivement l'étude des mécanismes de polymérisation, l'ingénierie macromoléculaire, l'élaboration des polymères de fonction et les procédés de polymérisation.

Au-delà de leur forte interpénétration dont témoigne le dynamisme du GFP, ces thèmes se doivent d'interagir avec d'autres champs disciplinaires pour se développer. Sans les nommer de façon exhaustive, ces champs disciplinaires ont



* Laboratoire de chimie des polymères organiques, ENSCPB-CNRS, Université Bordeaux I, 16 avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex. Tél. : 05 56 84 69 87. Fax : 05 56 84 84 87. E-mail : gnanou@enscpb.u-bordeaux.fr <http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo>



pour nom chimie moléculaire, chimie supramoléculaire, physique de la matière molle, science des matériaux, génie chimique, etc.

Examinons tour à tour les préoccupations et les sujets porteurs qui animent les chercheurs intervenant sur chacun de ces thèmes.

Mécanismes de polymérisation

Au début des années 80 – j'étais alors en thèse à l'Institut Charles Sadron – une idée fausse courait avec insistance dans les laboratoires : la découverte de la catalyse « monosite » à partir des métallocènes avait, par un curieux détour, contribué à propager le sentiment que les polymères majeurs avaient tous été déjà inventés. De là à conclure que toute recherche sur de nouveaux mécanismes de polymérisation et sur l'amélioration de la sélectivité des réactions était vaine et sans intérêt, il y avait là un pas que d'aucuns avaient franchi sans grand discernement. Toute proportion gardée, j'aurais tendance rétrospectivement à rapprocher cet épisode de la thèse de l'historien américain F. Fukuyama qui, sur un registre différent, avait décrété la fin de l'Histoire à la suite de la chute du rideau de fer.

Fort heureusement, l'histoire de la chimie des polymères ne s'est pas arrêtée après la découverte de la catalyse « monosite » par les métallocènes ; au contraire, tous les mécanismes de polymérisation ont connu un formidable développement au cours de ces quinze dernières années grâce, en particulier, aux apports de champs disciplinaires connexes à la chimie macromoléculaire, à savoir les chimies organométallique, théorique ou radicalaire, etc.

Les progrès spectaculaires accomplis dans la catalyse de polymérisation des oléfines offrent une excellente illustration de la dynamique de production des connaissances et de la nécessité de réaliser un continuum entre la chimie moléculaire au sens large et celle des polymères. Cette dernière a en effet pleinement bénéficié des avancées conceptuelles de la chimie organométallique des métaux de transition et du tournant moléculaire pris par la catalyse. La découverte de la catalyse « monosite » par les métallocènes du groupe IV – dont une des retombées est l'accès à des polyoléfines de grande homogénéité – a bien entendu induit de nombreux développements, telle la synthèse de copolymères à stéréoblocs à partir de métallocènes « oscillants » ou l'obtention de copolymères à blocs – dont l'un polaire – grâce aux lanthanocènes. La meilleure compréhension des facteurs responsables de la stabilisation de centres actifs – concept de liaisons agostiques – et donc de

l'accroissement de leur sélectivité, est à l'origine des remarquables percées réalisées à partir des métaux de la gauche du tableau périodique. Le terrain était dès lors prêt pour que la catalyse par les métaux dits « mous » (Ni, Pd, Fe) connaisse à son tour des avancées tout aussi spectaculaires. Réputés peu stables par leur propension à donner des réactions de β -élimination, mais intéressants pour leur tolérance vis-à-vis des fonctions polaires, ces métaux se sont avérés d'excellents catalyseurs de polymérisation des oléfines, une fois « habillés » des ligands appropriés. Selon le ligand utilisé, des polyoléfines plus ou moins ramifiées ont été obtenues. Contrairement aux métaux très oxophiles du groupe IV, ceux du groupe VIII présentent l'avantage de permettre une copolymérisation avec des comonomères polaires – et même des copolymères alternés avec CO – ainsi qu'une utilisation dans l'eau.

La polymérisation des cyclooléfines procédant par métathèse a connu une évolution similaire ; des amorceurs à base de ruthénium capables d'induire des processus « vivants », et cela même dans l'eau, sont maintenant disponibles. Les gains réalisés en matière de sélectivité du processus de propagation sont tels que la tendance aujourd'hui est de produire des complexes dotés de sites capables d'amorcer des polymérisations en tandem (deux mécanismes différents à partir d'un même complexe).

Quelle est la place et l'impact de la recherche française dans le concert international ? Compte tenu du faible potentiel engagé (à peine plus de cinq ou six équipes), on ne peut être qu'impressionné devant le ratio retour/investissement, car à l'évidence la contribution française est significative. Le fort soutien que reçoivent ces quelques équipes de la part de l'industrie explique en partie leur succès, mais il ne fait guère de doute que ce thème de recherche gagnerait beaucoup à la mise en place d'une politique scientifique au plan national. Comment en effet ne pas mettre en regard les faibles moyens humains intervenant en catalyse de polymérisation et ceux consacrés au thème général de la catalyse (240 chercheurs et enseignants-chercheurs en section 18 du CNRS) et de la chimie de coordination (250 chercheurs et enseignants-chercheurs). L'école française de la catalyse est reconnue et occupe une place de choix dans le concert international. Quand on discute avec ses représentants les plus éminents sur les défis scientifiques qui les préoccupent, la plupart mettent en avant des sujets tels les catalyseurs pour piles à combustible, la quantité de soufre dans le gazole, la dépollution, mais trop rares sont ceux qui se disent intéressés par la problématique de la catalyse de polymérisation.



C'est dire tout le travail de pédagogie et de décloisonnement qui reste à entreprendre pour établir de fortes collaborations entre organométalliciens et polyméristes, car elles sont la clé des percées scientifiques de demain.

La perception par les organométalliciens des défis scientifiques et des opportunités qu'offre la catalyse de polymérisation est tout autre dans d'autres pays (États-Unis, Grande-Bretagne, Allemagne) ; nombreux sont ceux qui délaissent la catalyse traditionnelle pour s'impliquer dans celle de la polymérisation. Le CNRS a tenté, à travers son programme « catalyse », de rapprocher les communautés, mais cet effort louable n'a guère dépassé le stade du symbole. C'est clairement dans cette direction qu'il faut aller de manière plus volontariste.

Quant à la catalyse dans les polymérisations par étapes ou encore la biocatalyse appliquée à la synthèse des polymères, elles souffrent toutes deux d'un certain isolement et ont, de ce fait, du mal à franchir un seuil critique malgré les efforts méritoires des chercheurs concernés.

La « polymérisation radicalaire contrôlée » (PRC) offre l'exemple des bénéfices qui peuvent être escomptés des rapprochements et du décloisonnement des communautés. Pour avoir compris assez tôt la nécessité de favoriser les collaborations entre chimistes polyméristes (section 15 du CNRS) et ceux des réactions radicalaires (section 16 du CNRS), le CNRS et l'industrie ont permis aux équipes françaises impliquées sur ce thème d'obtenir de remarquables réussites. Ces équipes ont en effet contribué au développement de deux des systèmes de PRC qui apparaissent aujourd'hui comme les plus performants (polymérisation radicalaire contrôlée par de nouveaux nitroxydes d'une part et par des agents d'addition-fragmentation-transfert du type dithiocarbonate d'autre part), permettant aux compagnies françaises concernées d'occuper une position privilégiée. On sait aujourd'hui polymériser de façon contrôlée une très grande variété de monomères et même ceux réputés difficiles, tel l'acétate de vinyle, qui entrent dans la catégorie des systèmes contrôlés. Le temps n'est pas très loin où le pas de la mise sur le marché de produits issus de la PRC sera franchi par ces entreprises.

Quant aux autres processus de polymérisation en chaîne, sans connaître des évolutions aussi visibles que celles évoquées précédemment, ils ont également connu des progrès marquants. Qu'il s'agisse de la polymérisation cationique des éthers vinyliques ou de l'isobutène, de la polymérisation anionique des méthacrylates d'alkyle ou du styrène à très haute température, les polyméristes ont su

concevoir des espèces réactives de très grande sélectivité, capables d'induire des processus vivants.

Ingénierie macromoléculaire

C'est par tradition un domaine de recherche où la contribution française est forte et reconnue, même si elle n'est pas exempte de toute critique. Elle concerne principalement la synthèse d'objets à faible entropie conformationnelle (donc à persistance de forme) et celle de matériaux nanostructurés (copolymères à blocs, hybrides organiques/minéraux).

S'agissant des objets de persistance de forme, les chercheurs français ont apporté un concours significatif non seulement au renouvellement des méthodologies de synthèse, mais aussi à la conception d'architectures totalement nouvelles (dendrimères, écouvillons, rotaxanes). Cette activité dépasse largement les contours de la communauté des polyméristes pour embrasser plus largement certaines équipes de chimistes organiciens (section 16 du CNRS) et d'organométalliciens (section 18 du CNRS) au grand bénéfice de ce thème de recherche. En revanche, on ne peut que regretter le peu d'écho qu'ont trouvé les concepts d'auto-assemblage auprès de ceux des polyméristes intéressés à l'ingénierie macromoléculaire.

Le cloisonnement entre chapelles étanches ne saurait à lui seul expliquer le faible engouement des polyméristes pour la synthèse de superstructures par une approche fondée sur l'auto-assemblage. Il faut dire que les polyméristes pratiquent la synthèse de matériaux supramoléculaires depuis longtemps, bien avant que le terme de « supramoléculaire » ne soit de mode. Après tout, les cristaux liquides utilisés dans les écrans, le contrôle de la cristallisation dans les polymères ou encore celui des mésophases dans les copolymères à blocs, sont autant d'exemples de matériaux supramoléculaires issus de la manipulation d'interactions non-covalentes. Ce que l'on peut regretter de la part de la communauté des polyméristes français, c'est qu'elle n'ait pas perçu l'apport spécifique du concept d'auto-assemblage en ingénierie macromoléculaire par rapport à celui d'auto-organisation avec laquelle elle est depuis longtemps familière ainsi que le montrent les exemples précédents. Il y a, à l'évidence, une confusion dans les esprits entre les notions d'auto-assemblage et d'auto-organisation, qui sont toutes deux fondées sur l'établissement d'interactions non-covalentes. À l'inverse de celles intervenant dans l'auto-organisation, celles responsables du phénomène d'auto-assemblage –



RECHERCHE

typiquement les liaisons hydrogène – sont plus directionnelles et plus spécifiques. Certes, on peut obtenir des objets de taille et de forme précise par auto-organisation, mais il est clair que l'auto-assemblage offre un potentiel si ce n'est pas supérieur, en tout cas différent de celui de l'auto-organisation, avec en particulier la possibilité de préparer des structures de connectivité bien définie. Ce sont aujourd'hui de jeunes chercheurs qui démontrent avec talent l'intérêt de l'auto-assemblage en ingénierie macromoléculaire, à partir des brillantes réalisations émanant de laboratoires étrangers. Au plan des matériaux nanostructurés aussi se mêlent des motifs de grande satisfaction et quelques semi-réussites.

Parmi les succès à mettre au crédit de la recherche française, on trouve les travaux sur les broches et les couches monomoléculaires ou sur la synthèse de matériaux hybrides organiques/inorganiques. Lancées sur l'instigation des physiciens de la matière molle pour le premier thème et des chimistes inorganiciens pour le second, ces études ont été couronnées de succès grâce au concours appréciable des polyméristes, démontrant là encore que le dialogue entre champs disciplinaires est facteur de progrès.

Le thème des nanostructures issues des copolymères à blocs connaît, en revanche, une situation plus contrastée. C'est l'exemple même du thème de recherche qui requiert la participation aussi bien de théoriciens (prédiction des mésophases), d'expérimentateurs (caractérisation et imagerie) que de chimistes (synthèse) ou de spécialistes de matériaux (relation structure-propriétés macroscopiques). Même si elle est dotée des meilleurs spécialistes dans chacun des domaines, la recherche française n'a pas su les réunir au-delà de quelques travaux. A part quelques brillantes exceptions comme celui du renforcement des propriétés mécaniques des thermoplastiques par nanostructuration de copolymères à blocs et d'autres exemples encore, force est de constater que le potentiel est mal exploité ; on peut espérer que la mise en place d'une prochaine ACI permettra d'y porter remède.

Matériaux polymères à propriétés spécifiques

Après l'ère des polymères de commodité qui n'ont malheureusement pas contribué à valoriser l'image des matériaux polymères aux yeux du grand public – même si leur considérable impact sur la vie quotidienne est largement reconnue –, l'avènement des polymères à fonctions nobles – ou polymères de

spécialité – dans des applications biomédicales, électroniques, etc. apparaît comme une chance de redorer l'emblème des polymères. Certes, beaucoup reste à faire car, aussi bien en volume qu'en valeur marchande, les polymères de spécialité ou à propriétés spécifiques ne représentent que de petits nombres, mais la marge de progression est importante. Ce domaine des matériaux polymères à propriétés spécifiques présente au plan national une situation contrastée avec des pôles d'excellence mais aussi sa part d'ombre. Plus que pour les thèmes relevant des mécanismes de polymérisation ou de l'ingénierie macromoléculaire, les collaborations entre différents champs disciplinaires sont ici essentielles. Il ne saurait être question, dans cet article, de passer en revue ce domaine de recherche tant il est divers ; je vais plus prosaïquement tenter de comprendre, à travers quelques exemples, les raisons de certains brillants succès ou de semi-échecs.

Sur les thèmes de l'adhésion et des matériaux pour l'optoélectronique (prix Nobel de chimie en 2000), la recherche française peut se targuer de posséder des théoriciens et des expérimentateurs physiciens de premier plan. On perçoit moins bien, en revanche, la contribution des chimistes (polyméristes) français pourtant essentielle au développement de nouveaux matériaux.

Est-ce un problème organisationnel ou plus fondamentalement le sentiment diffus chez les chimistes que les défis et les enjeux propres à ces thèmes ne relèvent pas de la chimie macromoléculaire et qu'ils ne sont dès lors que des pourvoyeurs de molécules ? Dans ce contexte, il n'est pas rare de voir dans la littérature des publications (par exemple sur les polymères électroluminescents) résultant de collaborations entre physiciens français et chimistes à l'étranger.

Par comparaison, on peut citer les brillants succès obtenus sur les thèmes des supports polymères pour la fixation de macromolécules biologiques (anticorps, oligonucléotides, protéines recombinantes), grâce à l'étroite collaboration entre chimistes de synthèse, physico-chimistes et spécialistes de l'immunologie et de la biologie moléculaire. Certes, les équipes concernées ont pu compter sur le soutien sans faille de l'industrie et des autorités de tutelle ; elles ont ainsi pu démontrer tout le bénéfice qu'apporte une fédération des forces autour d'objectifs communs. Mis en perspective, cet exemple souligne la nécessité de renforcer dans ce pays, le domaine trop longtemps négligé et pourtant stratégique des **matériaux à propriétés spécifiques**.

Quant au thème des polymères thermostables, il avait connu une situation semblable à celui des



supports polymères dans un passé récent. En revanche, il est certain que l'activité de recherche sur les membranes gagnerait beaucoup à une fédération des forces disponibles. Avec l'arrivée des piles à combustible sous les feux de l'actualité, la question des substituts au NAFION va se poser de façon accrue.

Pour finir sur ce domaine de recherche des matériaux à propriétés spécifiques, je ne résiste pas au plaisir de relater la lecture récente d'une note parue dans *Nature*, traitant d'un remède à la propagation de fissures dans des thermodurcissables. Voilà un sujet qui relève typiquement du travail de mécaniciens et de physiciens : or la solution est venue de la collaboration entre mécaniciens et chimistes qui ont démontré que la dispersion de particules de dicyclopentadiène dans une matrice thermodurcissable contenant des grains d'un catalyseur au ruthénium est un moyen efficace de bloquer la propagation des fissures et d'éviter des ruptures catastrophiques. Cet exemple de matériaux qui « s'autoréparent » montre que les collaborations les plus fertiles concernent des champs disciplinaires *a priori* très éloignés.

Procédés de polymérisation

La polymérisation en milieu dispersé est traditionnellement un point fort de la recherche française. Grâce à une forte interaction avec l'industrie, de nombreuses applications ont pu être développées, en particulier par polymérisation radicalaire en émulsion. Outre des chimistes, elle implique des physico-chimistes et des spécialistes du génie chimique. L'émergence de nouveaux systèmes de polymérisation a été rapidement mise à profit et transposée en milieu dispersé : les équipes françaises maîtrisent aussi bien la polymérisation radicalaire contrôlée en mini émulsion – synthèse de copolymères à blocs hydrophobes dans l'eau – que la catalyse de polymérisation de l'éthylène en émulsion dans l'eau, ou encore les polymérisations procédant par métathèse dans ce même milieu.

Parmi les autres motifs de satisfaction, on peut également saluer l'effort de longue haleine qu'a exigé la chimie à l'état fondu qui atteint l'excellence grâce à la prise en compte des aspects rhéologiques et machines.

En revanche, on ne peut qu'être préoccupé devant la relative inertie de la communauté des polyméristes face à l'émergence des techniques de la chimie combinatoire et de « data mining ». On ne parle plus, comme dans la phase initiale, de réacteurs à puits multiples, mais aussi maintenant d'outils de caractérisation à haut débit. Il est certain que ces techniques révolutionnent les méthodologies de

synthèse des catalyseurs et de nouveaux matériaux et sont aussi très utiles à l'optimisation des procédés de polymérisation. On conçoit aisément que l'implantation de telles techniques dépasse largement les contours d'un laboratoire : il est encore temps de conduire une réflexion au sein de la communauté des polyméristes sur l'acquisition d'un tel outil qui devrait modifier à terme toute activité de synthèse.

Conclusions et perspectives

Cloisonnement, compartimentation des cultures, ces maux qui ont été largement évoqués précédemment n'affectent pas seulement la chimie macromoléculaire et les matériaux polymères ; ils frappent également bien d'autres domaines telle la catalyse au sens large, les chimies organométallique et moléculaire, etc. Il faut dire que le découpage de la chimie en six sections au Comité national, sections épousant *grosso modo* les contours de quelques grands laboratoires, ne favorisent pas le croisement des cultures et l'ensemencement des idées. Le mode de contractualisation actuel des laboratoires – examen de l'activité écoulée et pas de véritables discussions sur les projets à venir – n'incite pas non plus à leur évolution dans le sens des thèmes porteurs.

Peut-on compter sur le seul charisme de quelques collègues brillants pour « désenclaver » notre discipline et mieux l'ouvrir aux autres ? Je ne le crois pas. Pourquoi ne pas contractualiser sur des périodes données – et donc financer – des réseaux de laboratoires qui seraient fédérés autour de projets et d'objectifs communs (à l'instar des réseaux européens ou de l'excellent « Interdisciplinary Research Centre in Polymer Science and Technology » regroupant Leeds, Bradford et Durham en Grande Bretagne, etc.) : cela aurait l'avantage de ne pas « déraciner » les chercheurs de leur culture initiale et les ouvrirait en même temps aux problématiques qui ne leur sont pas traditionnelles mais auxquelles ils pourraient beaucoup apporter. Cette organisation en réseaux de laboratoires ferait également de l'industrie un partenaire moins imposant et impérieux pour nombre de petites équipes et aurait aussi l'avantage de neutraliser une concurrence inutile entre laboratoires. Elle peut, en revanche, aider à l'établissement de véritables alliances stratégiques entre la Recherche académique et l'Industrie.

Enfin, il est certain que le Groupe Français des Polymères (GFP) a un rôle moteur à jouer dans le décloisonnement des disciplines, en prenant toute sa place aux côtés de sociétés comme la Société Française de Chimie (SFC) et la Société Française de Physique (SFP).



New archeometric method for wood based on an enzymatic biosensor

Luigi Campanella*, professor, Andrea Antonelli*, graduate in chemistry, Gabriele Favero*, PhD in chemical sciences and Mauro Tomassetti*, professor

Summary A new method is proposed for the determination of wooden artefacts based on the correlation between the number of carboxyl groups present in the wood sample and its age, on the number of carboxylic groups the immobilized enzymatic activity depends. A glucose oxidase biosensor in which a wooden disk on which the enzyme glucose oxidase is immobilized is used, with a gaseous diffusion oxygen amperometric transducer.

Key-words Archeometry, wood, enzyme biosensor.

The growing interest in the scientific dating of historical and artistic finds has stimulated the search for new, possibly simpler and cheaper techniques, to replace the consolidated conventional techniques.

In particular, with reference to the dating of non metal and non stone objects made of cellulose material, the current line of research is aimed at developing methods alternative to conventional procedures, such as dendrochronology [1], ^{14}C dating [2], or more recent methods such as that based on infrared spectroscopy [3]. These methods have many advantages but also several drawbacks that sometimes make them inapplicable. For example, using the ^{14}C method, it is not possible to date wood samples produced after about 1650 owing to the changes occurred in the Earth's atmosphere as a result of increased CO_2 concentration. On the other hand, when infrared spectroscopy is used, the presence of termites in the wood complicates the dating procedure as they modify the chemical composition of the wood, and above all consume some of its components. Lastly dendrochronology is affected by local climatic factors that prevent calibration curves of general validity being constructed.

The aim of the present investigation was thus to develop an innovative method of dating wooden artefacts as an alternative to the more complex and expensive conventional methods. This approach is based on an enzymatic biosensor consisting of a gaseous diffusion amperometric electrode for oxygen determination used as a transducer and a disk-shaped sample of the wood material to be tested on which the enzyme glucose oxidase was chemically immobilized.

Experiment

Reagents

D(+)-glucose monohydrate; N-(3-dimethylamino-propyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride were

supplied by Fluka; anhydrous sodium acetate, potassium dihydrogenphosphate and potassium monohydrogenphosphate were supplied by Carlo Erba; glucose oxidase by Sigma.

Apparatus

The measurements were performed using an Orion mod. 970899 amperometric gaseous diffusion electrode for oxygen determination connected to an Orion mod. EA940 potentiometer and to an Amel mod. 868 analog recorder; a Casio quartz chronometer; a Compaq Presario personal computer.

For all the sample pretreatment and solution preparation operations the following were used: a Lab-Line mod. 1263-1 multiple magnetic stirrer; a Crison mod. 52-02 glass electrode; a Crison mod. GLP 22 pH-meter; a constant-humidity container.

Wood types analysed

The method above described was applied to five different types of wood (chestnut, pine, cherry, olive and walnut), for each one of which dated samples of different age were available.

The choice of these wood types was determined mainly by two needs: the obvious impossibility of performing tests on all the types of wood, led to a choice which falls on these as considered most typical of wooden object construction in the various fields of human activity (artistic, architectural, tool and object production, etc). Furthermore, in order to obtain a correlation between experimental data and ageing it was necessary to have available samples of known age.

It was of course no easy task to obtain these samples. In some cases (chestnut and olive), it was possible to obtain samples dating back to the late 16th century, while only to the 18th century for others (walnut and cherry). In addition, by courtesy

* Department of Chemistry, University of Rome « La Sapienza », P. le Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy. E-mail: mauro.tomassetti@uniroma1.it



of the University of Moscow it was possible to analyse pinewood samples of the period between 11th and 12th centuries. The other samples were obtained from antique dealers, string instrument makers and cabinet makers in the Rome area.

Methods

Principle of the method

Each measurement is based on an enzymatic biosensor consisting of a Clark electrode (gaseous diffusion amperometric electrode) and a thin disk cut from the wooden artefact to be tested on which the glucose oxidase enzyme has been chemically immobilized. The biosensor is used to measure the activity of the immobilized enzyme, which can then be related to the amount of enzyme covalently bonded to the wooden test disk. The method of enzymatic immobilization adopted involves the formation of amide bonds between carboxyl groups in the wooden disk and amino groups in the protein component of the enzyme. Being an established fact that, with time, the constituents of the wood, particularly cellulose, are subject to complex degradation phenomena ultimately leading to the formation, as end products, of compounds having carboxylic groups [4], the abundance of the latter is related to the age of the wooden find; it thus follows that the activity of the immobilized enzyme correlates directly with the age of the wood sample used as a support for enzyme immobilization.

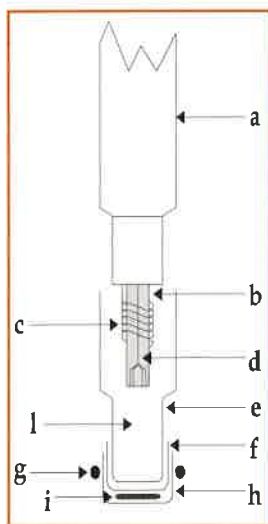


Figure 1 - Biosensor for dating wooden finds.

a: gaseous diffusion amperometric electrode; b: dielectric; c: Ag/AgCl anode; d: Pt cathode; e: electrode cap; f: gas-permeable membrane; g: rubber O-ring; h: nylon net; i: sample (wooden disk with immobilized enzyme); l: internal solution (phosphate buffer 0.067 mol.L⁻¹, KCl 0.1 mol.L⁻¹, pH 6.6).

Sampling and sample pre-treatment

A very thin strip of wood was sanded so as to thoroughly clean the surface. Wooden disks were then obtained from it using a common leather punch, 0.5 cm in diameter and 0.1 mm thick, so that they could easily fit the measuring surface of the electrode.

The disks obtained in this way were then placed inside a humidifier. The latter was in practice an essicator containing a saturated solution of KCl instead of silica gel. The samples were thus maintained in this airtight container at a constant humidity of 37 % for 48 hours. This operation was necessary to ensure uniform moisture content of the samples, which was initially highly variable.

Enzymatic immobilization and biosensor assembly

The enzyme used was glucose oxidase; this enzyme was immobilized on the wooden disks by means of a chemical bond using carbodiimide [5-6], which acts as an actual bridge, bonding on one side with the protein chain of the enzyme and on the other with the carboxyl groups of the wood. For this purpose, a 0.1 mol.L⁻¹ solution of carbodiimide was prepared by dissolving 191.7 mg in 10 mL of phosphate buffer 0.1 mol.L⁻¹ at pH 4.8.

The sample was then placed in the solution thus obtained and constantly stirred for one hour. Meanwhile a glucose oxidase solution had been prepared by dissolving 4 000 units of enzyme in 1 mL of acetate buffer 0.1 mol.L⁻¹ at pH 5.1.

The enzymatic solution was then stored at a temperature of 4-5 °C until the sample was removed from the carbodiimide solution after the prescribed time had elapsed and placed in a vial containing the glucose oxidase solution described above.

After 24 h the sample thus treated was washed repeatedly to remove any enzyme not chemically bonded to the wood disk, but only adsorbed or physically entrapped inside it. In all, three 20 minute washings were performed, each time using 10 mL of acetate buffer 0.1 mol.L⁻¹ at pH 5.1. After this treatment the sample was ready for measurement and was fixed on the external surface of the Teflon membrane at the bottom of the Clark electrode.

As shown in *figure 1*, the sample was trapped between the gas-permeable membrane of the electrode and a nylon net, itself fixed to the cap by means of an O-ring.

The biosensor thus assembled was hooked up to the measuring apparatus coupled to a recording device.

Measurement using the biosensor

After assembly, the biosensor was ready to perform measurements. It was then immersed in a beaker containing 10 mL of acetate buffer 0.1 mol.L⁻¹ at pH 5.1, making sure that the end portion of the electrode was always at the same depth and that constant stirring conditions were rigorously maintained; in this way, it was ensured that also the exchange of oxygen between the solution and the atmosphere remained constant.

Under these conditions, after about 10 minutes, the signal flattened out to form a plateau. At this point 1.0 mL of a glucose solution 1.0 mol.L⁻¹ was added as excess substrate.

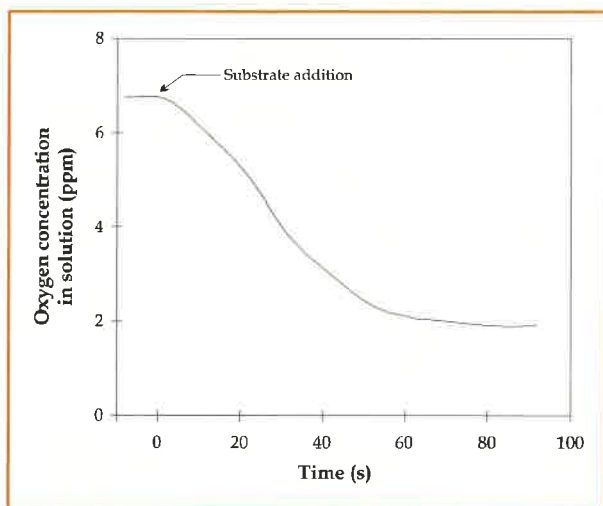


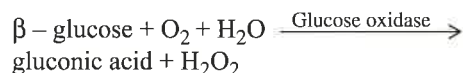
Figure 2 - Typical experimental curve relative to the response of the biosensor for dating wooden finds.

The addition of substrate led to a decrease of the dissolved oxygen concentration due to the enzymatic reaction.

Simultaneously with the addition of glucose a stop watch was started so that every 10 s the number of ppm of O₂ measured by the oxygen electrode could be recorded. The analog recorder connected to the measuring instrument allowed the corresponding curve to be recorded continuously, until the signal again became constant. A new plateau was normally reached after about 100 s (figure 2).

Results and Discussion

Figure 2 shows the experimental plot of a typical recorded curve referring to the consumption of dissolved oxygen due to the enzymatic reaction:



The extent of the decrease of oxygen concentration recorded between zero time and 100 s since the beginning of the enzymatic reaction correlates with the activity of the immobilized enzyme and thus with the age of the wood under examination.

The method was set up using pinewood and later applied also to the other types of wood considered, using the same approach. Essentially, therefore, a determination was made of the total variation in oxygen concentration after 100 s referring to the pinewood supports of various ages available for testing.

The data were processed by computing the mean oxygen consumption rate, which was equal to the rate of consumption of the substrate (glucose), during the first 100 s of the enzymatic reaction. The immobilized enzyme activity per unit weight of sample, which was expected to correlate with wood age, was then computed.

Figure 3 contains a block diagram showing both the experimental values of oxygen consumption after 100 s and the specific immobilized enzyme activity

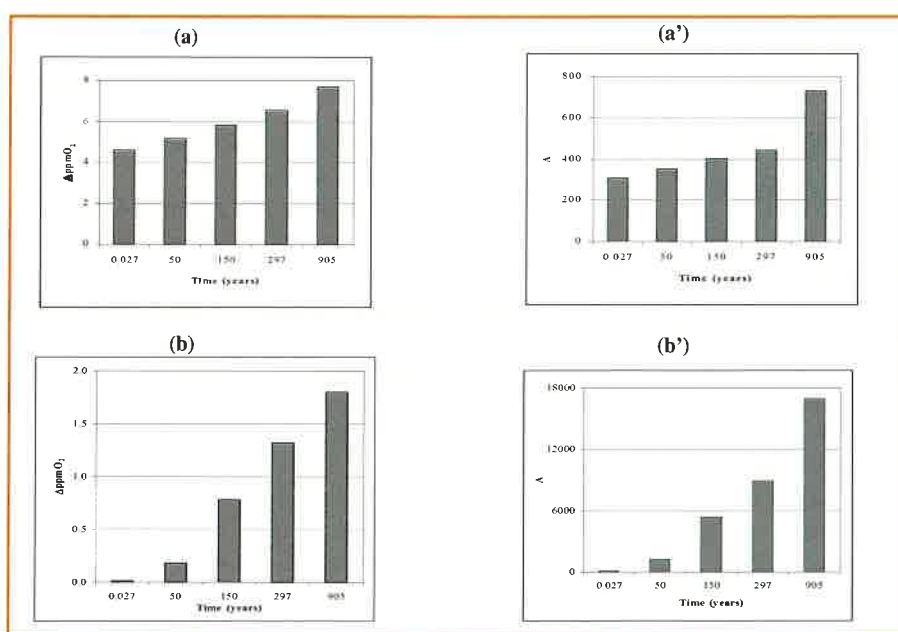


Figure 3 - Block diagrams (a) and (a'): comparison of trends in experimental data obtained (ΔppmO₂) or enzymatic activity values (A), computed (for t = 100 s), as a function of sample age. Block diagrams (b) and (b'): comparison of trends in experimental data obtained (ΔppmO₂) or enzymatic activity values (A), computed (for t = 10 s), as a function of sample age.

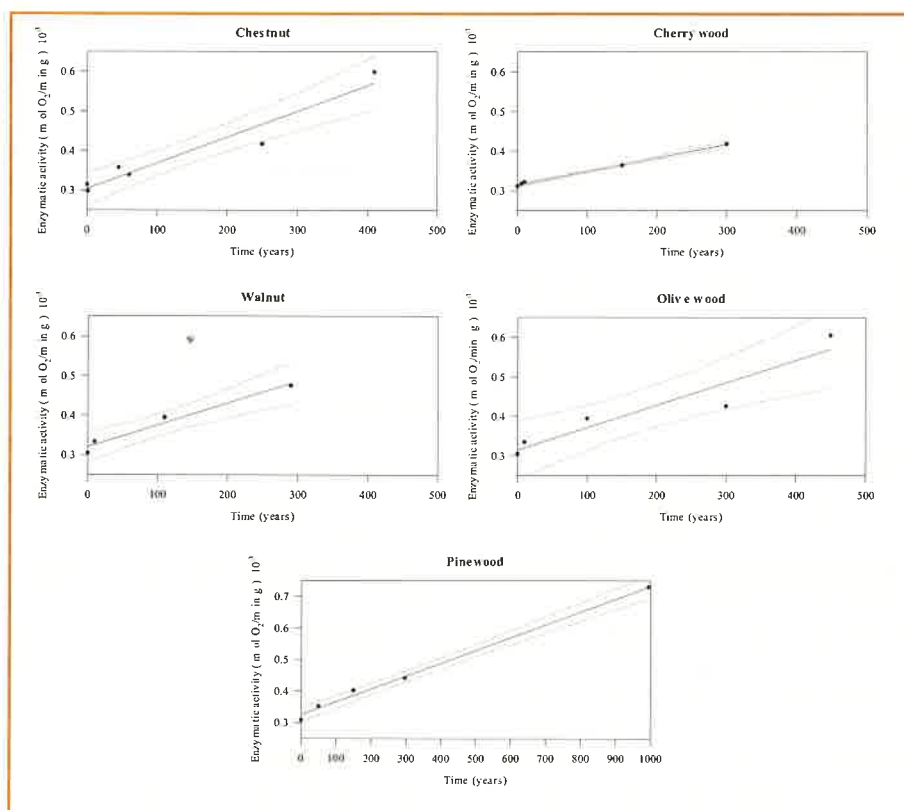


Figure 4 - Archeometric curves: specific immobilized enzymatic activity, per unit weight of sample, measured, for $t = 100$ s, as a function of wood sample age, obtained using the biosensor for wooden find dating and for different wood types.

per unit weight of sample, computed as described above. As expected, the two trends are clearly related and each is an increasing function of wood age. Archeometric curves were constructed to represent the activity as a function of wood sample age for all the different wood types investigated (figure 4). For the curves thus obtained the straight line regression equations and the correlation coefficient were computed for all the different wood types investigated. Examination of the coefficients of correlation shown in table I indicates that only in the case of

pine and cherry wood there is a sufficiently linear correlation between enzymatic activity and wood age. In the other cases, the curve trend tends to be of the non linear type. However, only when a larger number of experimental data are available, that is, in practice when a larger number of wood samples of known date are available, will a more rigorous decision in this connection be possible.

It is also observed that the curves do not pass through the origin of the axes. In order to account for this in physical terms, the method was applied

Table I - Straight line equation and coefficient of correlation for immobilized specific enzymatic activity per unit weight of sample as a function of age, computed for samples of different wood species. Time span considered: 100 s.

Wood species	Time span considered	Straight line equation ($y = \mu\text{mol O}_2/\text{min} \times \text{g}$; $x = \text{years}$)	r^2
Chestnut	XX – XVI century	$y = 0.649 x + 304$	0.9359
Cherry wood	XX – XVIII century	$y = 0.342 x + 314$	0.9960
Walnut	XX – XVIII century	$y = 0.555 x + 320$	0.9698
Olive wood	XX – XVI century	$y = 0.567 x + 315$	0.8987
Pinewood	XX – XII century	$y = 0.407 x + 325$	0.9946



RECHERCHE COMMUNICATIONS

Table II - Experimental values of immobilized specific enzymatic activity, per unit weight of sample, found for modern pinewood samples obtained from trees cut down 5 to 50 years ago.

Pinewood age	A ($\mu\text{mol O}_2/\text{min}\times\text{g}$)	RSD %
5 year old pinewood	309	5.66
50 year old pinewood	308	5.60

also to samples taken from living uncut pines of different biological ages ranging from 5 to 50 years. This type of measurement was performed to detect the presence of carboxyl groups also on wood samples taken from living trees. The results, shown in *table II*, show that, in this case, the value obtained for the activity is very close to that obtained as intercept on the y axis of the equation shown in *table I*. It is also interesting to note that, comparing the activity values obtained for two pinewood samples taken from living trees of different ages (in this specific case the trees were 5 and 50 years old, respectively) and growing in the same area, the activity data obtained were practically identical. This would seem to indicate that certain carboxyl groups are already present in the fresh wood, or else that the oxidation process giving rise to the carboxyl groups begins as soon as the tree is cut.

In any case this shows that whenever this method is used to determine the archeometric age of a wooden object, the result is independent on the tree's life span. If this was not the case it could sometimes be the non negligible cause of failure to obtain a precise determination. Indeed it must be borne in mind that pinewood, like other wood types, may be centuries old.

This type of investigative method gave the same result when applied to the other wood types investigated.

Examination of the curve in *figure 2* shows that measurement of the rate of variation of O_2 concentration, which correlates with the variation in glucose (substrate) concentration, could actually be performed more correctly if it was carried out only in the initial section of the curve, which displays a decreasing monotonic trend, rather than over the whole curve. A mean value of the reaction rate would thus be computed for the first 100 s. Taking this into account, also the oxygen consumption rate, equal to the rate of disappearance of substrate (glucose) was computed only for the first 10 s of the enzymatic reaction. Therefore, also in this case, the value of the specific immobilized enzyme activity per unit weight of sample, which was expected to be an increasing function of the sample's age, was computed.

Also using this procedure archeometric curves were thus constructed in which the activity is represented as a function of wood sample age for all the wood types considered (*figure 5*). The respective straight line regression equations and the coefficient of correlation are shown in *table III*.

Analysing several of these curves in greater detail the trend of the correlation between activity and wood age is found to be apparently logarithmic rather than linear in nature. Also in this case, however, this point will be clarified only when a larger number of experimental data will become available.

Lastly, the block diagram in *figure 6* shows the respective percentage relative standard deviations (RSD %) of the activity values (A) obtained for pinewood, using each one of the measurement methods described above, respectively, (i.e. for $t = 10$ s and $t = 100$ s).

It should be noted that, in both cases, RSD % values decrease with increasing wood age, that is, the precision of the method increases with increasing wood age. However, it is also significant that the RSD % values vary differently with increasing sample age according to whether the activity is

Table III - Straight line equation and coefficient of correlation for immobilized specific enzymatic activity per unit weight of sample as a function of age, computed for different wood species. Time span considered: 10 s.

Wood species	Time span considered	Straight line equation ($y = \mu\text{mol O}_2/\text{min} \times \text{g}$; $x = \text{years}$)	r^2
Chestnut	XX – XVI century	$y = 30.04 x + 237$	0.9918
Cherry wood	XX – XVIII century	$y = 24.35 x + 353$	0.9326
Walnut	XX – XVIII century	$y = 32.61 x + 301$	0.9895
Olive wood	XX – XVI century	$y = 24.87 x + 887$	0.9452
Pinewood	XX – XII century	$y = 16.15 x + 1698$	0.9330

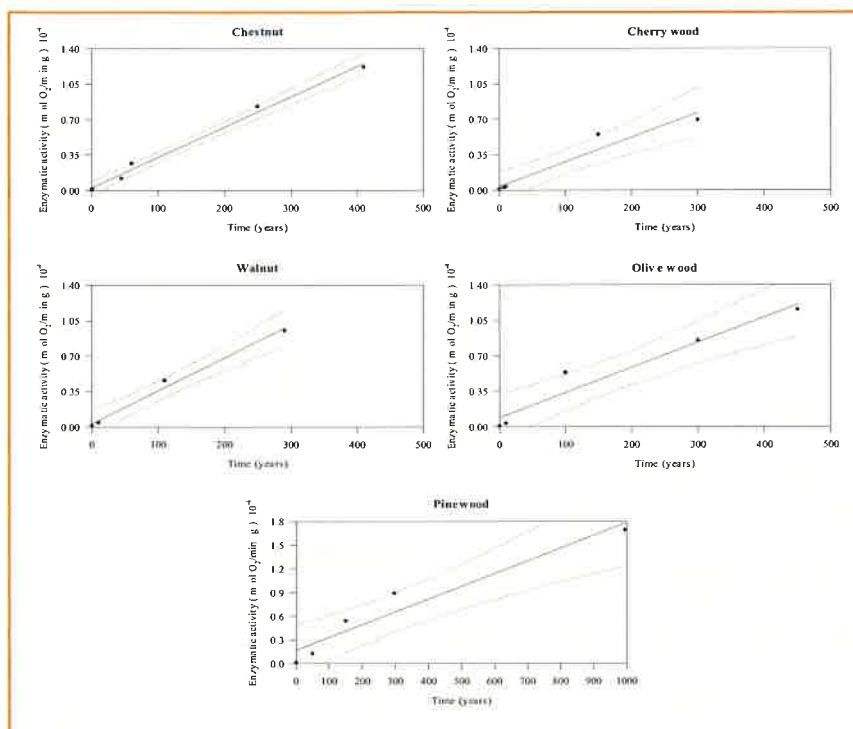


Figure 5 - Archeometric curves: specific immobilized enzymatic activity, per unit weight of sample, measured, for $t = 10$ s, as a function of wood sample age, obtained using the biosensor for wooden find dating and for different wood types.

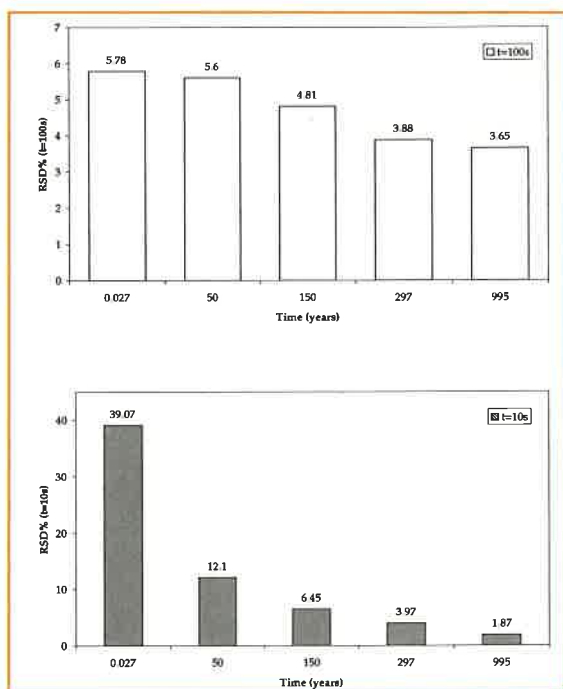


Figure 6 - Precision trends (computed as RSD %) in the measurement of specific immobilized enzymatic activity per unit weight, with increasing sample age (time expressed in years) for the case in which the value of the activity is measured as a function of the mean rate observed within the first 100 s (light coloured block diagrams), or on the basis of the rate observed during the first 10 s (dark block diagrams).

determined during the first 100 s or during the first 10 s of the enzymatic reaction. The examination of these trends shows that the activity value computed for $t = 100$ s is apparently more suitable for evaluating wooden objects up to an age of about 300 years; while the activity value for $t = 10$ s is more suitable for older samples. It may be concluded that the results show that an activity value computed using one method or the other may be used for the purpose of obtaining a lower RSD %, depending on the age of the wood to be tested.

Lastly, the immobilized specific enzymatic activity may be determined per unit of sample area, as is often reported in the literature [7], rather than per unit weight. However, in the present research, as both the weights and the areas of all the samples tested were almost constant (in fact the weight of heaviest sample is about 1.5 the weight of the lightest one), the trends of the calibration curves found would practically be the same in any case.

Conclusions

In conclusion, the results obtained in the present research allowed a method to be developed which may be considered as a support for or an alternative to the existing techniques mentioned above.



RECHERCHE COMMUNICATIONS

Although it cannot yet be considered definitive, as more tests are required for its validation, it may nevertheless be claimed that the main experimental conditions for the method have been established.

The method makes it possible to analyse small quantities of sample, which is an indubitable advantage in the case of real samples. This justifies its inclusion among the « comparatively non destructive » methods. Furthermore, the limited sample pretreatment operations required are simple and easy to be performed. However, it must be admitted that even the simple sample preparation operations described are important as they ensure a good reproducibility of results. Indeed the use of the humidifier described in the experimental section is essential for good measurement repeatability.

As far as enzymatic immobilization is concerned, on the basis of precise literature indications [5-6], it was possible to optimize the method in such a way as to avoid any particular problems related to the formation of the chemical bond between the enzyme and the wood samples tested in the present investigation. It was thus possible to use this immobilization technique successfully in the development of the analytical method.

Moreover this seems quite reasonable for the following reasons: when a measurement is performed for $t = 100$ s, a variation of the signal is measured (see *figure 3(a)* and (a')), and thus of the mean rate and thus of the activity, the value of which does not vary appreciably with increasing wood age; consequently, also the measurement error remains practically constant (in this case the RSD % actually varies little with varying wood age); the opposite is true if the measurement is made over $t = 10$ s. The value of the signal and thus of the measured activity becomes much greater with increasing wood age (*figure 3(b)* and (b')); the

value of RSD % thus becomes increasingly small, that is, a measurement is obtained that increases in precision with increasing wood age.

It is thus possible to construct archeometric curves that can give the approximate age of wooden samples of unknown age provided they belong to one of the species listed above.

The main features of the method are: it is simple and easy to apply, very cheap, and with no need of costly or sophisticated equipment.

Acknowledgement

Research funded by CNR, MADESS targeted project.

References

- [1] *Enciclopedia della Scienza e della Tecnica Mondadori-McGraw Hill*, Arnoldo Mondadori Editore, Milano, **1963**, vol. III, p. 770.
- [2] Rowe M.W., *J. Chem. Educ.*, **1985**, *62*, p. 580 and **1986**, *63*, p. 16.
- [3] Gottfried M., *Le Scienze*, **1998**, *359*, p. 44.
- [4] Kouznetsov D.A., Ivanov A.A., Veletsky P.R., *J. Archeol. Science*, **1996**, *23*, p. 23.
- [5] Mascini M., Mazzei F., *Anal. Chim. Acta*, **1987**, *192*, p. 9.
- [6] Campanella L., Cocco R., Sammartino M.P., Tomassetti M., *Sci. Total Environ.*, **1992**, *123/124*, p. 1.
- [7] Mascini M., Tomassetti M., Iannello M., *Clin. Chim. Acta*, **1983**, *132*, p. 7.

NDLR

Le Pr Campanella est un spécialiste de la chimie analytique, s'intéressant en particulier aux biocapteurs et à leurs applications. Il a été également l'un des cinq rédacteurs-associés étrangers d'*Analisis* au cours des années 1990-2000. A ce titre, il a rédigé de nombreux articles, agi comme relecteur impartial, et aiguillé de nombreux auteurs européens à publier leurs résultats dans ce journal.



L'industrie chimique finlandaise, colonne vertébrale de l'économie nationale

Gilbert Schorsch*

La place de la Finlande en Scandinavie et en Europe

La Finlande partage avec ses voisins scandinaves des caractéristiques géographiques et climatiques communes. En été, pendant quelques semaines, les touristes, attirés par une nature ardente et lumineuse, y viennent en nombre. Mais ensuite, pendant le reste de l'année, seuls les autochtones sont capables de résister au froid et à la longue nuit polaire.

La densité de la population y est donc faible : 5,2 millions d'habitants sur 340 000 km², soit 17 habitants au km², dont 1 million autour d'Helsinki. Pour supporter rigueur et solitude hivernales, pour se loger et se distraire, pour se déplacer et communiquer, les scandinaves ont développé depuis longtemps des innovations technologiques fiables. La réussite, individuelle ou collective des architectes finlandais, avec à leur tête Alvar Alto (le Finlandia et l'Opéra National à Helsinki), des pilotes de formule 1 et de rallyes, de Nokia dans le domaine de la téléphonie mobile et de la musique finlandaise (Jean Sibelius ou le Savonlinna Opera Festival à Olavinlinna) n'a d'autre explication.

Mais la Finlande se distingue de ses voisins scandinaves par deux caractéristiques spécifiques. D'abord historique : c'est une nation toute jeune, Helsinki n'a été fondé que vers 1550 par le Suédois Gustave Vasa. Après une domination suédoise de plus de deux siècles, le pays a fait partie de l'Empire russe jusqu'en 1917. Depuis cette date, la Finlande était officiellement une république souveraine, mais elle ne s'est totalement libérée de la domination soviétique que depuis la chute du Mur de Berlin. C'est dire qu'elle connaît le prix de l'indépendance et de la liberté. Le pays s'est déclaré, sans ambiguïté, pour son intégration dans la Communauté Européenne. En prenant de vitesse tous ses voisins scandinaves, plus réticents, il est, depuis 1995, un partenaire critique mais actif dans les instances bruxelloises. Belle occasion de se démarquer ?

Géographique ensuite : dans ce pays de forêts, qui recouvrent 68 % de son territoire, l'eau est omniprésente. Baigné par la mer Baltique et le golfe

de Finlande, le pays compte 188 000 lacs qui représentent plus de 10 % de sa superficie terrestre. C'est dire la vigilance et la sensibilité de la population aux problèmes de pollution engendrée par l'industrie papetière locale, qui a pourtant réussi à placer deux sociétés nationales dans les quatre premiers papetiers mondiaux. Preuve que le défi peut être source de progression ?

L'industrie chimique finlandaise

Données globales

En prélude à l'assemblée générale du CEFIC, qui s'est tenue le 15 juin à Helsinki, la Fédération de l'Industrie Chimique Finlandaise, l'équivalent de l'UIC en France, avait organisé, à l'attention d'un groupe de journalistes, une série de visites et de conférences pour présenter la situation et les perspectives de leur industrie. Elle est confrontée, comme ses consœurs européennes, aux problèmes actuels de la mondialisation et du développement durable. Reconnaissons d'emblée qu'elle y fait face avec les atouts d'une nation jeune.

Actuellement présidée par Tauno Pihlava, directeur général de Kemira Oy, et dirigée par Hannu Vornamo, la Fédération regroupe 260 sociétés, dont 60 environ sont des filiales finlandaises de groupes étrangers. Le chiffre d'affaires reste modeste en valeur absolue avec 12,5 milliards d'euros (cf *tableau I*). Mais avec un chiffre d'affaires de 16 milliards de francs par million d'habitants, il représente presque le double du chiffre équivalent français.

L'industrie chimique est la 3^e industrie nationale après les industries métallurgique et forestière. Elle emploie 38 800 personnes en Finlande et 16 000 personnes à l'étranger. Elle exporte directement 40 % de sa production. Mais si l'on considère les matériaux exportés et élaborés localement à partir de produits chimiques, la chimie finlandaise exporte directement 60 % de sa production.

Si l'on examine en détail la destination de ses exportations (cf *tableau I*, dans l'ordre en Suède, aux États-Unis puis en Allemagne), on constate que

* cgschorsch@aol.com



INDUSTRIE

Tableau I - L'industrie chimique finlandaise en bref (source : KT Oy, annual reports).

CA 2000	12,5 milliards €	
Exportations	5,2 milliards €, soit 42 % environ	
destinataires	Suède	1,1 milliard
	États-Unis	0,5 milliard
	Russie	0,4 milliard
	Allemagne	0,4 milliard
	Grande-Bretagne	0,3 milliard
	France	0,3 milliard
	Pays-Bas	0,3 milliard
	Autres	1,8 milliard
Effectifs (1999)	38 800 personnes	
répartition	Matières plastiques	38 %
	Produits chimiques de base	22 %
	Produits pharmaceutiques	10 %
	Produits pétroliers	8 %
	Caoutchoucs	7 %
	Peintures et encres	5 %
	Divers	10 %

Raisio et Noviant..., les produits pétroliers et raffinés avec Fortum Oil and Gas..., les matières plastiques de base avec Boréal, et leurs produits transformés sous forme d'emballages, de pneumatiques ou de pièces plastiques.

Le fait que cette industrie soit actuellement dominée par des filiales étrangères de grands groupes chimiques ne semble inquiéter outre mesure les responsables locaux. De grands mouvements sont actuellement en cours dans le domaine des additifs pour pâtes et papiers. Attirés par le dynamisme des grands papetiers finlandais, dans l'ordre Stora Enso, UPM-Kymmene, respectivement 2^e et 4^e producteurs mondiaux de papier après les américains International Paper et Georgia Pacific, les fabricants d'additifs papier américains (Arizona, Dow...) et européens (Akzo-Nobel, BASF...) investissent en Finlande. Huber serait sur le point d'acquiescer Noviant « Ces groupes viennent en Finlande parce qu'ils y trouvent une main d'œuvre parfaitement formée et ils lui assurent du travail » reconnaît Hanu

cette industrie, parfaitement compétitive, bénéficie aussi d'un courant d'échange intéressant avec son voisin russe.

Le budget R & D de la chimie représente 12 % de l'investissement total de l'ensemble de l'industrie nationale. C'est dire qu'elle met l'accent sur le développement des produits à haute valeur ajoutée. C'est vrai pour la formulation des produits pétroliers raffinés (la part de l'industrie chimique finlandaise parmi les pays de l'OCDE augmente régulièrement depuis une vingtaine d'années). C'est vrai pour des sociétés comme OMG Finlande et Noviant, leaders mondiaux respectivement des sels et carboxylates métalliques, Ni et Co, utilisés dans les nouvelles batteries et des carboxyméthylcelluloses, employés dans la récupération assistée du pétrole, le couchage du papier ou les crèmes glacées.

L'examen de la liste des principales sociétés (tableau II) nous donne une idée des domaines de référence de l'industrie finlandaise. Dans l'ordre, les produits chimiques avec Kemira, Dynea, OMG,

Tableau II - Les principales sociétés finlandaises (CA > 1 milliard F).

Sociétés	CA 2000 consolidé (millions €)	Domaines d'activité
Fortum Oil and Gas	8 704	Produits pétroliers
Huhtamäki	3 307	Emballages plastiques
Kemira	2 485	Produits chimiques
Uponor	1 355	Tuyaux et raccords plastiques
Dynea	1 000	Résines
Danisco	367*	Ingrédients alimentaires
Orion	947	Produits pharmaceutiques
OMG Finlande	733	Sels et carboxylates métalliques
Borealis Polymers	577	Matières plastiques de base
Perlos Corporation	452	Pièces plastiques pour les TI
Nokian Renkast	398	Pneumatiques
KWH Group	374	Pièces plastiques
Raisio/ Division Chimie	346	Produits chimiques pour l'industrie papetière
Noviant	188	Carboxyméthylcellulose

*Ne représente que l'activité des 4 derniers mois de 1999.



Kemira et Nokia : tradition et modernité de la chimie finlandaise

Nous avons eu l'occasion de rendre visite et de faire plus ample connaissance avec ces deux sociétés, emblématiques de la chimie finlandaise.

Fondée au moment où le pays a conquis sa liberté en 1917 pour assurer son indépendance en matière d'approvisionnement alimentaire et industriel, **Kemira** s'est tout naturellement orientée vers la production d'engrais. Actuellement la société, avec un chiffre d'affaires de 2,5 milliards d'euros et 10 000 employés, reste une société à fonds publics majoritaires. Elle est à présent spécialisée respectivement dans **l'agrochimie – 43 % du CA mais seulement 13 % du résultat opérationnel** – c'est-à-dire les engrais pour les cultures en plein champ et en serre des plantes et des fleurs, **les spécialités – 30 % du CA mais 40 % du résultat** avec les additifs pour pâtes et papiers (Kemira vient de reprendre les activités correspondantes de Nestlé Oy), les produits de traitement de l'eau, les pigments et charges comme le TiO_2 ainsi que les catalyseurs, et enfin **les peintures, avec 13 % des ventes et 15 % du bénéfice du groupe.**

A l'opposé, l'histoire de **Nokia**, la plus grande capitalisation boursière à la Bourse d'Helsinki – avec plus de 30 milliards d'euros encore à la mi-juin, au moment de notre visite, devant Stora-Enso et Fortum – est plus mouvementée. Fondée à Nokia, c'est-à-dire à 150 kilomètres au nord d'Helsinki, à proximité de Tampere, la société fabriquait à l'origine du papier et des pneumatiques, un combiné de Michelin et de La Chapelle-Darblay en somme. Il y a une vingtaine d'années, la société s'est complètement reconvertie en se séparant de ses deux activités initiales. Elle opère actuellement dans **la téléphonie mobile** (avec un CA de 22 milliards d'euros pour 28 000 personnes) et **les réseaux de télécommunications** (un CA de 7,7 milliards d'euros avec 24 000 personnes).

La veille de notre visite, l'action de Nokia avait plongé de 20 %, suite aux difficultés du secteur. Depuis, la situation s'est un peu améliorée. D'après le président Jorma Ollila, Nokia, toujours leader mondial du téléphone mobile avec une part de marché supérieure à 35 %, devrait mieux se sortir de la crise actuelle que ses suivants immédiats. La vente de terminaux GPRS, conçus pour l'Internet-mobile, est prévue d'ici la fin de l'année avant l'avènement de la troisième génération de portables (UMTS). Preuve que la chimie mène à tout, à condition d'en sortir !

Vornamu ! Un bon exemple d'une stratégie de « Win-Win ».

Les visites préparées par nos collègues finlandais nous donneront d'autres exemples de leur capacité d'adaptation.

Les visites et conférences

Parfaitement représentatives de la démarche de l'industrie chimique finlandaise, les présentations

étaient schématiquement organisées autour de **trois grands pôles** :

L'industrie des biotechnologies représente actuellement 120 PME, soit 10 % de toutes les bi-entreprises européennes ! Près de la moitié ont été créées depuis 1996. Elle emploie environ 4 200 personnes qui ont généré en 2000 un chiffre d'affaires de l'ordre de 650 millions d'euros. Leurs domaines d'activité sont recensés en détail dans le *tableau III*. Environ la moitié des nouvelles entreprises sont spécialisées dans le bien-être, autrement dit dans le développement des médicaments, la symptomatologie, les additifs alimentaires et les biomatériaux. L'autre moitié offre des services de recherche et de transfert de technologies !

La création de cette activité nouvelle résulte d'une réflexion commune menée conjointement entre les pouvoirs publics, le patronat et l'Académie des sciences, il y a une vingtaine d'années, et donc d'une réelle volonté politique. Les biotechnologies ont été identifiées comme une priorité nationale, basée à la fois sur les besoins futurs du pays et son potentiel de recherche.

Comme dans tous les pays, les entreprises coopèrent étroitement avec les universités, avec des centres de biotechnologies organisés en réseaux à Helsinki, à Turku ou à Oulu. Mais l'originalité finlandaise réside dans l'association étroite des Universités de Technologie dans ces réseaux pour la mise au point des matériaux et des prototypes. Notre visite à Tampere s'est révélée particulièrement instructive (*cf encadré*). La présentation de Finn-Medi-Service, qui finalise le projet du plus grand hôpital scandinave pour la chirurgie articulaire et osseuse (le projet Coxa), a parfaitement illustré le rapprochement de la recherche académique et la biotechnologie commerciale. C'est d'ailleurs une constante de nos visites. Le rôle des Universités de Technologie ou des Centres Techniques à l'image du VTT à Helsinki est essentiel dans le développement des innovations !

L'industrie plastique regroupe à la fois les producteurs de polymères (une quarantaine d'entreprises dont la plus importante, Boréal, filiale à 50 % de Norvégian Statoil, a un chiffre d'affaires de 25 milliards de F) et les transformateurs (658 entreprises avec près de 15 000 employés).

Dans un pays de tradition papetière, le développement des plastiques dans l'emballage a commencé dès 1960. L'emballage utilise près de 45 % des 550 000 tonnes de plastiques produits en Finlande. La construction, où le verre et les structures métalliques remplacent progressivement les matériaux traditionnels dans les immeubles de grande hauteur, utilise encore 23 % de la production de matières



INDUSTRIE

Tableau III - Les sociétés de biotechnologies en Finlande (année 2000) (source : Finnbio).

Domaines d'activité	Nombre de sociétés	CA (millions €)	Effectifs
Produits pharmaceutiques (PME)	17	19	335
Produits pharmaceutiques (grandes)	3	1 197	6 615
Produits de diagnostics	29	230	2 020
Biomatériaux	8	14	136
Additifs alimentaires	10	250	1 000
Enzymes industrielles	3	73	287
Produits agrochimiques	5	11	50
Société de service (analyse...)	24	27	270
Autres	13	15	100
Total (non compris grandes pharmaceutiques)	119	639	4 198
Total (tout compris)	122	1 836	10 813

plastiques. Toujours à l'affût des nouveaux développements, la transformation plastique s'est bien sûr mise à la disposition de l'électronique et des technologies de la communication. Parmi les sociétés visitées citons Eimo, spécialisée dans

Présentation des sociétés de biotechnologie visitées

Nous avons visité trois sociétés situées à Tampere, disposant d'installations flambant neuves dans le parc technologique :

- **Bionx Implants** (90 personnes avec une filiale aux États-Unis et 20 personnes en recherche) développe depuis une quinzaine d'années des pièces autorésorbables en acide polylactique utilisées en orthopédie et en chirurgie maxillo-faciale à partir de travaux initiés dès 1978 à l'Université Technique de Tampere par le professeur Pertti Tormälä.

- **Finnish Immunotechnology Ltd** (Fit-Biotech, fondée en 1998 et mise en bourse en avril 2001, 50 personnes actuellement) est une plate-forme technologique qui vise à mettre à la disposition de l'industrie pharmaceutique et du diagnostic son expertise dans les domaines des vaccins à base d'ADN (Gene Transport Unit[®]), des protéines recombinantes et des anticorps. Il développe en ce moment des tests de détection des allergies au latex.

- Enfin, **Finn-Medi-Service**, un réseau regroupant 40 sociétés intéressées par le développement des innovations et 700 personnes venant à la fois de la recherche hospitalière, pour la détection des besoins et le développement clinique, la recherche biologique universitaire, pour la conduite de la recherche, et de l'Institut de Technologie de Tampere, pour la mise au point des matériaux et des prototypes.

l'injection multimatériaux, qui développe ses propres machines et moules, ou Premix, qui formule des composés conducteurs électrostatiques pour la protection électromagnétique ou dissipateurs d'électricité, utilisés sur les chaînes d'assemblage des téléphones mobiles. Ces entreprises livrent directement Nokia, Ericsson ou Alcatel. Elles livreront probablement Flextronics ou les autres sociétés sous-traitantes si les fabricants de mobiles abandonnent à d'autres la fabrication du matériel qu'ils se limiteront à concevoir !

L'industrie papetière est une industrie traditionnelle, basée sur les richesses naturelles du pays. Son chiffre d'affaires se situe au niveau du budget national, soit environ 35 milliards d'euros ! C'est une industrie polluante, qui a besoin de produits chimiques pour transformer le bois en papier (*tableau IV*). Les additifs chimiques rentrent pour 3 % dans la fabrication des papiers et cartons.

Cette industrie a consacré pendant les cinq dernières années près de 416 millions d'euros d'investissements directs à l'environnement, soit 10 % du total de ses investissements directs, avec des résultats significatifs spectaculaires (*tableau V*).

Pour ce qui concerne le taux de récupération des vieux papiers et cartons, la Finlande se place parmi les premiers rangs mondiaux, tout de suite après les pays de langue allemande. L'année dernière, 142 kilos par habitant ont été récupérés, soit un taux de 67 %, le meilleur de tous les temps. En matière de gestion des déchets, environ 70 % des déchets de cette industrie sont recyclés.

A force de volonté politique et de civisme, les Finlandais sont devenus des modèles et leurs technologies se sont imposées mondialement.



Tableau IV - Les produits chimiques et les fournisseurs de l'industrie papetière mondiale.

Type de produits		Fournisseurs principaux	
en milliards €		en millions €	
Agents de blanchiments		3,0	
dont ClO ₂ , O ₂ , O ₃	1,6		Hercules ~ 900
peroxydes	1,2		Eka Chemicals 750
dithionite	0,2		BASF 700
Additifs de procédés		2,8	
sels d'alun, contrôle de la rétention d'eau et du dépôt de la pâte			Nalco ~ 650
			Dow 600
			Kemia 350
Produits fonctionnels		7,2	
dont latex	2,5		
amidons	2,0		
encollage	1,0		
autre	1,7		
Produits chimiques de base		0,5	
			Raisio Chemicals 350
Total		13,5	Sous-total 440 soit 7 fournisseurs pour le tiers des besoins mondiaux

UPM-Kymmene ne vient-il pas d'annoncer récemment l'acquisition, pour un montant de 3,64 milliards d'euros, de l'allemand Haindl, le leader européen de papier pour magazines ? L'achat reste encore subordonné à l'autorisation des autorités de la concurrence européenne. La transaction reflète

parfaitement les visées des papetiers finlandais. Nous avons eu l'occasion de visiter le Keskus Centrlaboratorium, le centre technique de la profession, équipé de matériel permettant de fabriquer du papier couché à partir de bois, d'une seule traite et dans des conditions pratiquement industrielles. Quelle n'a pas été notre surprise d'apprendre que les deux leaders finlandais UPM-Kymmene et Enso-Stora y collaboraient régulièrement sur des programmes de développement commun depuis de nombreuses années ? Leur réussite commune n'est pas étrangère à leurs efforts de développement !

Tableau V - Les rejets de l'industrie de la pâte à papier ou du papier en Finlande.

Rejets dans les eaux	% variation 1999-2000	% variation 1990-2000
Matières solides	- 4	- 63
DBO ₇	- 4	- 80
DCO	- 3	- 59
Composés organiques chlorés	- 12	- 90
P	- 10	- 70
M	- 14	- 42
Rejets dans l'atmosphère		
SO ₂	- 1	- 83
Composés soufrés réduits	- 17	- 84
HO _x	+ 3	+ 89
Particules	- 6	- 71

Les recettes de la réussite finlandaise ?

Au terme de notre visite, les ingrédients de la spécificité finlandaise nous sont apparus clairement. D'abord une réelle volonté politique, faite d'anticipations et de confiance dans le potentiel de recherche du pays. Dans un pays confronté aux grands froids, l'insouciance est exclue et la planification de rigueur. Ce qui a été tenté et réussi dans les biotechnologies avait déjà été appliqué au plan d'urbanisme d'Helsinki : la grande avenue Mannerheim et la voie de chemin de fer amènent directement les voyageurs au cœur de la ville, et les



INDUSTRIE

alentours de la baie de Tölö, site des Jeux Olympiques de 1956, avaient été repérés et aménagés dès 1937 !

Les orientations fixées, tous les moyens sont ensuite mis en œuvre pour transformer les intentions en actes. Et pour les actions de développement, nous devons mentionner deux organismes qui ont été évoqués à chacune de nos visites, et donc omniprésentes : le TEKES, un organisme semi-public dépendant du ministère de l'Industrie qui a suffisamment d'autorité pour rassembler les moyens techniques et humains pour impulser et faire aboutir les actions décidées, ainsi que le SITRA, le Finish National Fund for Research and Development, qui apporte les moyens financiers pour toutes les opérations de démarrage et opère comme partenaire dans les sociétés en démarrage pour en surveiller l'évolution ! Dans un pays qui a fait de l'endurance un sport national, – souvenons-nous des coureurs de fond Paalo Nurmi ou Lasse Viren et des rallyemen finlandais – les actions sont menées à leur terme et ne sont jamais abandonnées en cours de route, en cas de difficultés passagères.

Et tous les interlocuteurs travaillent en réseau. L'industrie chimique finlandaise rassemble l'ensemble des producteurs et des transformateurs de produits chimiques, des pétroliers à l'industrie des biotechnologies en passant par les transformateurs de matières plastiques. Elle travaille aussi en symbiose avec les industries consommatrices. Cela a parfaitement été démontré dans le cas de l'industrie papetière.

Conclusion : un sens de l'innovation omniprésent

Tout n'est bien sûr pas parfait. Le taux de chômage y est un peu plus faible qu'en France. Mais, compte tenu de la faible densité de la population, il est certainement plus difficile d'y mettre tout le monde au travail.

Nous avons surtout été frappés par les appels constants à l'innovation. Peut-on imaginer des slogans tels que « *Think on your own* », « *Use your brain more* » ou « *Get away from your taboos* » dans les vitrines des Galeries Lafayette ou du Printemps à Paris ?

Des créateurs tels que Marimekko, dans les textiles, ou Hackman, dans les arts de la table, commencent à se faire un nom dans le sud de l'Europe.

Les nouvelles technologies ont envahi le pays : 75 téléphones mobiles pour 100 habitants et 148 connections à Internet pour 1 000 habitants.

Mais l'innovation se détecte et se pratique aussi au quotidien. Nous avons d'abord pris pour des fous

ces Finlandais qui marchaient d'un pas alerte au beau milieu du mois de juin autour de la baie de Tölö, aidés de leurs bâtons de skis. Renseignement pris, il s'agit d'une nouvelle technique de marche initiée en Finlande, la marche nordique. Des études sérieuses menées à Dallas ont démontré ensuite qu'elle permet une marche plus rapide, élimine davantage de calories et accélère le rythme cardiaque. Une intuition finlandaise pour le quotidien, qui ne tardera pas à être adoptée dans le reste de l'Europe, mais qui traduit bien la recherche constante de la nouveauté et du bien-être, caractéristique du mode de vie scandinave !

Il nous reste à remercier la Fédération de la Chimie Finlandaise de nous l'avoir fait découvrir et les organisateurs de Finnfacts pour leur disponibilité. Merci à tous.

Dernière minute

Preuve récente de l'adaptabilité de la chimie finlandaise : les sociétés finlandaises Kemira, Dynea et la société suédoise Perstorp viennent d'annoncer le 3 septembre, leur intention de fusionner leurs activités pour constituer un ensemble chimique compétitif.

Neste Oy : disparaître pour renaître

Neste nous offre une autre voie originale d'adaptation de l'industrie chimique finlandaise. Groupe chimique et pétrolier bien connu en Finlande, à l'image de TotalFinaElf en France, Neste a entrepris une réflexion stratégique dès 1992, au terme de laquelle elle renonçait au maintien de la juxtaposition de ses deux métiers de base. La création de Boréal, une filiale commune avec le norvégien Statoil pour la fabrication des plastiques de commodités, puis en 1998 son retrait de cette association, les cessions successives, entre 1994 et 2000, du PVC, des composites, du polystyrène et des additifs papier, jalonnent ses désengagements successifs de la « chimie des commodités ». Les actions offensives sont marquées successivement par la création de Fortum Oil and Gas, par fusion avec le groupe électrique IVO, qui **concrétise la volonté du groupe de se développer dans les dérivés du pétrole et du gaz pour l'énergie**. Puis par le centrage de la chimie vers 2 axes : **les adhésifs pour bois et les revêtements de surface** et la création de Dynea. Successivement, avec l'aide du fond d'investissements suédois Industri Kapital, l'acquisition des activités correspondantes du norvégien Dyno, puis du suédois Perstorp, confère à l'ensemble une dimension intéressante. Un bel exemple de coopération et de défense des intérêts scandinaves ! **Neste n'a pas craint de sacrifier son nom pour se spécialiser dans deux métiers qu'il juge différents**. L'avenir nous dira si cette réflexion prospective appliquée concrètement s'avère payante !



Les diplômes de chimie dans l'enseignement supérieur français (5)

La chimie à l'université : 3^e cycles

Elsa Champion* et Séverine Bléneau*

Jeunes ingénieurs et universitaires diplômés à bac + 4 se trouvent confrontés au choix d'un 3^e cycle. Dans le cadre de la réforme actuelle du « 3-5-8 », ils opteront pour des formations professionnalisantes : DESS, DRT, ou bien s'orienteront vers des études doctorales. Trancher entre une entrée rapide dans la vie active ou la découverte du monde de la recherche exige un projet professionnel déjà défini. Si la thèse dure 4 ans en moyenne, elle requiert à la fois curiosité et organisation mais aussi implication personnelle, autonomie et adaptabilité. Cet investissement dans un projet scientifique précis aboutira à l'acquisition de toutes les compétences techniques et de la maturité nécessaires pour devenir chercheur et ce au prix d'une lucidité certaine quant à la difficulté d'un tel apprentissage. La chimie est présente au sein de nombreuses écoles doctorales dont le rôle et l'enjeu sont désormais prépondérants. Ces écoles fédèrent plusieurs universités dans le but d'accroître la reconnaissance des docteurs tant vis-à-vis du privé qu'à l'étranger, en favorisant notamment l'interdisciplinarité ou en organisant des cours non scientifiques. Malheureusement, les étudiants, et

principalement ceux des « sciences dures », sont de moins en moins nombreux à vouloir s'engager dans une thèse. L'enseignement supérieur évolue et les débats y sont importants : de la revalorisation des salaires à la place des femmes dans la recherche... Nous allons donc tenter d'explorer un panorama des plus complets sur les formations de 3^e cycle ouvertes aux chimistes.

Une immersion directe vers le monde professionnel

Le Diplôme d'Études Supérieures Spécialisées (DESS)

Les universités proposent près de 45 DESS dans les domaines de la chimie, la chimie-physique ou la chimie industrielle. Cette formation, à la fois très sélective et pointue, doit aboutir à une entrée facile et immédiate dans la vie active. Le volume horaire est conséquent (350 à 700 heures au cours de l'année) et laisse une place majeure à un stage dont la formule peut être des plus variées : en alternance ou non et d'une durée de 4 à 6 mois. Par ailleurs, une enquête concernant les étudiants de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) réalisée en 1998 prouve le succès de ce type de formation : la chimie rassemblait alors 16 % des étudiants au niveau des DEA et des DESS, ce qui en faisait la 2^e discipline en effectif au sein de cette université après l'informatique.

Geneviève Laviolette, responsable du service Étudiants-Paris VII-Emploi, a évoqué la situation des chimistes dans son université. « A Paris VII, nous proposons un DESS de Chimie de la pollution atmosphérique en commun avec Paris XII. Les DESS permettent véritablement l'aboutissement du projet professionnel. Ils sont bien connus dans l'industrie chimique puisque les professionnels participent toujours aux enseignements. Si la sélection est énorme, les étudiants n'ont a priori pas de problème d'insertion et trouvent un emploi dans leur domaine. Ici, notre DESS aboutit à des

Petit mémo des sigles employés

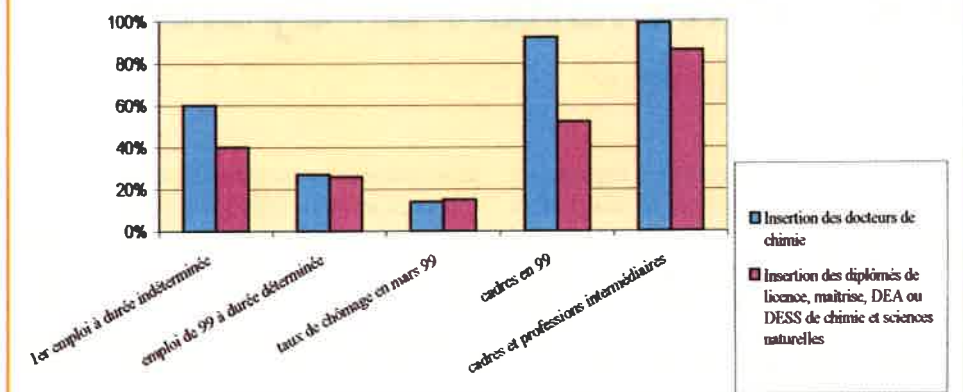
ABG :	Association Bernard Grégory
ATER :	Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche
Céreq :	Centre d'études et de recherche sur les qualifications
CESI :	Centre d'Études Supérieures Industrielles
CIFRE :	Convention industrielle de formation par la recherche
DEA :	Diplôme d'Études Appliquées
DESS :	Diplôme d'Études Supérieures Spécialisées
DRT :	Diplôme de Recherche Technologique
DU :	Diplôme d'Université
INERIS :	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
ISIPCA :	Institut Supérieur International du Parfum, de la Cosmétique et de l'Aromatique alimentaire
MST :	Maîtrise de Sciences et Techniques

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



ENSEIGNEMENT

Histogramme I – Comparaison de l'insertion professionnelle en 1999 des docteurs chimistes à celle des diplômés jusqu'à bac + 5. Source Céreq.



insertions strictement industrielles, dans des organismes de type Air-Parif, INERIS... où l'on étudie tout ce qui est observation et traitement de la pollution, dans des entreprises dites « polluantes » ou cherchant à être conformes avec la réglementation européenne ».

Le plus souvent, ces diplômés doivent faire leur preuve en tant que diplômés d'universités avant d'obtenir leur habilitation au niveau national. A titre d'exemple, citons deux nouveaux DESS qui ont ouvert leurs portes en septembre dernier : le DESS Méthodes analytiques et séparatives avancées en chimie (MASAC) à Versailles et le DESS de Perfectionnement en analyses chimique et spectroscopique à l'université de la Méditerranée et celle de Provence.

Dans le système de l'enseignement supérieur, le DESS assure donc une formation complémentaire professionnalisante, accessible à des diplômés de bac + 4. La réforme du « 3-5-8 » joue son rôle et est déjà bien assimilée, pour preuve les différences majeures d'insertion entre les titulaires de bac + 4 et bac + 5. En 1999, le Céreq concluait que les titulaires de DESS de sciences occupent des emplois stables et plutôt bien rémunérés. Près de 70 % d'entre eux parviennent à des postes d'ingénieurs, alors que les titulaires de maîtrises « classiques » qui ont plus de difficultés.

Le DESS IPCA (DESS des Industries de la parfumerie, de la cosmétique et de l'aromatique alimentaire) a été créé en 1994 à l'université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, en partenariat avec l'ISIPCA et la Chambre de commerce de Versailles. **François Terrier**, responsable du DESS, nous a détaillé le contenu des enseignements : beaucoup de formulation et d'élaboration avec un peu d'enseignement analytique. Il y a trois sections : parfums, cosmétiques et

arômes. Une fois la « rude » sélection passée – 350 candidats pour 38 à 40 places – les étudiants doivent trouver un contrat d'apprentissage. Cette formation bac + 5 a été la première en France à pouvoir s'effectuer en alternance à l'université et en entreprise. 80 % des étudiants diplômés en 2000 ont trouvé un emploi à des postes qui varient énormément selon le type de société. Près de 10 % sont partis à l'étranger après le DESS. « L'avantage, nous a-t-il confié, est que nous n'avons pas beaucoup de concurrence ».

Autre exemple : le DESS Pollutions chimiques et environnement à l'université d'Orsay Paris-Sud. La sélection y est rude et l'étudiant est jugé, outre sur ses compétences scientifiques et techniques, sur sa personnalité et les qualités qu'il sera à même de développer dans sa future fonction de cadre supérieur. Ce DESS comptabilise 550 heures dont 50 % sont assurées par des professionnels extérieurs à l'université. Les étudiants y sont formés pour assurer une fonction dans l'analyse, la prévention et le traitement des pollutions et nuisances d'origine chimique ; ils seront capables d'effectuer des études sur les impacts environnementaux d'une activité. Les débouchés sont très divers, tant au niveau des collectivités territoriales que dans les éco-industries spécialisées dans le traitement des eaux, des déchets ou encore dans les organismes publics ou parapublics de gestion et de surveillance de l'environnement.

Le Diplôme de Recherche Technologique (DRT)

Ce diplôme national de niveau bac + 6 a été mis en place en 1995 « dans le but de préparer des cadres à l'innovation technologique ». Il s'adresse en priorité aux ingénieurs-maîtres diplômés des IUP,



Les DRT du domaine de la chimie et des matériaux habilités en 2000

Évry	Génie des matériaux
Grenoble	Sciences pour l'ingénieur (spécialités : génie des matériaux et génie des procédés/génie des procédés thermiques et chimiques)
Lille	Matière système procédés
Limoges	Céramique industrielle et traitement de surface des matériaux Génie de la protection des environnements naturels et industriels
Metz	Génie de l'environnement
Montpellier	Génie des procédés industriels et matériaux Technologie de l'environnement
Mulhouse	Chimie et textile
Orléans	Matériaux, énergétique, électronique
Paris	Physique et chimie de l'environnement. Écotechniques Matériaux
Perpignan	Génie des procédés industriels et matériaux
Poitiers	Génie de la protection des environnements naturels et industriels Génie des matériaux

mais également aux élèves ingénieurs en dernière année d'école. La formation dure 2 ans et comprend une mission rémunérée de 12 mois pour les ingénieurs ou de 18 mois pour les diplômés d'IUP. Le DRT conjugue recherche et professionnalisation avec des cours académiques, des enseignements techniques et scientifiques ainsi que la réalisation d'un projet de recherche.

Les Mastères Spécialisés (MS)

Les écoles d'ingénieurs offrent aux étudiants des formations initiales généralistes. C'est pourquoi, en 1986, les MS ont été créés afin de spécialiser les jeunes ingénieurs dans un domaine précis. Les MS ne constituent pas un diplôme reconnu par l'État mais un label décerné par la Conférence des Grandes Écoles. Cependant, si ces formations bénéficient des réseaux des écoles auxquelles elles sont

rattachées, les MS deviennent accessibles aux universitaires qui souhaitent acquérir de nouvelles compétences. Reste que ce type de formation présente de grandes disparités tant au niveau du coût (en moyenne autour de 40 000 FF) que de la réputation.

Nous avons rencontré **M. Pietrzyk**, responsable du MS Génie de la réaction chimique/mise en œuvre industrielle à l'École nationale supérieure de chimie de Lille : « C'est la 4^e promotion de notre MS ; la première année, nous avions 7 élèves mais depuis, nos effectifs se sont réduits à 3-4 étudiants. On distingue 3 groupes de candidats : des étudiants universitaires ayant un DEA dans un domaine proche du génie chimique qui désirent une formation type ingénieur, des élèves ingénieurs de notre école qui cherchent à compléter leur formation (souvent parce qu'ils sont partis à l'étranger), et plus

rarement, des étudiants ingénieurs diplômés d'autres écoles. En règle générale, dans les MS, il y a une énorme population étrangère. Notre diplôme est également accessible à des titulaires de bac + 4 pouvant justifier de plusieurs années d'expérience professionnelle. Pour ceux qui étaient partis à l'étranger, le MS leur permet de prolonger leur statut d'étudiant, d'apprendre des choses qu'ils n'ont pas eu le temps d'apprendre à l'étranger, tout en cherchant du travail. Pour les universitaires, le MS est une véritable opportunité d'approcher la réalité industrielle. Notre particularité est que nous possédons ici un hall pilote de génie chimique. Nous essayons d'approfondir avec les élèves toutes les étapes, de la conception de la réaction jusqu'à la réalisation industrielle. Notre formation présente l'avantage d'être bon marché : 4 000 FF pour la formation initiale et 8 000 FF pour les candidats appartenant à une entreprise ».

Les MS dans le domaine de la chimie

École des Mines	Matériaux et mise en forme Ingénierie gazière
Institut national polytechnique	Procédés
École nationale supérieure de chimie	Chimie fine organique
École nationale supérieure de chimie de Montpellier	Matériaux et procédés membranaires
École nationale supérieure de chimie de Lille	Génie de la réaction chimique, mise en œuvre industrielle Drug design
Institut national des sciences et techniques nucléaires	Génie atomique



ENSEIGNEMENT

Parmi les MS susceptibles d'intéresser les chimistes, citons le MS Management de la qualité, de la sécurité et de l'environnement, mis en place par le CESI (45 000 à 60 000 FF). La formation est partagée entre 21 semaines de cours suivies de 26 semaines de stages en entreprise. Elle débouche sur des postes de responsables ou consultants qualité-sécurité-environnement dans les secteurs industriels et dans les entreprises de service.

Le panorama de ces formations professionnalisantes et pointues ne serait pas complet sans avoir cité les **écoles d'application** qui offrent des formations complémentaires aux ingénieurs. Ainsi, on retrouve l'EAHP (École d'application des hauts polymères), l'ENSPM (École nationale supérieure du pétrole et des moteurs), l'ESACG (École supérieure d'application des corps gras), l'ESICA (École supérieure des industries du caoutchouc), l'ITECH (Institut textile et chimique) ou l'IMIIEP (Institut méditerranéen des ingénieurs en exploitation des procédés). Par ailleurs, chaque université instaure ses propres **Diplômes d'Universités (DU)**. Ces diplômes de 3^e cycle, nombreux et variés, ne sont pas reconnus au niveau national mais soulignons qu'ils constituent souvent une première étape avant l'habilitation.

La formation par la recherche pour la recherche

Première étape de la formation doctorale : le Diplôme d'Études Appliquées (DEA)

132 DEA pour 78 écoles doctorales dans le domaine de la chimie : cette année, ce sont 1 423 étudiants chimistes inscrits en DEA (dont 1 035 titulaires d'une maîtrise et 247 ingénieurs). Le DEA, particularité de l'enseignement supérieur français, marque une première étape dans la formation par la recherche et est caractérisé par l'intégration d'une équipe de recherche. Cette année conjugue des cours théoriques avec une expérience en laboratoire : un stage dont la formule peut être très variée.

Le constat actuel est que le nombre de diplômés des DEA scientifiques observe une diminution et c'est pour la chimie et les sciences des matériaux qu'on observe le recul le plus important avec une diminution de 17,7 % entre 1998 et 1999 et près de 37 % depuis 1994. Cependant, cette division reste en tête en ce qui concerne la poursuite d'études avec environ 70 %.

Jean-Claude Beloeil est responsable du DEA Structure et dynamique de biomolécules de l'école doctorale « Des génomes aux organismes » à laquelle participent l'université d'Évry Val d'Essonne, l'École polytechnique et l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (CNRS, Gif-sur-Yvette).

« Ce DEA est très récent puisque nous en sommes à la 2^e promotion, l'effectif est actuellement de 12 étudiants. Il accueille de jeunes titulaires de maîtrise de chimie et de chimie-physique essentiellement, mais le diplôme reste ouvert aux biochimistes, aux médecins ou aux pharmaciens. D'octobre à fin décembre, les étudiants suivent un tronc commun de cours théoriques sur les techniques de RMN et de spectrométrie de masse (SM). Puis, de février à juin, les étudiants choisissent une option, RMN ou SM, pour laquelle ils suivent des cours très pointus en même temps qu'ils effectuent leur stage en laboratoire. Le DEA prépare clairement à la thèse et l'objectif du DEA est l'obtention d'une allocation MRT pour effectuer une thèse. A Paris VI, il existait déjà un DEA de spectrométrie, mais nous nous en sommes démarqués en axant notre formation sur la

biologie. Ici, en plus de la RMN appliquée à la biologie structurale, nous faisons de l'IRM, surtout chez les petits animaux (notamment dans des perspectives d'études d'animaux transgéniques). Au terme du DEA, les étudiants s'orientent donc vers des laboratoires de RMN biologique et structurale ou bien de SM appliquée aux protéines. Pour ce qui est du financement des doctorants, l'école doctorale « Des génomes aux organismes » octroie 2 bourses à ce DEA.

La 1^{ère} promotion comptait 10 étudiants parmi lesquels 7 ont obtenu une bourse, 2 font un master et un a trouvé un emploi. Lorsque les étudiants entament une thèse après leur DEA, au sein de l'école doctorale, ils suivent des cours très pointus sur leur domaine de recherche en 1^{ère} année. En 2^e année, les doctorants ont des cours qui ne sont plus scientifiques : langue, informatique, connaissance du monde de l'entreprise... La 3^e année reste réservée à l'écriture de la thèse. En tout cas, les débouchés dans notre domaine semblent être sous les meilleurs auspices car il y a un manque d'enseignants, des postes sont à pourvoir et dans le privé, la demande vient principalement de la SM ».



La création des **écoles doctorales** a commencé au début des années 80 afin d'élargir la formation reçue par les doctorants. En 1998-99, une politique de renforcement et de rénovation a été menée. Aujourd'hui, les DEA « isolés » n'existent pratiquement plus et les écoles doctorales se sont généralisées : en chimie et sciences des matériaux, leur nombre a presque doublé passant de 13 à 24 entre 1999 et 2000. Cette rencontre entre universités et disciplines favorise les échanges entre divers horizons et on imagine une coopération facilitée des différents domaines et, par exemple, la multiplication des sujets à l'interface de la biologie et de la chimie.

Par exemple, l'école doctorale « Sciences Pratiques » a été créée en 1999. Elle compte parmi ses formations le DEA Physico-chimie moléculaire rassemblant les universités Paris VI, Paris XI, Marne-la-Vallée ainsi que l'ENS-Cachan. On y retrouve également le DEA Matière condensée, chimie et organisation impliquant Paris VI, VII et XI, l'ENSC Paris, l'ENS (Paris), l'INSTN-Gif et l'ENS-Cachan. Ce regroupement d'universités permet une mise en commun des moyens et donne une nouvelle dynamique au système universitaire et à la recherche.

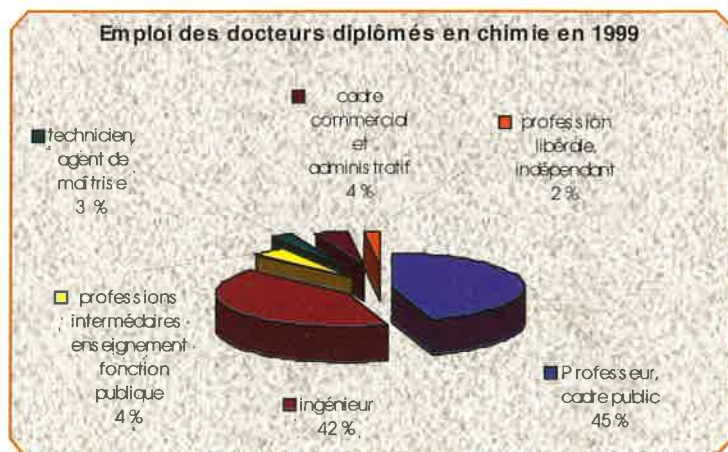
Le goût pour la recherche et le choix du doctorat

Il est clair que le DEA mène à la thèse ; cependant, le passage de l'un à l'autre est très sélectif. Il consiste en un classement qui permettra aux meilleurs étudiants de choisir leur laboratoire et d'obtenir sans problème une allocation du ministère de la Recherche et de la Technologie (**MRT**). L'une des difficultés des doctorants reste leurs financements. En effet, tous ne bénéficient pas d'une MRT. Son montant s'élève actuellement à 7 400 francs brut et n'a pas été réévalué depuis 1994. Elle concerne 31,8 % des doctorants en chimie et sciences des matériaux. Cette année, la Confédération des étudiants chercheurs (CEC) tente d'être écoutée et réclame une réévaluation des MRT avec une augmentation de 20 %. Même s'ils sont nombreux à travailler comme moniteurs, la somme allouée aux étudiants chercheurs ne correspond pas aux réalités de la société actuelle. D'autant que le rôle des thésards dans les laboratoires reste absolument indispensable. Le travail qu'ils fournissent et leur investissement personnel sont considérables. Reste à savoir si cette réévaluation des salaires permettrait une

compensation partielle de la désaffection des études doctorales, en particulier dans le domaine des sciences dures. Ainsi, beaucoup de doctorants occupent à l'université des postes de moniteurs et surtout d'ATER. Il s'agit de contrats à durée déterminée d'un an et renouvelables une fois. Ces étudiants sont en charge d'un certain nombre d'heures d'enseignements. Ainsi, un temps plein devra effectuer 128 heures de cours ou 192 heures de TD ou encore 288 heures de TP pour un salaire de 10 100 francs net avec en plus une prime annuelle de recherche et d'enseignement supérieur de 7 429 francs.

Les étudiants recourent donc à d'autres financements et en particulier aux **bourses Cifre**. Celles-ci sont gérées par l'Association Nationale de la Recherche Technique pour le compte de la Direction de la Technologie du ministère de la Recherche et ils étaient 56 chimistes en 1999 à en bénéficier. Elles entretiennent une double culture recherche et industrie. Par ailleurs, cette même année, 186 étudiants avaient obtenu des financements d'entreprises ou d'associations et 63 bénéficiaient de bourses des ministères ou collectivités.

Pendant 2 à 4 ans, les étudiants préparent leur thèse : un travail de recherche au sein d'un laboratoire dont l'objectif premier reste l'obtention d'un poste d'enseignant chercheur à l'université ou chercheur dans un organisme de recherche. Néanmoins, les débouchés académiques ne suffisent plus à tous les doctorants ; les places sont chères et nombre d'entre eux ont une orientation bien différente (cf. *graphique*). A titre d'exemple, pour l'année 2000 le CNRS offrait à son concours de recrutement 256 postes de chargés de recherche de 2^e classe. La thèse est un parcours de plusieurs années qui se révèle parfois difficile mais c'est également l'unique période dans la carrière de





ENSEIGNEMENT

chercheur au cours de laquelle il bénéficie d'une certaine liberté, les contraintes financières sont moins importantes qu'une fois en poste dans un laboratoire. Sans conteste, le doctorat développe des capacités d'autonomie et d'organisation. Une grande part du travail est consacrée aux recherches bibliographiques, surtout la première année. La deuxième année est classiquement consacrée aux expériences, quant aux 6 derniers mois, ils sont destinés à la rédaction de la thèse et la soutenance valide ce diplôme à bac + 8.

Soulignons que depuis 1994 les thèses en cotutelle ont été créées. Elles permettent à un doctorant de préparer sa thèse dans 2 pays différents, de la soutenir devant un seul jury mixte et d'obtenir le diplôme correspondant de chacun des pays concernés.

Une caractéristique de la chimie est que c'est la discipline dans laquelle on rencontre le plus grand nombre de docteurs issus d'une école. Une enquête réalisée en 1998 sur les docteurs de l'université Pierre et Marie Curie diplômés en 94-95 montrait

des différences considérables entre les docteurs titulaires d'une maîtrise et les ingénieurs : les premiers s'étaient insérés dans la vie active à 71 % contre 90 % pour les seconds. De même, cette tendance se répercute sur les salaires et la précarité.

Interrogé sur le statut du doctorat et des docteurs, **Vincent Courtilot**, directeur de la Recherche au ministère a déclaré : « *Les écoles doctorales doivent introduire l'initiation à l'entreprise, au monde de l'économie, de façon à ce que nos doctorants, en dehors du secteur très pointu où ils sont censés, au moment de leur thèse, être les meilleurs au monde, aient une capacité de s'intégrer rapidement dans le marché de l'emploi, que ce soit dans la recherche publique, à l'université ou dans l'industrie [...]. Un ingénieur n'est pas docteur et il y a une formation à l'innovation que l'on n'acquiert qu'avec la thèse, et à mon avis, il y a énormément de PMI, de PME et aussi d'administrations, de ministères techniques dans lesquels on devrait employer des docteurs* ».

Du bac à l'embauche chez Brucker : le parcours de Florence Delmas

« *Directement après le bac, j'ai choisi une école de chimie avec une prépa intégrée : l'ESCOM. Le choix de l'orientation s'est fait un peu par hasard ; j'étais en terminale C, je me voyais mal faire une prépa classique à cause du rythme et j'étais beaucoup plus à l'aise en chimie qu'en physique. Au cours du cycle ingénieur, il y a un stage ouvrier, un stage technicien et enfin un stage ingénieur. Par ailleurs, ceux qui le souhaitent peuvent partir une année en alternance, c'est-à-dire faire une année en entreprise entre la 2^e et la dernière année. J'ai saisi cette opportunité et je suis partie un an chez Kodak en Angleterre. J'y ai fait de la recherche en chimie organique dans un labo de recherche. Plus tard au cours de ma thèse, cette expérience m'a beaucoup servi : c'était plus une véritable expérience professionnelle qu'un stage. Puis, au cours de ma dernière année d'école, j'ai choisi de suivre le DEA de Paris VI « Spectrochimie, analyse et physico-chimie organique ».*

J'ai poursuivi par une thèse et j'étais plutôt partie pour faire un post-doc afin d'essayer d'entrer au CNRS. Mais j'ai participé aux Doctoriales et ça m'a un peu « ouvert les yeux ». Il s'agit d'une semaine avec des industriels qui expliquent que des docteurs, ça peut très bien travailler dans des PMI/PME, qu'un docteur peut faire autre chose que rentrer au CNRS et que de toute façon, il n'y en a pas beaucoup qui y rentrent. On a toujours l'impression que c'est

plus facile avec le sujet d'un tel qu'avec son propre sujet. J'ai fait de l'imagerie, c'est de la recherche plus ou moins fondamentale et pas facilement transposable à autre chose. Malgré tout, à la fin de mes études, j'avais quand même l'impression d'être dans un univers inconnu, de ne pas savoir quoi dire à ces gens. C'est très difficile de se justifier au niveau de l'entretien de recrutement. Dans les écoles d'ingénieurs, il ne faut pas croire qu'on est complètement à l'aise. Il est vrai qu'on effectue des stages mais ça n'est pas forcément suffisant.

J'ai donc travaillé sur des appareils RMN, plus dans le milieu in vivo et proche du milieu biomédical. Dans ce domaine, il n'y a pas beaucoup de constructeurs de spectromètres pour la recherche. Il y en a deux principaux dont l'un qui cherchait des candidats pour faire de la vente. J'y ai postulé et ai été embauchée. C'est plus technique que commercial parce que c'est un marché où il n'y a quasiment pas de concurrents. En revanche, il faut aller voir les chercheurs, savoir ce qu'il font et ce qu'ils veulent faire pour voir comment adapter et trouver des applications. Au niveau du recrutement, il n'y avait que des docteurs. Ce qui est dommage, c'est que lorsque des occasions se présentent, on est tellement conditionné pour s'engager dans la voie des post-doc et dans la recherche publique que certains docteurs ne réalisent même plus ».



Pour prendre conscience et confiance : les Doctoriales

Le concept avait été inventé par le ministère de la Défense qui avait découvert qu'en Grande-Bretagne, il existait une formation de type séminaire suivie par quasiment tous les doctorants. Ils s'en sont inspirés et, en 1997, on a abouti aux Doctoriales que le ministère finance pour moitié. Le reste des financements provient des collectivités locales d'entreprises ; certains demandent une participation de la part des candidats.

Les Doctoriales sont des séminaires qui réunissent typiquement entre 60 et 80 doctorants en fin de 1^{ère} ou de 2^e année de thèse. Elles sont pluridisciplinaires, organisées par les universités, mais les intervenants ne sont pas du tout universitaires. La finalité est de provoquer un « déclic » chez les doctorants et de les obliger à s'interroger sur leur projet professionnel. On les met en face de consultants, de directeurs de ressources humaines. De jeunes docteurs engagés depuis peu dans la vie courante viennent également témoigner ; le courant passe très bien puisqu'ils sont de générations très proches. Il y a des visites d'entreprises et beaucoup de conférences, d'exposés, de tables rondes... Le plus important étant la journée du projet d'innovation pendant

laquelle les doctorants sont répartis en équipes pluridisciplinaires brassant des chimistes à des historiens, en passant par des juristes. On leur demande de réaliser un projet d'innovation, d'en évaluer la faisabilité, de faire une première étude de marché et de présenter le tout devant un jury d'investisseurs et de financiers. « *Le plus remarquable, d'abord, c'est qu'ils y arrivent et ensuite, c'est qu'ils y arrivent plutôt bien. Avec un exercice pareil, ils apprennent le sens du travail en équipe* » nous confiait **René-Luc Bénichou** (Association Bernard Gregory).

Chaque année, 1 500 docteurs participent aux Doctoriales et il y a entre 20 et 25 séminaires répartis dans toute la France. C'est un concept qui est en train de s'exporter ailleurs, au Maroc par exemple mais aussi en Espagne. « *Les Doctoriales ont un gros avantage, d'abord pour les doctorants qui s'y rencontrent. Venant de disciplines différentes, c'est extrêmement important pour eux puisqu'ils se rendent compte qu'au-delà des disciplines, ils ont des points communs, ou bien des différences. Et puis, du côté des entreprises, là aussi c'est très positif : il y a 500 entreprises qui sont venues. A rencontrer, à discuter et parfois à polémique, les entreprises partent souvent conquises par la belle machine intellectuelle que représentent les doctorants. Ils ont une manière très*



Créée en 1990, l'association Ecrin est une entreprise à statut associatif qui rassemble 32 personnes. Son objectif est de faciliter et de promouvoir l'information entre les chercheurs du privé et du public dans 8 grands domaines dont chimie-matériaux-procédés. Son siège est à Paris mais il existe des antennes dans plusieurs régions.

Souignons qu'un accord de libre échange d'informations est prêt à être signé entre Claude Jabon, président de l'ABG, et **Jacques Martineau**, délégué général d'Ecrin que nous avons interviewé sur l'historique et les perspectives de son association : « *Depuis 3 ans, les universités font parties de nos adhérents, sachant que nous travaillons avec les Chambres de commerce, les PME, les écoles. Ecrin présente un double volet. D'une part, nous voulons promouvoir la recherche dans les écoles d'ingénieurs où l'on sent un manque d'incitation pour la recherche. De l'autre côté, les doctorants interrogés souhaitent pour 85 % d'entre eux*

s'orienter vers l'enseignement, les autres ne sachant pas ou voulant intégrer des organismes privés tout en ignorant le monde de l'industrie. Car ce sont les trois quarts de la recherche qui s'effectuent dans le privé. En 1998, Victor Sanchez (directeur d'un laboratoire à Toulouse) et Alain Coste désiraient déjà sensibiliser les doctorants. Il existait les Doctoriales mais nous avons pris un créneau bien différent. La cible pour nous étaient les PME. On a donc organisé des sortes de séminaires de 5 jours avec près de 20 participants par groupe, tous issus d'un même labo ou de la même spécialité. On y décrit l'entreprise avec ses qualités mais aussi ses dysfonctionnements et les participants travaillent sur un mini-projet à l'échelle de leur labo. D'autres expériences ont suivi, notamment pour sensibiliser les ingénieurs à la R & D.





ENSEIGNEMENT

positive de se débrouiller, de reformuler les questions en tant que scientifiques. Les échanges, pour cela, sont positifs. Les seuls reproches que l'on peut faire aux Doctoriales est, qu'au fond actuellement, leur organisation est telle qu'elles ne permettent pas à tous les doctorants d'y participer. C'est la raison pour laquelle le ministère a lancé l'année dernière un appel d'offres pour des formations professionnalisantes qui soient un petit peu plus souples, peut-être moins ambitieuses que les Doctoriales mais qui permettent en tout cas aux doctorants d'avoir cette réflexion sur ce qu'ils veulent faire et sur ce qu'ils sont capables de faire » (René-Luc Bénichou).

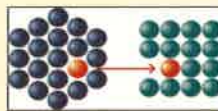
Ces manifestations commencent à se généraliser : en 1997, 77 séminaires de type Doctoriales ont été organisés au sein des écoles doctorales.

Convivialité et échanges entre doctorants sont donc les principes de base de ces réunions. Les doctorants doivent s'interroger sur leur projet professionnel et se rendre compte qu'ils sont tout à fait capables de prétendre à des postes hautement qualifiés dans le privé.

Citons en exemple les Doctoriales de l'université Pierre et Marie Curie qui sont organisées en partenariat avec l'École polytechnique et qui existent depuis 1997. 95 doctorants y participent chaque année, cela dure une semaine et la particularité est que l'université assure un suivi des doctorants jusqu'à la fin de leur thèse. Des ateliers sont prévus et des conférences sont mises en place sur des thèmes aussi variés que la qualité, la confiance en soi face au changement et gestion du stress, la création d'entreprise...



**Association
Bernard Gregory**
Des Docteurs pour l'Entreprise



René-Luc Bénichou

chargé de l'information et de la communication à l'ABG

• **Comment l'ABG est-elle parvenue à sa fonction actuelle et quels sont ses objectifs ?**

« L'association existe depuis 1980 et a deux missions essentielles. La première, c'est de promouvoir le titre de docteur en formation par la recherche auprès du secteur privé donc auprès des entreprises qui ont (en France en tout cas) l'habitude de recruter d'avantage d'ingénieurs que de docteurs. La deuxième, qui est en fait aussi un moyen de parvenir à la première, c'est de faciliter le placement des jeunes docteurs. On est assez proche finalement de n'importe quelle agence pour l'emploi, que ce soit l'ANPE ou l'APEC, mais sur un segment de marché extrêmement étroit et spécialisé qu'est celui des docteurs. Il y a 10 000 doctorants par an et actuellement 20 % rejoignent le secteur privé ».

• **Comment s'organise l'association ?**

« Nous avons un réseau d'antennes dans les universités, les écoles, les centres de recherche, soit à peu près partout où se font des thèses en France. Il est en train de s'étendre petit à petit en Europe et à l'étranger. On couvre toutes les disciplines. Jusqu'à assez récemment, on délaissait les sciences humaines et sociales mais on est revenu sur ce créneau depuis 2-3 ans. L'association n'est jamais qu'une fédération, c'est un

endroit où se rencontrent des réseaux qui sont différents. Pour que dans notre système le marché de l'emploi fonctionne, il faut s'assurer de la coopération des employeurs, des candidats mais aussi des formateurs. L'encadrement de la thèse a un rôle extrêmement important pour la formation des docteurs, particulièrement lorsque ceux-ci se destinent à une autre carrière que la recherche académique ou l'enseignement supérieur ».

• **Les qualités requises pour faire une bonne thèse et le profil d'un bon doctorant ?**

« La finalité du DEA, ce n'est pas la thèse. Les étudiants ne doivent pas choisir le DEA en fonction de la thèse qu'ils envisagent de faire. En fait, il faut choisir en fonction de ce qu'ils veulent faire après la thèse. Même si c'est un peu compliqué de raisonner à 4 ou 5 ans, il y a quand même des choses qui sont assez incontournables en fonction de leurs aspirations. Si l'on veut faire carrière dans la recherche académique ou dans l'enseignement supérieur, il est clair que le choix du DEA n'est pas évident et les laboratoires qui sont derrière sont essentiels. Il faut choisir une thèse qui va être encadrée par quelqu'un qui relève d'un laboratoire de réputation internationale. Pour la recherche pure, on va



être jugé sur les publications. Par ailleurs, pour l'université, il faut avoir enseigné donc avoir fait sa thèse non seulement en tant qu'allocataire de recherche mais aussi avoir bénéficié d'un monitorat par exemple. Si l'étudiant veut faire carrière dans l'entreprise, en plus de la qualité scientifique de la thèse, le laboratoire dans lequel il travaille doit avoir des relations avec l'entreprise mais aussi laisser le doctorant s'investir dans ces relations d'une manière ou d'une autre. Concrètement, il le laissera participer aux Doctoriales qui durent une semaine. Au final, mon conseil aux étudiants est de viser la tête du classement au DEA. Il faut qu'ils sortent parmi les 2 ou 3 premiers ; là, ils auront le choix parmi des propositions intéressantes et en plus, le financement qui va avec.

Une chose qui surprend beaucoup les docteurs dans les entreprises lorsqu'ils sont en entretien, c'est qu'ils sont face à des personnes des ressources humaines qui ne posent pas beaucoup de questions scientifiques mais qui vont s'intéresser à un autre aspect des candidats, aspect touchant d'avantage à leur adaptabilité et à leur capacité d'évoluer au sein d'une entreprise. Il faut expliquer à un doctorant qu'il ne va pas être jugé seulement sur des critères très rigoureux, scientifiques, mais aussi sur sa personnalité, sur ce qu'il a envie de faire et sur ce qu'il est capable de faire ».

• **Comment parvenir à une meilleure reconnaissance des docteurs vis-à-vis du secteur privé ?**

« Les Doctoriales sont un des moyens. Le placement en est également un autre. Depuis des années, on peut regarder un signe de reconnaissance du titre de docteur par le salaire d'embauche. L'entreprise a un certain nombre de critères d'évaluation des candidats. Aujourd'hui, un jeune docteur qui est recruté en entreprise, et qui est passé par l'ABG, gagne plus de 200 000 FF par an à l'embauche. Cependant, il subsiste encore un certain nombre de disparités qui vont en s'amenuisant : entre les hommes et

les femmes, entre les formations initiales (que l'on soit ingénieur ou purement universitaire) et puis selon les spécialités. Le 2^e point, et il y a un petit débat autour de ça, c'est que la thèse constitue plusieurs années de travail à temps plein et la reconnaissance des entreprises vis-à-vis des docteurs tient aussi à cela : vont-elles reconnaître en la thèse l'expérience professionnelle qu'elle constitue ? En chimie, on a une reconnaissance des docteurs par la convention collective. Au-delà de ça, il y a cet aspect qu'on a consacré 3 ou 4 ans à un travail de recherche et dans quelle mesure un employeur va-t-il reconnaître que c'est une expérience professionnelle ? Là, il y a tous les cas de figures, il y a ceux qui acceptent, c'est rare, que ce sont 3 ans d'expérience professionnelle. Généralement, les grands groupes accordent au moins 1 an d'expérience professionnelle.

Aujourd'hui, il y a une autre donne qui n'existait pas auparavant, ce sont les écoles doctorales qui peuvent aujourd'hui accompagner le doctorant dans sa recherche de formation professionnalisante. Elles peuvent mettre en place des formations, des séminaires de recherche... Ce sont des entités qui commencent à exister sur la scène internationale en tant qu'écoles avec tout ce que cela comporte d'associations d'anciens, de publicité pour attirer les meilleurs étudiants... Il y a un potentiel actuel de 300 écoles doctorales, équivalentes aux écoles d'ingénieurs ».

• **Quelle est la conjoncture actuelle pour les chimistes ?**

« Pour eux, ça va plutôt bien en ce moment. Ils ont dû faire face à une situation difficile après la crise de 92-95. La chimie souffrait des restructurations non seulement en France mais aussi en Allemagne par exemple. Aujourd'hui, les choses se passent mieux pour les chimistes. A l'ABG, si l'on prend les secteurs matériaux et chimie, au niveau des offres d'emplois qu'on a eu, il n'y a pas du tout « à rougir » face par exemple à la biotechnologie qui a complètement explosé ».

Post-doctorat : pour ou contre ?

« Ni pour, ni contre, il peut être le meilleur comme le pire », nous a répondu **Dominique Le Goulm**, l'une des responsables de la Mission Insertion Professionnelle de l'université Paris VI. Avant de s'engager dans un post-doc, il est préférable de s'assurer qu'il consolidera son projet professionnel

et de réfléchir à son utilité réelle. Les deux tiers des séjours post-doctoraux s'effectuent à l'étranger. Bien sûr, une expérience post-doctorale est quasiment exigée lorsqu'on souhaite intégrer certains postes, notamment dans les grands organismes de la recherche publique.

« La chimie est une discipline dans laquelle à la fois les entreprises et les instituts de recherche publique



préfèrent les personnes ayant fait un post-doc ; cependant moins qu'en biologie où c'est quasiment la règle. Par exemple, pour les métiers de la chimie fine et les futurs pharmacochimistes de l'industrie pharmaceutique, il y a une tradition de post-doc. Le post-doc reste un débat qui n'est pas tranché, il faut analyser au cas par cas mais toujours dans un objectif professionnel » (Geneviève Laviolette, Paris VII). Un problème créé par ces départs massifs à l'étranger reste celui du retour des post-doctorants car ils rencontrent alors souvent un certain nombre de difficultés. Là encore, l'ABG essaie d'agir, notamment par sa présence dans différents pays.

Les débouchés des docteurs chimistes

Il est vrai que les écoles doctorales assurent une formation par la recherche professionnalisante. Cela dit, les docteurs doivent le démontrer plus que les diplômés de formations type DESS ou que les ingénieurs. Ainsi, une difficulté des docteurs est de valoriser leur thèse en tant qu'expérience professionnelle au sein des entreprises. Le plus souvent, les 4 années passées au laboratoire comptent pour 1 an d'expérience professionnelle. Reste au candidat à négocier et à avoir cette démarche. Pour preuve, les doctorants en contrat avec une entreprise ne pourraient presque plus être considérés comme jeunes diplômés au terme de leur thèse.

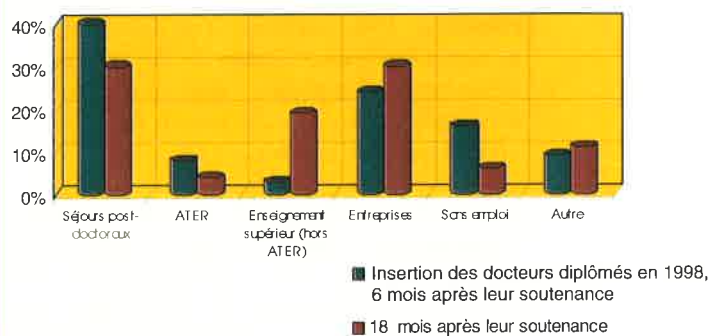
C'est pour toutes ces raisons que les écoles doctorales ont pris un essor considérable, pour permettre d'homogénéiser le statut des docteurs, pour valoriser leurs compétences, les ouvrir au monde professionnel. Et c'est notamment via des séminaires du type des Doctoriales que les écoles doctorales accomplissent leur mission.

Geneviève Laviolette (Paris VII) : « Les débouchés des docteurs en chimie sont divers et variés. En général, les doctorants montent deux stratégies parallèles, parce que les postes dans la recherche publique ne sont pas aussi nombreux qu'ils le souhaiteraient. Donc, en plus d'une stratégie publique, les étudiants préparent une tactique industrielle. En même temps, ils prennent souvent des postes d'ATER ou bien sont moniteurs pendant leur thèse. Ces responsabilités leur permettent d'acquérir les qualifications pédagogiques pour être enseignant-chercheur. Par ailleurs, les docteurs ne sont pas forcément embauchés dans l'industrie chimique puisqu'il y a eu une diminution importante des recrutements ces dernières années. Actuellement, avec les restructurations du secteur, les embauches

sont un peu plus nombreuses. Globalement, si 60 % s'orientent vers l'industrie chimique, les 40 % restant vont vers l'informatique pour beaucoup, mais de nombreux postes leur sont aussi offerts dans le domaine de la pharmacie, de la cosmétologie ou encore de l'agroalimentaire. Partout où il y a de la formulation, il y a des chimistes. D'autre part, un certain nombre de docteurs font des métiers d'information scientifique et technique, de veille technologique... et ils sont nombreux à effectuer une formation complémentaire telle celle de l'Institut d'Administration des Entreprises (IAE). Globalement, les docteurs vont vers les métiers de la chimie mais ce n'est pas aussi systématique que dans d'autres spécialités ».

L'histogramme II montre que près d'un docteur sur trois entre dans une entreprise. On remarque également qu'entre 6 et 18 mois après la soutenance, les docteurs en recherche d'emploi ne sont plus que 5 % et que bon nombre d'entre eux ont obtenu des postes dans l'enseignement supérieur.

Histogramme II – L'insertion professionnelle des docteurs en chimie diplômés en 1998. Source : ministère de l'Éducation nationale.



En chimie, il existe des secteurs extrêmement porteurs ; c'est le cas de l'informatique chimique où les besoins sont conséquents pour tout ce qui touche au domaine de la construction des molécules, de la modélisation, et même en pharmacochimie. Signalons les secteurs parmi les plus créateurs d'emplois : la parachimie que l'on a déjà évoquée avec tout ce que cela comprend de formulation. C'est également un secteur où l'on retrouve bon nombre de postes de technico-commerciaux. L'environnement et la plasturgie sont également extrêmement porteurs.

Dans le système français où les docteurs sont déconsidérés par rapport aux diplômés des grandes écoles, la généralisation des écoles doctorales est une avancée importante dans leur reconnaissance. Cela dit, l'union des universités devrait bénéficier



aux doctorants, en augmentant leur crédibilité vis-à-vis des entreprises privées, ancrées dans une tradition de recrutement des ingénieurs. Les choses évoluent non seulement en France mais également au niveau européen. A la question « Comment voyez-vous les rapports entre recherche et enseignement supérieur ? », **Vincent Courtillot** faisait la réponse suivante dans une interview accordée à l'université Paris VII : « *Le fait d'avoir un système dans lequel la recherche n'est pas complètement intégrée dans les universités est une particularité française ; la situation est différente dans beaucoup de pays, notamment dans les pays anglo-saxons [...]. Ceci nous a conduit à assouplir et généraliser la notion d'unités mixtes de recherche avec tous les organismes de recherche, à se rapprocher de l'université et à construire des équipes communes avec elle* ».

Sources

- *Rapport sur les études doctorales*, ministères de l'Éducation nationale et de la Recherche, Direction de la Recherche, Mission Scientifique Universitaire, mai 2001.

- La place des femmes dans la recherche, *Notes d'information*, 31 septembre 2000.
- Martinelli D., Molinari M., *L'insertion professionnelle en 1999 des diplômés de l'enseignement supérieur*, n° 150, juin 2000.
- *Les mastères spécialisés de la Conférence des Grandes Écoles*, 1998.

Nous remercions toutes les personnes qui ont bien voulu prendre le temps de répondre à nos questions.

Des adresses pour naviguer

www.abg.asso.fr
www.doctoriales.com/liens/presse.html
www.recherche.gouv.fr/recherche/formation/msub.htm
www.ecrin.asso.fr
www.sfc.fr
www.diderotp7.jussieu.fr/2001/VCourtillot.htm



Campus de Jussieu. Photo : Alain Jeanne-Michaud. DR.



ENSEIGNEMENT

LES TRAVAUX PRATIQUES

Vers la synthèse d'un antibiotique peptidophosphorylé, l'Alafosfaline

Synthèse et caractérisation d'un peptide modifié incorporant un motif phosphoré C-terminal

Claude Grison*, professeur, Corinne Comoy, maître de conférence et Philippe Coutrot, professeur

Summary Synthesis of peptide analogue including a C-phosphono moiety. Synthesis of N- and O-protected Alafosfaline

In the present article, a synthesis of N- and O-protected Alafosfaline was described. The expected C-phosphonopeptide was obtained by using a very efficient reactional way in good yield starting from 2-dialkylphosphonopropanoic acid. Analyses of intermediates and adducts were performed and involved the use of techniques such as Infra Red and NMR ^1H , ^{13}C or ^{31}P spectroscopies, thin layer chromatography [1].

Mots-clés Alafosfaline, phosphonopeptides, synthèse d'Arbuzov, réarrangement de Curtius, couplage peptidique.

Key-words Alafosfaline, phosphonopeptides, Arbuzov reaction, Curtius rearrangement, peptidic synthesis.

Il y a quelques dizaines d'années, la découverte dans des organismes vivants de certains acides aminophosphoniques et d'oligopeptides dérivés a ouvert de nouvelles perspectives dans le développement d'agents antibactériens et d'inhibiteurs d'enzymes protéolytiques. De nombreuses recherches ont ainsi été consacrées à la préparation et à l'étude biologique de composés associant un motif phosphoré et un peptide. Parmi les phosphopeptides suscitant un fort intérêt, les phosphonopeptides C-terminaux peuvent être cités [2]. Ce sont les analogues stricts des peptides naturels où une fonction acide phosphonique remplace une entité acide carboxylique. Certains d'entre eux ont déjà conduit à des essais cliniques très intéressants : il s'agit notamment des dérivés de l'acide 1-aminoéthylphosphonique et, en particulier, de l'Alafosfaline **1** (P-Ala-Ala) (*figure 1*) [3-4].

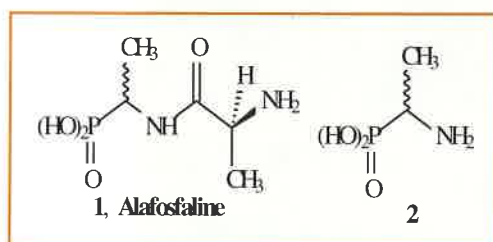
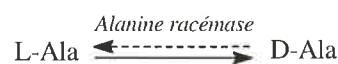


Figure 1 – L'Alafosfaline **1** et l'acide 1-aminoéthylphosphonique **2**.

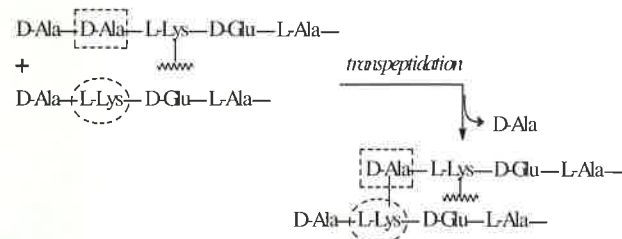
Ce dipeptide **1**, mime de Ala-Ala, est un antibiotique bloquant la biosynthèse du peptidoglycane qui est un constituant important de la paroi bactérienne. Son mécanisme d'action peut être résumé de la

façon suivante [5] : l'Alafosfaline est transportée dans la bactérie vers le cytoplasme où la liaison carboxamide est coupée pour donner l'acide 1-aminoéthylphosphonique **2** racémique (*figure 1*), analogue à la fois de D-Ala et L-Ala. Or, une bactérie qui s'accroît ou se divise utilise la L- et la D-alanine pour synthétiser du peptidoglycane. Ainsi, l'Alafosfaline est capable de bloquer cette biosynthèse en interférant avec trois étapes différentes :

- la production de D-alanine naturellement obtenue par racémisation de la L-alanine sous l'action de l'alanine racémase :



- la synthèse du dipeptide D-Ala-D-Ala nécessaire aux réactions de transpeptidation qui lient les fragments peptidiques du peptidoglycane, catalysée par la D-Ala-D-Ala synthétase :



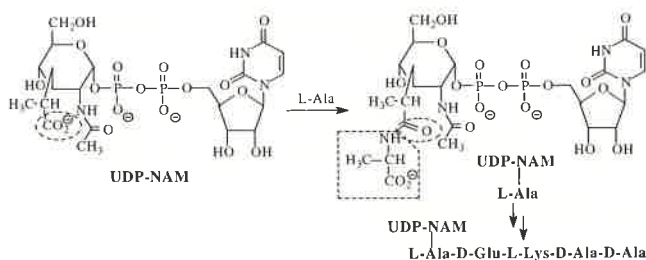
- la construction de l'UDP-N-acétylmuramyl-L-alanine qui repose sur la formation d'une liaison peptidique entre la fonction amine de L-Ala et le groupe carboxyle de l'acide N-acétylmuramique de l'UDP-NAM (uridine diphosphate-acide N-acétylmuramique). Cet aminoacide glucidique

* Laboratoire de chimie organique biomoléculaire, UMR7565, Institut Nancéien de Chimie Moléculaire, FRCNRS1742, Université Henri Poincaré, Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex. Tél. : 03 83 91 20 33. Fax : 03 83 91 23 93.

ENSEIGNEMENT LES TRAVAUX PRATIQUES



activé est l'unité de départ pour l'élaboration de la chaîne peptidique du peptidoglycane :



Le sujet présenté ici s'adresse à des étudiants de second cycle universitaire, des élèves ingénieurs ou des étudiants préparant les concours du CAPES et l'agrégation, et s'inscrit dans le cadre du module de travaux pratiques de la maîtrise de chimie consacrés à l'initiation à la recherche qui se déroule généralement pendant deux semaines. Les procédures mises en œuvre sont issues de recherches menées par notre équipe [6]. Leur transposition en manipulations applicables en séances de travaux pratiques est particulièrement intéressante puisqu'elle permet une illustration directe des enseignements théoriques reçus par ces étudiants au cours de leur année universitaire, ainsi qu'une réelle utilisation des techniques d'analyse les plus employées en synthèse organique.

De plus, de tels sujets, liant étroitement la chimie organique à la biochimie ou la biologie (soit en permettant l'élaboration de composés possédant une activité thérapeutique comme dans le cas de l'Alafosfaline, soit en aidant à la compréhension de mécanismes biochimiques) ont l'avantage de provoquer une prise de conscience des étudiants concernant l'importance de connaissances pluridisciplinaires dans les divers domaines de la recherche appliquée.

La synthèse de l'Alafosfaline sous sa forme N- et O-protégée ici proposée est une séquence réactionnelle composée de six étapes (schéma 1).

(a) Une réaction de Michaelis-Arbuzov permet la préparation du 2-diéthylphosphonopropanoate d'éthyle **3** à partir du triéthylphosphite et du 2-bromopropanoate d'éthyle [7]. Une attention

particulière doit être apportée à cette première étape afin d'éliminer par distillation le bromoéthane au fur et à mesure de sa formation. L'avancement de la réaction peut être suivi par spectroscopie RMN ¹H ou par pesée de la quantité de bromoéthane recueilli. La manipulation du 2-bromopropanoate d'éthyle, réactif particulièrement lacrymogène, doit être effectuée avec grand soin et en respectant toutes les règles élémentaires de sécurité. Toutefois, pour éviter les désagréments d'un tel dérivé halogéné, une alternative pour la préparation de **4** peut être envisagée par une réaction de carbonatation du carbanion α-lithié de l'éthylphosphonate de diéthyle **9** [8-9] (schéma 2).

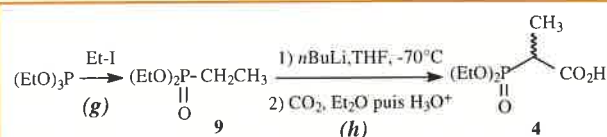


Schéma 2 - Synthèse du phosphonoacide **4**.

(b) La fonction ester carboxylique de **3** est ensuite hydrolysée chimiosélectivement pour conduire à l'acide 2-diéthylphosphonopropanoïque **4**.

(c et d) Les deux étapes suivantes de la séquence sont la transformation de l'acide **4** en chlorure d'acide **5** [10], réaction quantitative qui ne nécessite pas la purification du chlorure d'acide formé, puis en acylazide **6**, utilisant l'azoture de sodium fraîchement activé. Le suivi de ces deux réactions peut être effectué par spectroscopie IR.

(e) Un réarrangement de Curtius réalisé à partir de l'acylazide **6** se révèle l'étape clé de la synthèse puisqu'il permet l'accès, par hydrolyse de l'isocyanate intermédiaire, à l'aminophosphonate **7**, analogue phosphoré de l'alanine. La formation de l'isocyanate intermédiaire est très intéressante à suivre par spectroscopie IR.

(f) L'Alafosfaline N- et O-protégée **8** est ensuite obtenue par un couplage peptidique entre l'amine **7** et la N-Boc-L-alanine selon une procédure classique d'activation de l'acide carboxylique par le BOP (hexafluorophosphate de benzotriazol-1-lyoxytris (diméthylamino)phosphonium) [11].

La séquence de déblocage conduisant à l'Alafosfaline **1** qui peut être envisagée suivant différentes conditions opératoires (par exemple par action de bromure de triméthylsilyle au sein de méthanol [12]) n'est pas développée dans ce qui suit.

L'étude des spectres IR et RMN des différents produits obtenus au cours de cette synthèse est l'occasion de rappels

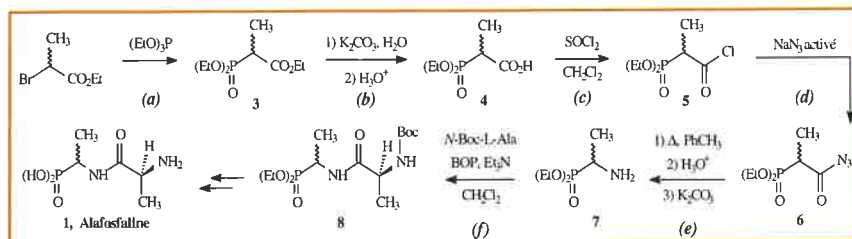


Schéma 1 - Synthèse de l'Alafosfaline **1**.



ENSEIGNEMENT

LES TRAVAUX PRATIQUES

et d'approfondissement de ces techniques d'analyse qui ne sont souvent connues que sur un plan théorique par les étudiants.

Partie expérimentale

(a) Synthèse du 2-diéthylphosphonopropanoate d'éthyle **3**

Risques inhérents aux réactifs ou associés à la réaction : le 2-bromopropanoate d'éthyle est irritant et lacrymogène. La manipulation doit être effectuée, avec un soin particulier, sous une hotte ventilée et le port des gants est obligatoire. Le nettoyage de la verrerie est également à prévoir sous la hotte.

Le phosphonate **3** est préparé par une réaction de Michaelis-Arbuzov.

Le 2-bromopropanoate d'éthyle (0,100 mol, 1,0 éq) est placé dans un tétacol de 250 mL muni d'un thermomètre (prévoir un thermomètre permettant la lecture d'une température supérieure à 150 °C), d'un système d'agitation magnétique, d'une ampoule à introduction isobare de 50 mL et d'une colonne à distiller équipée d'un réfrigérant et d'un collecteur. Le réactif est préchauffé à 120 °C puis le triéthylphosphite ((EtO)₃P) (0,110 mol, 1,1 éq) est additionné. La vitesse d'addition doit être telle que la distillation du bromoéthane puisse être effectuée au fur et à mesure de sa formation. La réaction est exothermique, la température atteint 150 °C. Le mélange réactionnel est agité 6 h à cette température.

L'évolution de la réaction peut être suivie soit par spectroscopie RMN ¹H, la description de cette analyse est rapportée dans le paragraphe de caractérisation par spectroscopie, soit par simple pesée de la masse de bromoéthane éliminé par distillation.

Lorsque la réaction est terminée et après refroidissement du mélange, l'excès de réactif est évaporé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif.

La purification du phosphonate **3**, réalisée par distillation sous pression réduite (Eb_{12mmHg} = 143-144 °C), conduit à l'obtention d'un produit liquide pur avec un rendement de 85 %.

Caractérisation de l'ester **3** par spectroscopies IR et RMN ¹H

IR (film) ν (cm⁻¹) : 1730 (COOEt), 1250 (P=O).

RMN ¹H δ (ppm) (CCl₄) : 1.00-1.60 (m, 12H, CHCH₃, (CH₃CH₂O)₂P(O), CH₃CH₂OCO), 2.55-3.10 (m, 1H, CHCH₃), 3.80-4.40 (m, 6H, (CH₃CH₂O)₂P(O), CH₃CH₂OCO).

Le suivi de la réaction est réalisé sur un échantillon prélevé dans le milieu réactionnel et mis en solution

dans le tétrachlorure de carbone (CCl₄). La comparaison du spectre de RMN ¹H ainsi obtenu avec celui du 2-bromopropanoate d'éthyle de départ permet d'évaluer le degré d'avancement de la réaction.

2-Bromopropanoate d'éthyle, RMN ¹H δ (ppm) (CCl₄) : 1.21 (t, 3H, CH₃CH₂O, ³J_{HH} = 6.0 Hz), 1.77 (d, 3H, CH₃CH, ³J_{HH} = 7.0 Hz), 3.80-4.50 (m, 3H, CH₃CH, CH₃CH₂O).

(b) Synthèse de l'acide 2-diéthylphosphonopropanoïque **4**

Risques inhérents aux réactifs ou associés à la réaction : si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente aucun risque particulier.

Le phosphonoacide **4** est obtenu par saponification de l'ester **3**.

Dans un tétacol de 250 mL muni d'un système d'agitation, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, l'ester **3** (0,090 mol, 1,0 éq) est ajouté à une solution de carbonate de potassium (K₂CO₃) (0,120 mol, 1,3 éq) dissous dans un minimum d'eau. Le mélange réactionnel est porté à 100 °C pendant 10 minutes, sous vive agitation.

Remarque : le rendement de la réaction dépend essentiellement de l'agitation qui doit être soutenue pour permettre cette réaction en milieu biphasique.

La solution aqueuse est ensuite lavée à l'éther de diéyle (Et₂O) (2 × 15 mL) puis acidifiée par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique 6N, jusqu'à pH = 2. L'acide **4** est alors extrait de la phase aqueuse à l'aide de dichlorométhane (CH₂Cl₂) (5 × 15 mL). La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium (MgSO₄), filtrée et le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. L'acide **4** attendu est recueilli brut sous forme d'un solide avec un rendement quantitatif. Aucune purification de l'acide n'est nécessaire, il est utilisé brut dans l'étape suivante.

Caractérisation de l'acide **4** par son point de fusion et par spectroscopies IR et RMN ¹H, ¹³C et ³¹P

F = 45-46 °C.

IR (KBr) ν (cm⁻¹) : 3600-2500 (COOH), 1735 (COOH), 1230 (P=O).

RMN ¹H δ (ppm) (CDCl₃) : 1.30 (t, 6H, CH₃CH₂O, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 1.47 (dd, 3H, CH₃, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ³J_{HP} = 17.0 Hz), 3.01 (dq, 1H, P(O)CH, ³J_{HH} = 7.0 Hz, ²J_{HP} = 24.0 Hz), 4.28-4.40 (m, 4H, CH₃CH₂O), 12.00 (s large, 1H, COOH).

RMN ³¹P δ (ppm) (CDCl₃) : 22.0 (s, 1P).

RMN ¹³C δ (ppm) (CDCl₃) : 11.4 (d, 1C,



P(O)CHCH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 6.1 \text{ Hz}$), 16.1 (d, 2C, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{CP}} = 5.6 \text{ Hz}$), 33.7 (d, 1C, PCHCH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 138.0 \text{ Hz}$), 63.0 (d, 1C, OCH_2CH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 7.5 \text{ Hz}$), 63.1 (d, 1C, OCH_2CH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 7.5 \text{ Hz}$), 171.6 (s, 1C, COOH).

Deuxième proposition de synthèse de l'acide 4 :

(g) Synthèse de l'éthyle phosphonate de diéthyle 9

Risques inhérents aux réactifs ou associés à la réaction : si les conditions normales de sécurité sont respectées, cette préparation ne présente aucun risque particulier. La manipulation doit être réalisée sous une hotte ventilée en raison de l'emploi de $(\text{EtO})_3\text{P}$, produit mal odorant, et de la toxicité du iodoéthane.

L'éthyle phosphonate de diéthyle 9 est préparé par une réaction de Michaelis-Arbuzov particulière qui est une isomérisation du triéthylphosphite catalysée par l'iodoéthane.

Dans un tétacool de 250 mL équipé d'un agitateur magnétique, d'un thermomètre, d'une ampoule à introduction isobare et d'un réfrigérant, sous atmosphère d'azote, l'iodoéthane (0,012 mol, 0,1 éq) est porté à ébullition puis $(\text{EtO})_3\text{P}$ (0,120 mol, 1,0 éq) est additionné rapidement. La réaction est exothermique, la température atteint 150-160 °C. Le mélange réactionnel est agité 3 h à cette température.

L'évolution de la réaction peut être suivie par spectroscopie RMN ^{31}P ou ^1H , la description de cette analyse est rapportée dans le paragraphe de caractérisation par spectroscopie.

Lorsque la réaction est terminée et après refroidissement du mélange, l'iodoéthane est évaporé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. La purification du phosphonate 9, réalisée par distillation sous pression réduite ($\text{Eb}_{15\text{mmHg}} = 80\text{-}81\text{ °C}$), conduit à l'obtention d'un produit liquide pur avec un rendement de 97 %.

Caractérisation du composé 9 par spectroscopies IR et RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P

IR (film) ν (cm^{-1}) : 1250 (P=O).

RMN ^1H δ (ppm) (CDCl_3) : 1.09 (t, 6H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$), 1.32 (dt, 3H, PCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HP}} = 20.0 \text{ Hz}$), 1.50 (dq, 2H, PCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{HP}} = 18.0 \text{ Hz}$), 3.78-3.95 (m, 4H, OCH_2CH_3).

RMN ^{31}P δ (ppm) (CDCl_3) : 30.9 (s, 1P).

RMN ^{13}C δ (ppm) (CDCl_3) : 6.1 (d, 1C, PCH_2CH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 6.0 \text{ Hz}$), 16.3 (d, 2C, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{CP}} = 5.0 \text{ Hz}$), 18.3 (d, 1C, PCH_2CH_3 , $^1J_{\text{CP}} = 142.0 \text{ Hz}$), 60.8 (d, 2C, OCH_2CH_3 , $^2J_{\text{CP}} = 6.0 \text{ Hz}$).

Le suivi de la réaction est facilement réalisé en prélevant un échantillon du milieu réactionnel qui est ensuite mis en solution dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). La comparaison des spectres de RMN ^{31}P ou ^1H ainsi obtenus avec ceux du triéthylphosphite ($(\text{EtO})_3\text{P}$) de départ permet d'évaluer le degré d'avancement de la réaction.

Triéthylphosphite, RMN ^1H δ (ppm) (CDCl_3) : 1.27 (t, 9H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$), 3.80-3.95 (m, 6H, CH_2) et RMN ^{31}P δ (ppm) (CDCl_3) : -21.9 (s, 1P).

(h) Synthèse de l'acide 2-diéthylphosphonopropanoïque 4

Risques inhérents aux réactifs ou associés à la réaction : l'emploi du n-butyllithium nécessite quelques précautions. La réaction doit être conduite sous atmosphère inerte (azote ou argon), la verrerie doit être parfaitement sèche et le tétrahydrofurane (THF) doit être anhydre (prévoir une distillation du THF sur sodium/benzophénone). La manipulation du n-butyllithium doit être effectuée avec grand soin sous la surveillance des enseignants en raison de la sensibilité de ce lithien à l'humidité. Toutefois si ces conditions de manipulation sont respectées, la procédure proposée ci-dessous est tout à fait réalisable en travaux pratiques.

Prévoir également de l'azote liquide pour l'obtention d'un bain réfrigérant à -70 °C et de la carboglace (une bouteille de CO_2 munie d'une pastilleuse à carboglace peut être une solution de remplacement).

L'acide 4 est obtenu par réaction de carbonatation du carbanion lithié généré à partir du phosphonate 9. La réaction classique de carbonatation consistant à faire barboter du CO_2 gaz dans le milieu réactionnel entraîne l'énolisation du produit formé ce qui se traduit par un rendement en acide inférieur à 50 %. Pour palier ce problème, la procédure mise au point consiste à piéger le carbanion lithié 9 en l'ajoutant d'un coup à un large excès de CO_2 , ce qui permet d'éviter l'énolisation.

Le montage est constitué d'un tétacool de 250 mL parfaitement sec équipé d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre basse température et d'une ampoule à introduction isobare 100 mL. Le n-butyllithium ($n\text{-BuLi}$) (0,121 mol d'une solution de $n\text{-BuLi}$ 1,6 M dans l'hexane, 1,04 éq) est ajouté lentement au THF anhydre (80 mL) placé au préalable dans le tétacool, à -65 °C et sous atmosphère d'azote. Une solution du phosphonate 9 (0,116 mol, 1,0 éq) dans le THF anhydre (20 mL) est alors ajoutée, goutte à goutte, à -65 °C et sous



ENSEIGNEMENT

LES TRAVAUX PRATIQUES

agitation. Le mélange est ensuite agité pendant 30 minutes à $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ avant d'être versé d'un coup dans un dewar contenant une solution de Et_2O anhydre saturé en carboglace (600 mL). Le mélange ainsi obtenu est alors transvasé dans un bécher et agité pendant environ 2 h, durée suffisante pour un retour à température ambiante.

Après hydrolyse à l'eau (100 mL), la phase étherée est lavée à l'aide d'une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) ($2 \times 25\text{ mL}$). Les phases aqueuses sont réunies et lavées à Et_2O ($2 \times 60\text{ mL}$) avant d'être acidifiées jusqu'à $\text{pH} = 1$ par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 6N. La phase aqueuse résultante est alors saturée en chlorure de sodium (NaCl) pour permettre une meilleure extraction de l'acide par CH_2Cl_2 ($3 \times 60\text{ mL}$). La phase organique récupérée est séchée sur MgSO_4 , filtrée et le solvant est évaporé. L'acide **4** est obtenu sous forme d'un solide avec un rendement de 80 %.

(c) Synthèse du chlorure de l'acide 2-diéthylphosphonopropanoïque 5

Risques inhérents aux réactifs ou associés à la réaction : le chlorure de thionyle est très corrosif et très irritant pour la peau, les yeux et les muqueuses. La manipulation est obligatoirement réalisée sous une hotte ventilée et avec soin.

Le chlorure d'acide **5** est obtenu selon la méthode classique mettant en réaction le chlorure de thionyle et l'acide carboxylique **4**.

Le chlorure de thionyle (SOCl_2) fraîchement distillé (0,140 mol, 2,0 éq) est placé dans un bicol de 100 mL équipé d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium et d'une ampoule à introduction isobare. Une solution du phosphonoacide **4** (0,070 mol, 1,0 éq) dilué dans un minimum de CH_2Cl_2 est alors additionnée. Le mélange réactionnel est agité à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 5 h.

Le suivi de la réaction est réalisé par spectroscopie IR.

Après élimination du solvant et de l'excès de réactif par évaporation, le chlorure d'acide attendu **5** est obtenu quantitativement sous forme d'une huile. Il est engagé sans purification et rapidement dans l'étape suivante pour éviter sa dégradation. Un échantillon analytique permet une caractérisation de ce composé.

Caractérisation du composé 5 par spectroscopies IR et RMN ^1H

IR (film) ν (cm^{-1}) : 1790 (CO), 1265 (P=O).

RMN ^1H δ (ppm) (CCl_4) : 1.10-1.80 (m, 9H,

OCH_2CH_3 , CHCH_3), 3.20-4.70 (m, 5H, CHCH_3 , OCH_2CH_3).

(d) Synthèse de l'azoture de l'acide 2-diéthylphosphonopropanoïque 6

Risques inhérents aux réactifs ou associés à la réaction : l'azoture de sodium est un produit toxique, l'hydrazine utilisée pour l'activation de l'azoture de sodium est également toxique et ses vapeurs sont corrosives et irritantes. La manipulation doit être réalisée sous une hotte ventilée.

Activation de l'azoture de sodium

L'azoture de sodium (NaN_3) (0,300 mol) et une solution aqueuse d'hydrazine à 85 % (1 mL) sont broyés dans un mortier. Après avoir laissé reposer ce mélange pendant 12 h, celui-ci est dissous dans l'eau chaude (60 mL). De l'acétone froide (500 mL) est alors ajoutée, le mélange est agité 1 h puis le solide est filtré, lavé à l'acétone ($4 \times 80\text{ mL}$) et séché à l'air.

A une solution de NaN_3 activé (0,200 mol, 4,0 éq) dissous dans l'eau (35 mL), placée dans un bicol de 250 mL muni d'un thermomètre et d'une ampoule à introduction isobare de 100 mL, est ajoutée, à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, une solution du chlorure d'acide **5** (0,050 mol, 1,0 éq) dans Et_2O (100 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h à cette température.

Le suivi de la réaction est réalisé par spectroscopie IR.

La phase étherée est ensuite lavée à l'eau froide puis séchée sur MgSO_4 avant d'être évaporée, à froid, sous pression réduite. L'acylazoture **6** est obtenu sous forme d'une huile avec un rendement de 81 %. Il est engagé rapidement et sans purification dans l'étape suivante.

Il est à noter qu'il est indispensable de conserver cet acylazoture **6** à une température inférieure à $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour limiter les risques de réarrangements. Un échantillon analytique permet la caractérisation de ce composé.

Caractérisation du composé 6 par spectroscopies IR et RMN ^1H

IR (film) ν (cm^{-1}) : 2120 (N_3), 1710 (CO).

RMN ^1H δ (ppm) (CCl_4) : 1.20-1.60 (m, 9H, OCH_2CH_3 , CHCH_3), 2.60-3.10 (m, 1H, CHCH_3), 3.80-4.50 (m, 4H, OCH_2CH_3).

(e) Synthèse du (1-amino)éthylphosphonate de diéthyle 7

Risques inhérents aux réactifs ou associés à la réaction : si les conditions normales de sécurité



sont respectées, cette préparation ne présente aucun risque particulier.

Synthèse du (1-isocyanato)éthylphosphonate de diéthyle intermédiaire

Le réarrangement de Curtius permet d'obtenir directement l'isocyanate intermédiaire attendu à partir de l'acylazide **6** par simple chauffage dans le toluène.

Dans un tricol de 250 mL muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant, le dérivé **6** (0,045 mol) est dilué dans le toluène (100 mL). La solution réactionnelle est portée à reflux pendant 2 h.

Le suivi de la réaction est réalisé par spectroscopie IR.

L'isocyanate n'est pas isolé et est utilisé rapidement afin d'éviter la formation d'urée. Un échantillon analytique est toutefois recueilli après évaporation du solvant pour permettre sa caractérisation.

Caractérisation du (1-isocyanato)éthylphosphonate de diéthyle intermédiaire par spectroscopies IR et RMN ¹H

IR (film) ν (cm^{-1}) : 2230-2240 (N = C = O).

RMN ¹H δ (ppm) (CCl_4) : 1.35 (t, 6H, OCH_2CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 1.52 (d, 3H, PCHCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz), 3.45-3.75 (dq, 1H, PCHCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 20.0$ Hz), 3.90-4.40 (m, 4H, OCH_2CH_3).

Synthèse de l' α -aminophosphonate 7

Ce dérivé **7** est obtenu par hydrolyse de l'isocyanate préparé ci-dessus.

Dans le tricol de 250 mL muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant dans lequel se trouve la solution d'isocyanate (0,045 mol) dans le toluène à reflux, est introduite, *via* une ampoule à introduction isobare, une solution d'acide chlorhydrique 12N (8 mL). Après 1 h à reflux puis retour à température ambiante, la phase aqueuse est basifiée par ajout de K_2CO_3 puis l'aminophosphonate **7** est extrait au CH_2Cl_2 (3×25 mL) après relargage par NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous pression réduite. L'amine **7** est obtenue sans purification sous forme d'une huile avec un rendement de 62 % à partir du dérivé **6**.

Caractérisation du composé 7 par spectroscopies IR et RMN ¹H

IR (film) ν (cm^{-1}) : 3600-3200 (NH_2).

RMN ¹H δ (ppm) (CCl_4) : 1.00-1.45 (m, 9H, OCH_2CH_3 , PCHCH_3), 1.95 (s large, 2H, NH_2), 2.70-3.10 (dq, 1H, PCHCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $^2J_{\text{HP}} = 19.0$ Hz), 3.80-4.20 (m, 4H, OCH_2CH_3).

(f) Synthèse du 1-(t-butyloxycarbonyl-L-alanyl-amino)éthylphosphonate de diéthyle 8

Risques inhérents aux réactifs ou associés à la réaction : le trichlorure de phosphoryle (POCl_3) est un réactif très irritant pour la peau, les yeux et les muqueuses, ses vapeurs sont également toxiques. L'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) est toxique. La réaction doit être réalisée sous une hotte ventilée et la manipulation des réactifs doit être effectuée avec beaucoup de soins.

Le dérivé **8**, forme N- et O-protégée de l'Alafosfaline, est préparé par couplage entre l'aminophosphonate **7** et la N-Boc-L-alanine suivant une procédure d'activation de la fonction carboxylique par le BOP.

Préparation du réactif BOP

Il est à noter que ce réactif est commercialisé mais que son coût reste élevé.

Une solution de POCl_3 (0,075 mol, 1,0 éq) dans CH_2Cl_2 anhydre (12 mL) est placée dans un tétracol de 250 mL équipé d'un système d'agitation magnétique, d'un thermomètre et d'une ampoule à introduction isobare de 100 mL et refroidie à 0 °C à l'aide d'un bain de glace. Une solution de HMPT (0,082 mol, 1,1 éq.) dans CH_2Cl_2 anhydre (12 mL) est ajoutée avec une vitesse d'addition telle que la température n'excède pas 20 °C. Au mélange visqueux ainsi obtenu, maintenu dans le bain de glace, est additionnée la triéthylamine (Et_3N) (0,075 mol, 1,0 éq) dans CH_2Cl_2 anhydre (12 mL) : la température ne doit pas excéder 10 °C, la solution prend une coloration jaune-brun. Un mélange composé d'hydroxybenzotriazole anhydre (HOBt) (0,075 mol, 1,0 éq, préalablement séché par distillation azéotropique avec du toluène) et de Et_3N (0,112 mol, 1,5 éq) dans CH_2Cl_2 anhydre (45 mL) est alors ajouté à une température inférieure à 20 °C. Le mélange est aussitôt versé dans une solution d'eau froide (60 mL) et de Et_3N (0,075 mol, 1,0 éq) puis est agité vigoureusement pendant quelques minutes. Après séparation des phases, le produit est à nouveau extrait de la phase organique par de l'eau (2×60 mL). Les phases aqueuses sont réunies, lavées avec Et_2O (30 mL) et versées dans une solution d'hexafluorophosphate de potassium (KPF_6) (0,075 mol, 1,0 éq) dans l'eau (30 mL). Le précipité blanc jaunâtre formé est essoré sur verre fritté. Le produit est alors dissous dans CH_2Cl_2 (100 mL) et la phase organique est séchée sur MgSO_4 (après décantation de l'eau résiduelle éventuelle). Après filtration du desséchant, la phase organique est concentrée à 50 % de son volume et la



ENSEIGNEMENT

LES TRAVAUX PRATIQUES

crystallisation du produit est complétée par addition de Et_2O . Les cristaux obtenus sont essorés et lavés à Et_2O puis séchés au dessiccateur sur pentaoxyde de phosphore (P_2O_5). Le BOP est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70 %.

Caractérisation du BOP par son point de fusion et par spectroscopie RMN ^1H

$F = 146-148\text{ }^\circ\text{C}$.

RMN ^1H δ (ppm) (CDCl_3): 2.91 (d, 18H, $(\text{CH}_3)_2\text{NP}$, $^3J_{\text{HP}} = 13.0$ Hz), 7.20-8.00 (m, 4H, H_{arom}).

Couplage peptidique

A une solution d'aminophosphonate de diéthyle **7** (0,016 mol, 1,0 éq) dans CH_2Cl_2 (15 mL) sont successivement ajoutées, à température ambiante, dans un tricol équipé d'un système d'agitation magnétique et d'une ampoule à introduction isobare, une solution de Et_3N (0,016 mol, 1,0 éq) dans CH_2Cl_2 (10 mL), une solution de BOP (0,016 mol, 1,0 éq) dans CH_2Cl_2 (10 mL) et enfin une solution de N-Boc-L-alanine (0,016 mol, 1,0 éq) dans CH_2Cl_2 (20 mL). Un pH légèrement basique est maintenu par addition progressive de triéthylamine. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 45 minutes.

Le suivi de la réaction est réalisé par chromatographie sur couche mince (éluant : AcOEt , révélateur : I_2).

Le mélange réactionnel est lavé par une solution de HCl 1N (3×10 mL), puis par une solution aqueuse saturée en NaCl (10 mL), puis par une solution saturée de NaHCO_3 (3×10 mL) et enfin par une solution saturée en NaCl (10 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée puis évaporée. La purification du produit brut s'effectue par chromatographie sur gel de silice [13] (éluant : AcOEt , révélateur : I_2). Le phosphonopeptide **8** est obtenu sous forme d'une huile avec un rendement de 81 %. Le composé **8** ainsi préparé est un mélange de deux diastéréoisomères non différenciés en spectroscopie RMN ^1H .

Caractérisation du phosphonopeptide **8** par R_f et spectroscopies IR et RMN ^1H

$R_f = 0,40$ (éluant : AcOEt).

IR (film) ν (cm^{-1}): 3500-3200 (NH), 1710 (NHCOOtBu), 1680 (NHCOCH).

RMN ^1H δ (ppm) (CDCl_3): 1.25-1.45 (m, 12H, OCH_2CH_3 , PCHCH_3 , CHCH_3), 1.50 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 4.10-4.30 (m, 5H, OCH_2CH_3 , PCHCH_3), 4.40-4.55 (m, 1H, CHCH_3), 5.25 (s large, 1H, NHCOOtBu), 6.95 (s large, 1H, NHCOCH).

Proposition d'organisation des réactions au cours de ces travaux pratiques

1^{ère} journée

Préparation du phosphonopropanoate d'éthyle **3**.

Distillation et caractérisation du composé **3**.

Première partie de l'activation de NaN_3 .

2^e journée

Préparation et caractérisation du phosphonoacide **4**.

Distillation de SOCl_2 .

Dernière partie de l'activation de NaN_3 .

3^e journée

Préparation et caractérisation du chlorure d'acide **5**.

Préparation et caractérisation de l'acylazide **6**.

4^e journée

Préparation et caractérisation de l'aminophosphonate **7**.

5^e journée

Préparation et caractérisation du BOP.

6^e journée

Couplage du dérivé **7** et de la N-Boc-L-Alanine.

7^e journée

Purification et caractérisation du phosphonopeptide **8**.

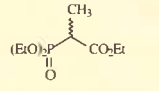
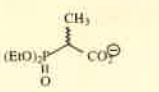
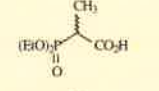
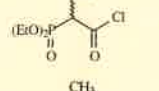
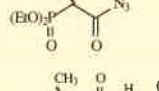
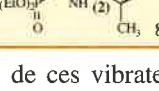
Étude des spectres IR

La synthèse qui vient d'être développée présente la particularité de proposer la préparation de produits phosphorylés dont la plupart possède une fonction dérivée d'acide facilement localisable et identifiable en spectroscopie infrarouge : $-\text{COOEt}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{CON}_3$, $-\text{CONH}$ -. Ces vibrateurs $\text{C}=\text{O}$ se situent dans une région comprise entre 1600 et 2500 cm^{-1} qui est généralement facile à interpréter. Il leur correspond des constantes de force k_F élevées, ce qui les distingue des liaisons simples du carbone $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{X}$, $\text{C}-\text{C}$.

Une approximation fréquemment réalisée consiste à admettre que la fréquence de vibration de valence de la double liaison $\text{C}=\text{O}$ dépend essentiellement de son environnement. Ce dernier peut avoir des incidences mécaniques et électroniques sur la variation du nombre d'onde observé. Si, dans une seconde approximation il est admis que les effets mécaniques s'exerçant sur les différents vibrateurs $\text{C}=\text{O}$ des composés préparés sont très voisins, il est alors possible de relier directement les effets électroniques subis par les liaisons $\text{C}=\text{O}$ à la variation du nombre d'onde [14-15]. Les résultats obtenus sont particulièrement démonstratifs (tableau 1, figure 2).

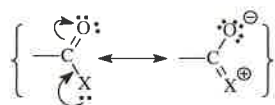


Tableau I - Nombres d'onde de vibration de valence de la double liaison C = O des composés 3-8.

	$\nu_{(C=O)}$ en cm^{-1}
	3 1 730
	4' 1 614
	4 1 735
	5 1 790
	6 1 710
	8 1 680 (2)

Chacun de ces vibreurs C = O subit deux types d'effets électroniques :

- un effet mésomère donneur du doublet non liant de l'hétéroatome X (O, Cl, N) vers la liaison double C = O :



- un effet inductif attracteur de l'hétéroatome vis-à-vis du carbone du motif carbonyle :



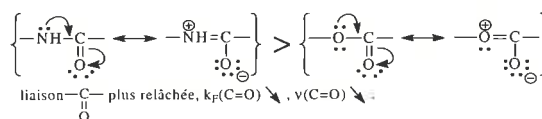
Si l'on utilise le nombre d'onde de l'ester **3** comme valeur de référence, il est possible de rétablir l'importance relative de ces deux effets électroniques sur chacun des dérivés d'acides étudiés en observant le sens du déplacement du nombre d'onde $\nu(C = O)$.

Il y a ainsi deux types de composés :

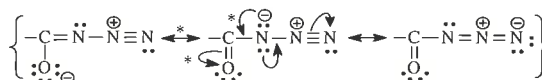
- ceux dont $\nu(C = O)$ est supérieur à 1730 cm^{-1} . La liaison du motif carbonyle présente alors une constante de force k_F plus élevée que celle des esters correspondants. L'augmentation de k_F traduit un effet inductif attracteur prédominant du groupe X.

- ceux dont $\nu(C = O)$ est inférieur à 1730 cm^{-1} . Cette baisse du nombre d'onde correspond à une diminution de la constante de force k_F qui est due à une liaison C = O plus relâchée que dans le cas des esters. Ce phénomène est la conséquence d'un effet mésomère donneur supérieur à l'effet inductif attracteur. La conjugaison importante n- π entre le doublet non liant de l'hétéroatome et le motif C = O fait perdre un peu du caractère π à la double liaison C = O. C'est pourquoi le vibreur C = O est observé dans une situation intermédiaire entre celui d'un C = O dont le caractère π est pur et celui d'un C-O simple.

Les dérivés phosphorés **6**, **8** et **4'** (**4'** représentant la forme carboxylate de l'acide **4**) illustrent ce dernier cas de figure. Il s'agit d'exemples dont les hétéroatomes appartiennent à la même ligne de la classification périodique (N, O), c'est-à-dire de tailles comparables. La différence observée entre les nombres d'onde de l'ester **3** et l'amide **8** reflète parfaitement la différence d'électronégativité existant entre un oxygène et un azote. L'azote étant moins électronégatif que l'oxygène, la délocalisation du doublet non liant de l'atome d'azote est supérieure à celle de l'atome d'oxygène. La liaison C = O de l'amide est donc plus relâchée que celle de l'ester, sa constante de force k_F est plus faible et son nombre d'onde est plus bas :



Dans le cas de l'acylazide **6**, la fréquence de vibration du C = O n'est pas aussi basse que dans le cas de l'amide **8**. Ce résultat s'explique facilement par les effets électroniques comparés des deux atomes d'azote liés au carbonyle, selon qu'il s'agit d'un environnement $-C(O)NH$ ou $-C(O)N_3$. En effet, dans le cas de l'acylazide, la délocalisation du doublet non apparié de l'azote vers le C = O est de plus faible importance que pour un groupe amide, dans la mesure où cet atome est déjà engagé en résonance avec le motif N_3 , l'effet sur la constante k_F et $\nu(C = O)$ est donc amoindri :



La valeur très basse du nombre d'onde observé pour l'ion carboxylate **4'** (1614 cm^{-1}) peut être à nouveau justifiée par l'examen de la répartition des électrons de type p dans le motif $-COO^-$. Il est en effet bien connu que l'ion carboxylate a une forte



ENSEIGNEMENT

LES TRAVAUX PRATIQUES

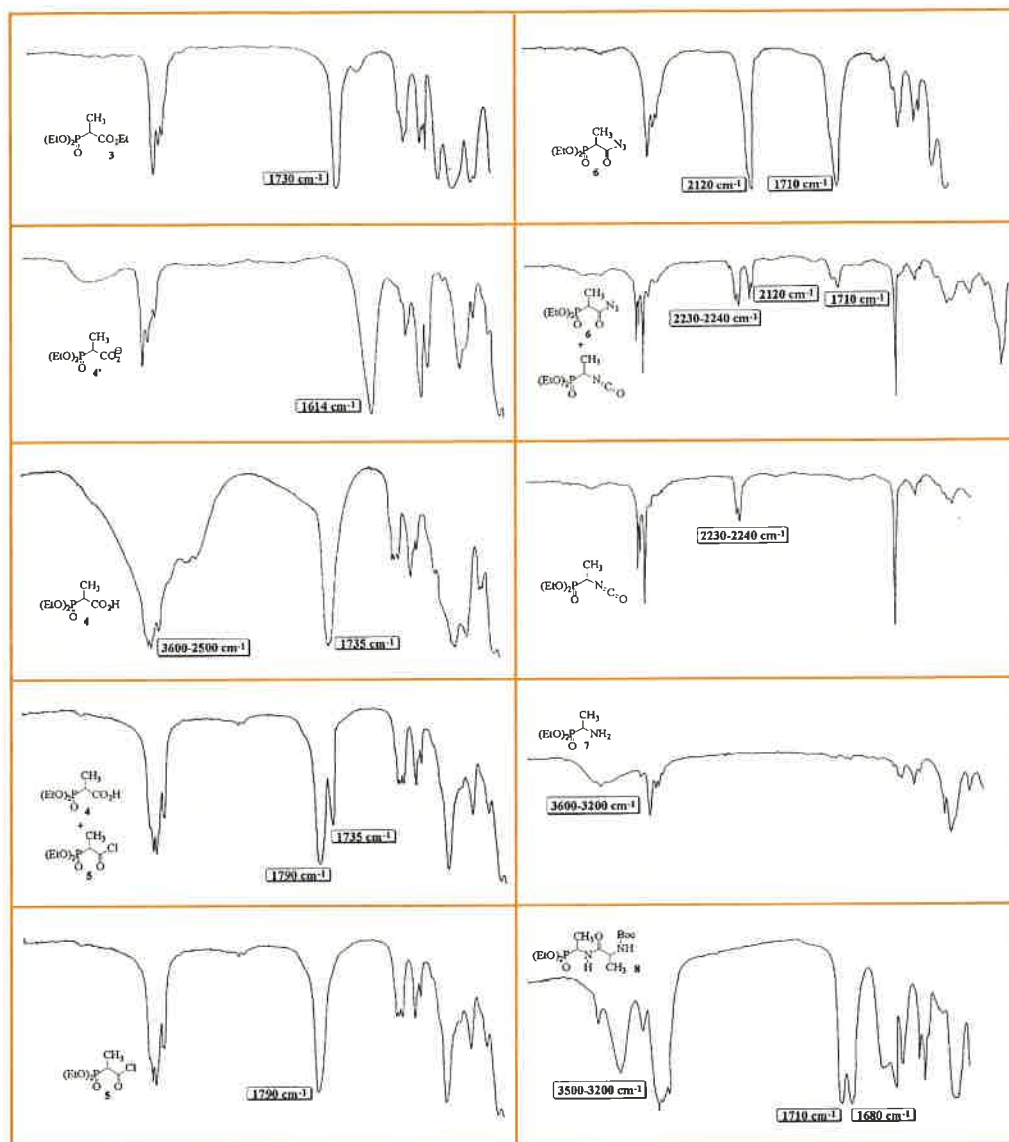
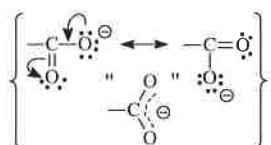


Figure 2 - Spectres IR des composés 3-8.

énergie de résonance puisque les formules résonantes sont équivalentes entre elles :



Cette équivalence de structure est considérée comme l'un des meilleurs critères de résonance, les deux liaisons C = O deviennent indiscernables, de longueur identique, à mi-chemin entre une liaison double C = O et une liaison simple C-O. La constante de force k_F de ces deux liaisons est donc elle-même intermédiaire entre ces deux situations

extrêmes, c'est pourquoi le nombre d'onde de l'ion carboxylate est observé entre celui d'un C = O pur (entre 1 710-1 730 cm^{-1}) et celui d'un C-O simple (entre 1 000-1 100 cm^{-1}). En conclusion, le motif carbonyle subissant l'effet mésomère le plus puissant est celui dont le k_F est le plus faible et dont $\nu(\text{C} = \text{O})$ est le plus bas.

Le cas du chlorure d'acide 5 est également un exemple intéressant et particulier, puisque seul ce vibrateur C = O est supérieur à celui des esters. Ce résultat suppose que l'atome de chlore exerce un effet inductif attracteur déterminant sur le C = O, qui renforce k_F . En effet, la taille de l'atome de chlore étant bien plus grande que celle d'un atome

ENSEIGNEMENT

LES TRAVAUX PRATIQUES



de carbone, la résonance entre les doublets non liants de l'hétéroatome et le carbone s'établit mal et ne compense pas l'effet inductif. Il s'agit donc du seul groupement carbonyle appauvri en électron par un effet inductif attracteur prédominant qui contribue à l'augmentation de k_F et donc de $\nu(C=O)$.

L'ensemble de ces exemples fait ressortir de façon très démonstrative qu'il est possible d'établir des corrélations simples entre les effets électroniques inductifs et mésomères et les variations des fréquences IR des vibrations de valence de groupe tels que le carbonyle.

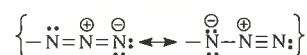
Au-delà de ces corrélations, l'étude spectroscopique IR des composés **3-8** préparés au cours de la synthèse de l'Alafosfaline permet l'identification de fonctions très caractéristiques : acide carboxylique, azoture, isocyanate, carbamate ou amine.

La différenciation, sur un spectre IR, de la structure d'un ester de celle d'un acide carboxylique ne peut pas être réalisée sur la seule observation de cette bande $\nu(C=O)$ en raison du recouvrement observé (les bandes à 1 730 et 1 735 cm^{-1} se confondent). En revanche, les vibrations d'élongation de la liaison O-H de l'acide carboxylique, très caractéristiques de celui-ci, permettent de l'identifier (bande large et intense de 3 600 à 2 500 cm^{-1}). La largeur et l'intensité de cette bande $\nu(OH)$ sont dues à l'existence de fortes liaisons hydrogène qui provoquent l'association des acides sous forme de dimères cycliques, en solution concentrée ou à l'état liquide, ou de chaînes, à l'état solide. La bande d'élongation $\nu(OH)$ d'un acide « libre », c'est-à-dire non associé, ne peut être observée qu'en solution très diluée. Sous l'effet des ponts hydrogène (ici entre le groupe C=O et l'hydrogène de OH) qui modifient la constante de force k_F des groupes mis en jeu, la bande subissant la plus forte variation est celle d'élongation de la liaison O-H qui se trouve déplacée vers les basses fréquences, de plus son intensité ainsi que sa largeur sont accrues. Les bandes d'élongation du groupe C=O et de déformation angulaire du groupe O-H sont également modifiées mais de façon beaucoup moins significative.

En plus de contribuer à l'identification des fonctions organiques, la spectroscopie IR s'est avérée un outil très utile pour le suivi de l'avancement des réactions, et en particulier lors de la préparation de composés fragiles tels que le chlorure d'acide **5**, l'acylazide **6** et l'isocyanate intermédiaire. L'étude des spectres IR obtenus au cours du suivi de la synthèse du chlorure d'acide **5** permet d'observer

l'apparition progressive de la bande de vibration d'élongation de la liaison C=O à 1 790 cm^{-1} caractéristique de **5**, qui a été présentée précédemment, et la disparition dans le même temps de celle de l'acide **4** à 1 735 cm^{-1} (cf figure 2).

Une étude tout à fait comparable peut être réalisée pour le suivi de la formation de l'acylazide **6** à partir de **5**. Une première observation peut être basée sur la comparaison des bandes d'élongation des liaisons C=O à 1 790 cm^{-1} pour **5** et 1 710 cm^{-1} pour **6**. De plus, l'apparition de la bande $\nu(C=O)$ de **6** s'accompagne de celle d'une bande à 2 120 cm^{-1} soulignant la forme de résonance des liaisons doubles cumulées et de la triple liaison du motif azoture :



Le réarrangement de Curtius peut être suivi par disparition du motif acylazide et la formation de l'isocyanate intermédiaire qui est caractérisé par l'apparition de la bande à 2 230-2 240 cm^{-1} due à l'élongation des doubles liaisons cumulées N=C=O.

L'aminophosphonate **7** présente un spectre IR conforme à ce que l'on peut attendre avec une bande de vibration d'élongation N-H à 3 600-3 200 cm^{-1} , somme des élongations symétriques et asymétriques de la liaison N-H. Comme dans le cas de l'acide carboxylique, la bande apparaît large et de plus basse fréquence dans ce spectre de l'amine **7** à l'état pur en raison des liaisons hydrogène générant une association des molécules entre elles.

Le dernier composé dont le spectre est étudié est l'Alafosfaline sous sa forme protégée **8**. Des bandes multiples de 3 500 à 3 200 cm^{-1} résultent du cumul des bandes d'élongation des liaisons N-H de l'amide secondaire (bande A) et de la fonction carbamate doublé de l'effet des liaisons hydrogène pouvant exister entre deux molécules et conduisant à des formes associées.

Le motif C=O du groupe *tert*-butyloxycarbonyl, Boc, qui a été choisi comme protection N-terminale, est également facilement repéré. Sa fréquence de vibration située à 1 710 cm^{-1} , valeur intermédiaire entre celle d'un ester et d'un amide, permet de le distinguer de façon univoque du motif C=O de la liaison peptidique (bande amide I à 1 680 cm^{-1}).

Cette étude IR est donc très riche en informations. Complétée par la spectroscopie RMN, elle permet un bon contrôle des structures des produits de réaction, un suivi précis de l'avancement des séquences réactionnelles les plus délicates et l'établissement de corrélations existant entre l'évolution du spectre d'une fonction chimique et les effets électroniques qu'elle subit.



ENSEIGNEMENT LES TRAVAUX PRATIQUES

Conclusion

Cette synthèse multi-étape de l'Alafosfaline est l'illustration d'une évolution actuelle de la chimie organique qui se positionne de plus en plus au carrefour d'autres disciplines scientifiques.

L'intérêt du produit préparé est l'occasion de rappeler que les principes de l'antibiothérapie reposent sur des mécanismes moléculaires que les chimistes organiciens savent très bien rationaliser. L'explication des mécanismes d'action de l'Alafosfaline ne peut qu'encourager les étudiants à entreprendre cette synthèse de manière motivée et enthousiaste.

Les modes opératoires proposés sont des adaptations de travaux publiés par notre équipe et sont mentionnés dans la partie bibliographique. Ils décrivent des méthodes expérimentales efficaces et facilement reproductibles. L'expérimentateur pourra confronter ses propres résultats à ceux mentionnés qui ont été obtenus par des étudiants de la maîtrise de chimie de l'université de Nancy I.

Enfin, les différentes réactions décrites utilisent des techniques de purification variées et font appel à une exploitation approfondie de diverses techniques spectroscopiques telles que la RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P et l'infrarouge, incontournables en synthèse organique.

Références et notes

[1] a) Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer 580B (sous forme de film pour les produits

liquides ou les suivis de réaction et sous forme de dispersion dans des pastilles de bromure de potassium (KBr) pour les solides). Les nombres d'onde sont donnés en cm^{-1} ; b) Les spectres RMN sont enregistrés sur des appareils Bruker WP80 ou Bruker AM400. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au solvant ou au tétraméthylsilane (TMS) (référence interne) pour les spectres RMN ^1H , au solvant (référence interne) pour les spectres RMN ^{13}C et par rapport à l'acide phosphorique à 80 % (référence externe) pour les spectres RMN ^{31}P . Les constantes de couplages (J) sont exprimées en hertz (Hz) et la multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) et m (massif); c) Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont réalisées sur plaques de silice Kieselgel 60F₂₅₄ neutre (Merck).

- [2] Kafarski P., Mastarlez P., *Aminophosphonates. Natural occurrence, biochemistry and biological properties*, Beiträge zur Wirkstoffforschung, Berlin, **1984**, 21.
- [3] Atherton F.R., Hassal C.H., Lambert R.W., *J. Med. Chem.*, **1986**, 29, p. 29.
- [4] Atherton F.R., Hall M.J., Hassal C.H., Lambert R.W., Lloyd W.J., Ringrose P.S., *Antimicrob. Agent & Chemother.*, **1979**, 15, p. 696.
- [5] Michel-Briand Y., *Mécanismes moléculaires de l'action des antibiotiques – Biologie moléculaire 6*, Masson, Paris, **1986**, IV.
- [6] Coutrot P., Grison C., Charbonnier-Gérardin C., *Tetrahedron*, **1992**, 48, p. 9841.
- [7] Teulade N., Savignac P., Aboujaoude E.E., Collignon N., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 312, p. 283.
- [8] Coutrot P., Snoussi M., Savignac P., *Synthesis*, **1978**, p. 133.
- [9] Coutrot P., Ghribi A., *Synthesis*, **1986**, p. 790.
- [10] Coutrot P., Ghribi A., *Synthesis*, **1986**, p. 661.
- [11] Castro B., Dormoy J.R., Evin G., Selve C., *Tetrahedron Lett.*, **1975**, p. 1219.
- [12] Coutrot P., Grison C., Tabyaoui M., Tabyaoui B., Dumarçay S., *Synlett.*, **1999**, p. 792.
- [13] Les chromatographies sur colonne de silice sont réalisées à pression normale avec la silice Kieselgel 60 (Merck).
- [14] Wojtkowiak B., Chabanel M., *Spectrochimie moléculaire*, Tech & Doc, Paris, **1977**.
- [15] Silverstein R.M., Basler G.C., Morill T.C., *Identification spectrométrique de composés organiques*, 5^e éd., DeBoeck Université, Paris-Bruxelles, **1998**.

Chemically-Driven Purification with Resins Speeds Synthesis

Traditional methods of workup and purification, such as chromatography, aqueous extraction and crystallization are time consuming, even with recent improvements in flash chromatography. This purification bottleneck has become a critical issue as more and more chemists are adopting parallel synthesis techniques and basic automation to enable them to produce compounds more quickly.

For many screening programs, compounds need to be at least 90% pure to give meaningful biological results. At the same time, there is increasing pressure to produce more compounds to feed the HTS process and produce more data for evaluation.

There are now alternatives to traditional procedures that will greatly simplify and speed the purification process. Indeed, by using these new methods, chemists find that many end products can be purified by filtration alone.

Scavenger resins are active functional groups bound to a polymer resin bead. These resins are added to a reaction mixture after the synthesis is complete to quench the reaction and bind, or "scavenge," byproducts and excess reagents. The end product is collected by simply filtering it away from the resin-bound impurities. A wide variety of scavenger resins is available to match the type of impurities to be removed. (See Table 1.)

Table 1. Examples of Scavenger Resins

Electrophile scavengers
PS-Thiophenol
PS-Trisamine
AP-Trisamine (macroporous)
PS-TsNHNH ₂
PS-Triphenylphosphine
Nucleophile scavengers
PS-TsCl (High-Loading)
PS-Benzaldehyde
PS-Isocyanate
AP-Isocyanate (macroporous)
MP-Carbonate

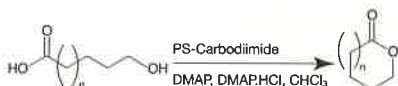
Table 2. Examples of Polymer-Bound

Reagents
PS-DMAP
PS-DIEA
PS-NMM
PS-TsCl
MP-Carbonate (macroporous)
PS-Carbodiimide
PS-HOBt
MP-TsOH (macroporous)
PS-Triphenylphosphine
MP-Borohydride (macroporous)
MP-Cyanoborohydride (macroporous)

Polymer-bound reagents are analogous to their common small molecule counterparts (See Table 2). But in contrast, they simplify synthesis and purification because at the end of the reaction, any unreacted reagent and reagent byproducts remain bound to the polymer and can be filtered away from the desired product. Polymer-bound reagents can be used in excess to drive a reaction to completion without creating challenging post-synthesis purification problems.

Synthesis and Purification Resins from Argonaut Technologies

Use PS-Carbodiimide as a coupling agent and easily remove urea byproducts



"The procedure uses the polymer-supported reagent (PS-Carbodiimide) as a replacement for dicyclohexylcarbodiimide and thus considerably simplifies the workup for such reactions."

G.E. Keck, C. Sanchez, C.A. Wager, Tetrahedron Letters 41 (2000) 8673-8676

Carbodiimide is widely used as a coupling agent for amide and ester synthesis and activated ester formation. Use of resin-bound PS-Carbodiimide greatly simplifies purification, as dicyclohexyl urea remains resin bound and is removed by filtration.

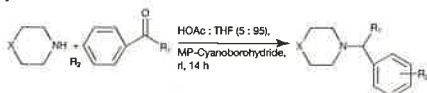
• High yields, high purities

• High stability for excellent shelf-life

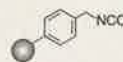
Plus! PS-Carbodiimide is ideal for synthesis of pentafluorophenyl esters, N-hydroxysuccinimide esters and other activated esters.

Bound Cyanoborohydride Reduces Concerns About Waste Stream

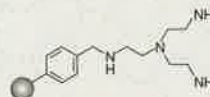
Do you use cyanoborohydride for reductive amination? The advantage of using MP-Cyanoborohydride is that the cyanide remains bound to the resin, alleviating concerns about waste stream and final product contamination. MP-Cyanoborohydride is also stable and odor-free.



Macroporous Scavengers Work in a Wide Range of Solvents



AP-Isocyanate This popular scavenger for nucleophiles, such as primary and secondary amines and thiols, is now available on a highly crosslinked, macroporous resin. With significantly less solvent-induced swelling, you can use this scavenger in confined spaces like 96-well plates or small vessels. In addition, this scavenger is compatible with a wider range of solvents than traditional polystyrene-bound scavengers.

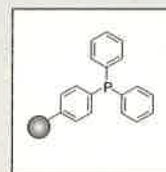


AP-Trisamine Trisamine scavenger is also available on both our highly crosslinked, macroporous resin and on standard 1% crosslinked polystyrene. PS-Trisamine and AP-Trisamine are widely used as scavengers for electrophiles such as acid and sulfonyl chlorides. Use AP-Trisamine when you are working with limited available space for resin swelling or if you need to work with solvents that do not swell traditional polystyrene beads.

Remove triphenylphosphine oxide by simple filtration.

Although triphenylphosphine is widely used in Wittig and Mitsunobu reactions and for chlorination, the triphenylphosphine oxide is difficult to remove when the reagent is used in its small molecule form. Instead, use the resin-bound equivalent, PS-Triphenylphosphine, and purification is a simple filtration. Argonaut's resin-bound PS-Triphenylphosphine is ideal for:

- Mitsunobu reactions
- Acid and alcohol chlorination
- Wittig reactions



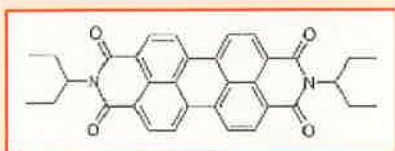

ARGONAUT
TECHNOLOGIES

Argonaut Technologies
St. Jakob-Str. 148, PO Box 43
4123 Muttenz 2
Phone: +41 61 465 98 98
Fax: +41 61 465 98 99
www.argotech.com

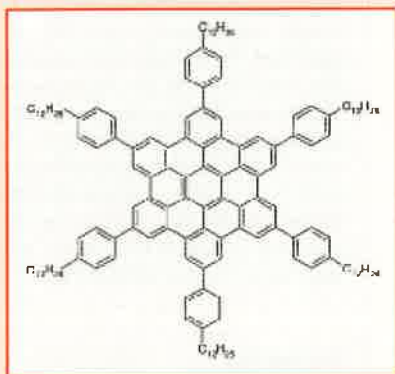


Les systèmes photovoltaïques organiques en compétition avec les matériaux minéraux ? (1) (2)

Une solution dans le chloroforme contenant un colorant diimide du perylène (formule 1) et un cristal liquide de la famille de l'hexabenzocoronène (formule 2) est déposée à la tournette sur une surface de silicium.



Formule 1



Formule 2

L'évaporation du solvant provoque une séparation : le cristal liquide est au contact du silicium et le dérivé du perylène cristallisé en surface. Le film formé assure un excellent contact interfacial entre les deux phases organiques qui permet une bonne séparation des charges produites par irradiation.

Le rendement de photodiodes préparées avec ces films est de 34 % (34 électrons produits pour 100 photons qui atteignent la surface).

Ces films à effet photovoltaïque présentent aussi un avantage technologique lié à une mise en œuvre simple comparée aux dépôts en phase vapeur utilisés pour produire les cellules solaires inorganiques.

- [1] Chemical and Eng. News, 2001, 79(33), p. 9.
- [2] Schmidt-Mende L., Fechtenkötter A., Müllen K., Moons E., Friend R.H., MacKenzie J.D., *Science*, 2001, 293, p. 1119.

Détecteur de vapeurs d'amines à base de mousse de polyuréthane imprégné de polymère conducteur

Une cellule contenant deux électrodes est remplie de mousse de polyuréthane. Dans cette cellule, on injecte de l'iode qui imprègne le polyuréthane, puis du pyrrole. Ce dernier est polymérisé par l'iode à la surface

du polyuréthane à température ambiante. La conductibilité du système obtenu de cette manière simple et rapide est de 10^{-3} S/cm. La cellule est alors sensible aux amines primaires qui sont détectées par une augmentation instantanée de la résistance.

- Sotzing G.A., Scruggs N.L., Wang Y., Carignan J., Weiss R.A., *Polymer preprint*, 2001, 42(2), p. 284.

Des polymères auxiliaires dans la lutte contre l'obésité

Si l'on ne peut pas s'abstenir de manger, un moyen efficace de lutter contre l'obésité est d'inhiber l'action des lipases dans le trajet gastro-intestinal. Un certain nombre de produits inhibiteurs des lipases humaines ont été produits par l'industrie pharmaceutique et sont commercialisés.

Les triglycérides sont hydrolysés à 30 % par la lipase gastrique et dans le duodénum, les graisses qui subsistent sont neutralisées et sont émulsifiées par divers agents. L'hydrolyse intervient sous l'influence de la lipase pancréatique et les acides gras sont ensuite absorbés.

Lorsqu'un inhibiteur de lipase est ingéré, les triglycérides ne sont pas hydrolysés et ne sont pas de ce fait absorbés par l'organisme. Ils continuent leur cheminement dans l'intestin, ce qui se traduit chez certains patients par les désagréments que l'on imagine. Une équipe de GelTex Pharmaceutical a montré que des polymères cationiques de la famille des poly allylamine pouvaient fixer fortement les triglycérides. Une expérimentation *in vivo* chez des rats a montré que les effets secondaires du traitement de l'obésité par les inhibiteurs de lipases étaient éliminés par l'ingestion de ces polycations synthétiques.

- Jozefiak T.H., Mandeville W.H., Holmès-Farley S.R., Arbeeny C., Huval C.C., Sacchiero R., Concagh D., Yang K., Maloney C., *Polymer preprint*, 2001, 42(2), p. 98.

Des infrarouges pour les vêtements

Présenté à l'ACFAS, un nouveau procédé de teinture utilisant un four à infrarouges pour les tissus en coton et polyester pourrait bientôt remplacer les cuves de coloration traditionnelles. Le procédé, élaboré par Youssef Mir (université de Sherbrooke, Canada), permettrait de teindre à la fois des fibres de coton et de polyester, qui réagissent avec différents colorants et sous diverses conditions, alors que les méthodes traditionnelles nécessitent deux opérations complètement séparées et plus polluantes.

Le tissu, après avoir été imbibé des colorants pour le polyester et pour le coton, est introduit dans un four à infrarouges qui permet de catalyser l'adsorption du colorant par le coton. Les infrarouges activent la vibration des molécules du coton, augmentant ainsi le nombre de leurs collisions avec les molécules de



colorant et permettent au colorant de s'accrocher aux fibres du coton. Le polyester est hydrophobe et ne réagit donc pas au colorant en solution dans le four. Le tissu est donc transféré dans une étuve à air chaud pour sublimer la solution de colorant. Avec l'évaporation de l'eau, les molécules de colorant se collent à celles de polyester.

Le nouveau procédé à infrarouges est beaucoup plus rapide que celui utilisé dans les entreprises actuellement, où l'on doit d'abord teindre le polyester en cuve de coloration, puis le laver et reprendre du début la même opération pour le coton. Il est aussi plus écologique, puisqu'il élimine l'emploi de produits chimiques, utilisés dans les cuves pour accélérer la coloration des tissus.

• ADIT-Bulletin Électronique du SST de l'Ambassade de France au Canada, n° 175, 07/05/01.

Référence : *Bulletin Cybersciences*, 14/05/01.

Contact : OTTAWA. sciefran@ambafra-france-ca.org

Du méthane aux bioprotéines en passant par une bactérie

Un nouveau bioréacteur utilisé par la société norvégienne Norferm reçoit d'un gazoduc le méthane extrait d'un champ gazier situé au large. Mélangé à de l'oxygène, de l'ammoniaque et des sels minéraux, le gaz est valorisé en alimentant une population de bactéries, *methylococcus capsulatus*, enfermées dans un réservoir. Celles-ci métabolisent le substrat en une biomasse riche en protéines. Lorsque le taux de transformation est jugé suffisant, les bactéries sont tuées par une exposition de 60 secondes à un jet de vapeur à 130 °C. Les bioprotéines ainsi obtenues sont ensuite commercialisées pour l'alimentation du bétail ou en vue d'applications industrielles telles que la fabrication d'adhésifs, d'agents émulsifiants ou de polymères thermoplastiques.

• ADIT-Bulletin Électronique du SST de l'Ambassade de France en Norvège, n° 16, mai 2001.

Référence : *Norwegian Petroleum Diary*, 2001, n° 1.

Contact : Norferm DA, Postboks 8005, N-4068 Stavanger, Norvège. E-mail : mail@norferm.com
<http://www.norferm.no/>

Stérilisation au plasma de bouteilles en plastique

L'entreprise allemande KNN Systemtechnik (Neubrandenbourg) a mis sur le marché un procédé très compétitif de stérilisation au plasma de bouteilles en plastique. Le procédé fonctionnant à pression atmosphérique a été développé en collaboration avec l'Institut de physique des plasmas à basses températures (Greifswald, Allemagne). Il est dix fois plus rapide et beaucoup moins coûteux que les procédés traditionnels sous vide. Les procédés au plasma ne fonctionnaient jusqu'à présent qu'à vide, ce qui les rendaient lents et coûteux. A pression atmosphérique, le plasma

traverse la bouteille de façon si rapide qu'elle ne peut pas fondre, mais suffisamment rapidement pour tuer les bactéries. L'entreprise KNN a déposé le brevet de ce procédé.

• ADIT-Bulletin Électronique du SST de l'Ambassade de France en Allemagne, n° 58, 11/07/2001.

Contact : <http://www.inp-greiswald.de> (« Aktuelles »).

Nouveaux matériaux

Revêtements routiers plus silencieux !

Taisei Rotec Corp. et Bridgestone ont conjointement développé un nouveau matériau de revêtement qui permet de réduire le bruit du trafic.

Son utilisation permet une réduction du bruit de 6 à 8 décibels par rapport à l'asphalte classique, ce qui équivaldrait à un trafic divisé par 4 environ. Ce nouveau matériau est constitué du mélange de morceaux de caoutchouc, de sable de quartz et d'une résine de polyuréthane. Les morceaux de caoutchouc, de 5 à 10 mm, sont issus de vieux pneus. Ils servent à absorber les vibrations et le bruit. Il suffit ensuite de recouvrir une rue avec ce mélange sur une épaisseur d'environ 2,5 cm, sans utiliser d'asphalte.

Taisei Rotec commercialise déjà ce produit ; les premières zones visées sont celles situées autour des hôpitaux et des écoles où les réglementations sont plus strictes en matière de pollution sonore.

• ADIT-Bulletin Électronique du SST de l'Ambassade de France au Japon, n° 186, 11/06/2001.

Référence : *Nikkei Business Daily*, 07/06/2001.

Contact : julien.thomas@diplomatie.gouv.fr (réf. : 186/ME/973).
Taisei Rotec. Fax : + 81 3 3567 8521.

Une colle acrylique qui se décolle à l'eau chaude

Kaken Tech (Japon) vient de développer un nouveau type d'adhésif acrylique qui perd ses propriétés adhésives lorsqu'il est plongé pendant une dizaine de minutes dans de l'eau à 50 °C. Des pièces collées avec cette résine pourraient donc être désolidarisées par un simple bain d'eau chaude sans aucune force extérieure supplémentaire. Dans des conditions normales d'utilisation, ce produit possède une force d'adhérence comparable à celle des adhésifs conventionnels à base de solvant. Il devrait trouver de nombreuses applications dans les domaines des matériaux de construction, de l'automobile, pour les emballages alimentaires ou pour des applications domestiques. Cette large gamme d'applications vient de ce que ce nouvel adhésif acrylique permet de coller divers types de matériaux, dont les métaux tels que l'acier ou l'aluminium, ou encore des matériaux inorganiques comme les verres. Les objets collés grâce à cet adhésif peuvent aussi être détachés manuellement après avoir été immergés pendant 6 heures dans de l'eau à température ambiante.

• ADIT-Bulletin Électronique du SST de l'Ambassade de France au Japon, n° 190, 09/07/2001.

Référence : *Nikkei Weekly*, 28/06/01.

Contact : luc.foubert@diplomatie.gouv.fr (réf. : 190/MAT/804).



INFORMATIONS GÉNÉRALES

Recherche et développement

L'État et l'IFP signent un contrat d'objectifs

En août dernier, l'État et l'IFP (Institut Français du Pétrole) ont signé un contrat d'objectifs pour la période 2001-2005. Celui-ci établit la stratégie et les priorités d'action de l'IFP, auquel l'État s'engage à assurer un financement public pérenne et stable.

Il prévoit le renforcement des actions de R & D ; alors que le pétrole et le gaz seront appelés à assurer une part significative des besoins énergétiques mondiaux dans les prochaines décennies, ces actions contribueront à relever deux défis majeurs :

- renouveler, accroître et diversifier les réserves mondiales,
- réduire l'impact sur l'environnement de l'utilisation des hydrocarbures.

Dans la perspective de développement durable, les technologies permettant de réduire significativement les émissions de gaz à effet de serre, notamment le stockage et la séquestration du CO₂, feront l'objet de développements accrus.

Par ailleurs, les actions de R & D seront mises au service d'un programme industriel ambitieux visant à valoriser au mieux les résultats issus des travaux de l'IFP.

Industrie

Dow Chemical et l'agrochimie

Le 5 juin dernier a été annoncé le rachat de la branche agrochimique de Rohm and Haas par Dow Chemical, pour un montant d'environ 1 milliard de dollars, fonds de roulement inclus. Cette acquisition sera intégrée à l'entité Dow AgroSciences LLC, filiale à 100 % de Dow. Selon les termes de l'accord, Dow AgroSciences reprend la branche agrochimique de Rohm and Haas, y compris les fongicides, les insecticides, les herbicides et d'autres gammes de produits, les appellations commerciales et les licences couvrant l'ensemble des applications agricoles des ressources biotechnologiques de Rohm and Haas. Suite à cette acquisition, les ventes annuelles de Dow AgroSciences devraient s'élever à environ 31 milliards de dollars par an.

Solvay et la vaccination antigrippe

Solvay a annoncé en juillet dernier la signature d'un accord de licence avec West Pharmaceuticals (Lionville, Pennsylvanie, États-Unis) concernant un vaccin antigrippe par voie nasale. Dans le cadre de cet accord, le groupe obtient les droits mondiaux pour le développement, la fabrication et la commercialisation de préparations nasales de vaccins antigrippe basées sur la technologie ChiSys®, dont le lancement est prévu en 2005. Le vaccin développé par West Pharmaceuticals combine Influvac®, le vaccin à virus fractionné de Solvay, à du chitosane, un stimulateur d'absorption. La sécurité de cette technologie à base de chitosane, déjà utilisé pour d'autres produits, a fait l'objet de nombreuses études. L'objectif est désormais de développer un vaccin à dose unique qui serait administré par voie nasale grâce à un vaporisateur spécial.

Enseignement

Le 7^e Salon National des Ingénieurs, 23-24 novembre 2001

Co-organisé par le CNISF (Conseil National des Ingénieurs et Scientifiques de France) et le groupe Communication & Progrès, le salon réunira sur 4 000 m² au CNIT (Paris La Défense) quelque 100 entreprises et 10 000 ingénieurs de toutes disciplines y sont attendus.

L'objectif premier est de favoriser un contact direct et immédiat entre les responsables des Ressources Humaines des entreprises et des ingénieurs souhaitant faire évoluer leur carrière. Devant le succès du salon, le CNISF souhaite aujourd'hui élargir son champ d'action en l'ouvrant à des entreprises étrangères. Cette orientation vers l'international permettrait d'offrir aux ingénieurs diplômés des perspectives plus larges et plus diversifiées. Dans cet esprit, des tables rondes seront organisées autour de thèmes comme l'expatriation ou la fuite des cerveaux.

Les dernières informations sont sur le site www.salon-ingenieurs.com, sur lequel vous pourrez prendre connaissance des entreprises exposantes qui sont déjà plus

de 70 et qui représentent pour la première fois tous les secteurs d'activité, y compris la mécanique, la chimie et l'agroalimentaire.

Formation continue de l'École polytechnique

Le Collège de polytechnique, qui représente la formation continue de l'École polytechnique, propose les séminaires suivants :

- 19 novembre 2001 : « Spectrométrie de masse de grandes molécules par électrospray et MALDI ».
- 29-30 novembre 2001 : « Les tendances modernes de la chromatographie en phase gazeuse ».
- 6-7 décembre 2001 : « La chromatographie en phase liquide ».

Les participants pourront aborder au cours de ces séminaires, les techniques analytiques : qualitative et quantitative, leurs dernières avancées et possibilités d'application, ainsi que les différents modes d'utilisation (en modèle séparé ou couplé à d'autres techniques).

- Contacts : Daniel Fournier ou Zena Bakkour.
Tél. : 01 42 60 37 12. Fax : 01 42 60 37 76.

Modules d'enseignement de l'École Européenne de Chimie Analytique (EECA)

Ces modules concernent tout particulièrement les ingénieurs et cadres des industries chimiques, pharmaceutiques et agroalimentaires qui souhaitent compléter leurs connaissances ou découvrir les acquis les plus récents des méthodes chimométriques et physico-chimiques d'analyse.

- 7-9 novembre 2001 : « Statistiques pour valider les méthodes d'analyse avec Microsoft® Excel », par M.H. Feinberg (Institut National Agronomique, Paris).
- 12-16 novembre 2001 : « Spectrométrie d'émission plasma I.C.P. : bases théoriques et pratiques », par A.-M. de Kersabiec (Paris VI) et J.-M. Memmet (univ. Claude-Bernard Lyon I).
- 13-15 novembre 2001 : « Analyse sensorielle : méthodes et mise en place d'un laboratoire », par M. Danzart (ENSIA, Massy).
- 19-23 novembre 2001 : « Spectrométrie d'absorption atomique : flamme,



hydrures et four graphite », par A.-M. de Kersabiec (Paris VI).

• 20-23 novembre 2001 : « Perfectionnement en spectrométrie d'émission plasma I.C.P. : maîtrise de la qualité », par J.-M. Mermet (univ. Claude-Bernard Lyon I)

• 28-30 novembre 2001 : « Gérer l'assurance qualité et l'accréditation dans les laboratoires », par M.H. Feinberg (Institut National Agronomique, Paris).

• 5-7 décembre 2001 : « Échantillonnage, prélèvement et préparation des échantillons pour une analyse chimique », par C.J. Ducauze (Institut National Agronomique, Paris).

• Inscriptions : Service Formation, EECA, BP 429, 75233 Paris Cedex 5.
Tél. : 01 47 07 18 99. Fax : 01 47 07 33 17.
E-mail : eeca@formation-conseil.com
www.formation-conseil.com

Hygiène, sécurité, environnement

Le trichloréthylène change de classement

Les experts européens ont décidé en janvier dernier de passer le trichloréthylène de la catégorie 3 des substances cancérigènes (étiqueté R40 « possibilités d'effets irréversibles ») à la catégorie 2 (directive de l'Union européenne sur les substances dangereuses) avec la phase de risque R45 « peut causer le cancer ». Les États membres de l'Union européenne auront jusqu'au 31 juillet 2002 pour appliquer cette décision au Journal Officiel des Communautés Européennes.

Cette modification de classement n'aura pas d'effet immédiat pour les utilisateurs. Le trichloréthylène peut toujours être utilisé sans danger avec les précautions usuelles, mais la nouvelle mention de risque devra figurer sur l'emballage.

Le véritable impact à long terme de cette décision est encore difficile à évaluer, étant donné que les catégories de classement sont reprises par de nombreuses autres directives de l'UE pour déterminer les conditions d'utilisation actuelles. Par exemple, la directive Mise sur le Marché et Utilisation exigera certainement la substitution du trichloréthylène dans les applications grand public, mais la position qu'adopteront les États membres

quant à la directive sur les émissions de solvants est moins évidente.

• *Solvents Digest*, mai 2001, ECSA.
www.eurochlor.org

Appel à projets de R & D

L'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) lance un appel sur le thème « Procédés industriels de transformation : mise au point de produits et technologies de fabrication économes en énergie. Amélioration des performances énergétiques des technologies ».

Cet appel à projets a pour but de promouvoir et de faire émerger de nouvelles techniques, de nouveaux équipements ou de nouveaux produits qui permettront de réduire les consommations énergétiques spécifiques des procédés de fabrication utilisés dans l'industrie. Il s'adresse à tous les acteurs concernés par la problématique « énergie et procédés industriels » : industriels, laboratoires de recherche publics ou privés, constructeurs et équipementiers, installateurs et exploitants.

Date limite de dépôt des dossiers de candidature : 15 décembre 2001.

• Renseignements : Sylvie Padilla, ADEME, Direction de l'Industrie, Département Air-Énergie, 2 square La Fayette, BP 406, 49004 Angers Cedex 01.
Tél. : 02 41 91 40 08. Fax : 02 41 91 40 02.
E-mail : sylvie.padilla@ademe.fr
<http://www.ademe.fr>

Diminution des ventes de solvants chlorés

Selon les données consolidées des ventes de l'European Chlorinated Solvent Association (ECSA) et les chiffres d'importation d'Eurostat pour les 9 premiers mois de l'année, extrapolés sur l'année entière, le marché des solvants chlorés vierges en Europe occidentale s'est monté à 291 000 tonnes en 2000, soit 4 % de moins qu'en 1999. La tendance à la baisse des volumes enregistrée chaque année depuis 1995 se poursuit. Cette diminution est le reflet d'une meilleure utilisation des produits.

• *Solvents Digest*, mai 2001, ECSA.
www.eurochlor.org

Diesel ou essence ?

Selon un rapport publié par l'Administration nationale des routes en Suède (Vaegverket), les véhicules modernes à moteur diesel peuvent être une alternative très intéressante dans les zones à faible densité de population et les campagnes. Les diesels d'aujourd'hui sont souvent meilleurs que la plupart des véhicules à essence d'un point de vue environnemental. En comparant dix modèles équivalents dans les deux catégories, le rapporteur constate que les émissions de CO₂ sont inférieures d'environ 30 % dans le cas des diesels. En fait, le vrai problème ne concerne pas le diesel lui-même mais plutôt les vieux véhicules sans traitement efficace des gaz d'échappement. En Suède, il existe une attitude négative bien ancrée à l'égard des diesels qui sont soumis à des taxes plus élevées que les voitures à essence. Le rapport relancera peut-être le débat sur les avantages et les inconvénients du diesel en Suède.

• Source : *DN* 19/5/01.
Informations : <http://www.vv.se>
Sciences & Technologies en Suède, n° 157, Stockholm, 1^{er} juin 2001.

Divers

Le Café des Sciences et Citoyens de Grenoble

C'est la rentrée et donc également celle du Café Sciences et Citoyens de Grenoble qui se tient, en principe, chaque premier mardi du mois au Tonneau de Diogène.

Thématiques de la saison 2001-2002 (les titres sont provisoires) :

- 2 octobre 2001 : « Risque zéro ».
- 6 novembre 2001 : « Le véhicule à énergie propre ».
- 4 décembre 2001 : « Le décryptage du génome est-il utile ? ».
- 8 janvier 2002 : « Épidémiologie ».
- 5 février 2002 : « L'homme communiquant ».
- 5 mars 2002 : « Le réchauffement climatique ».
- 9 avril 2002 : « les OGM ».
- 7 mai 2002 : « Y aura-t-il encore des scientifiques au XXI^e siècle ? ».
- 4 juin 2002 : « Science et liberté (café à la fois scientifique et philosophique) ».

• Renseignements : Pierre Aldebert.
E-mail : aldebert@dr11.cnrs.fr



LIVRES ET MÉDIAS

Livres

Biochimie générale

Jacques-Henry Weil
650 p., 265 FF (40,40 €)
Dunod, 2001



L'ouvrage est organisé de manière classique en 18 chapitres. Les quatre premiers chapitres sont consacrés aux protéines (constituants, méthodes d'analyse, structures) et à la catalyse enzymatique. Sans être exhaustif, cette centaine de pages donne une idée concise et claire de la composition et du rôle de ces macromolécules ainsi que de l'étude de leurs paramètres cinétiques si nécessaire.

L'ouvrage aborde ensuite les membranes biologiques ; ce chapitre constitue une excellente introduction des connaissances actuelles des protéines membranaires tant sur le plan biochimique que sous l'aspect bioénergétique. Les pages suivantes sont consacrées aux glucides et aux lipides et à leur métabolisme selon un plan classique.

Les nucléotides et acides nucléiques (méthodes d'analyse, biosynthèse, réplication transcription, maturation, traduction) occupent une part importante de l'ouvrage. Un effort important porte sur l'analyse des modes de régulation de l'expression des gènes qui constituent un pan important de l'analyse des génomes et de leurs produits.

Le dernier chapitre couvre le métabolisme des composés azotés en insistant particulièrement sur celui des acides aminés. Ce chapitre, bien illustré, se termine par le métabolisme protéique et les maladies que certains déficits enzymatiques peuvent engendrer.

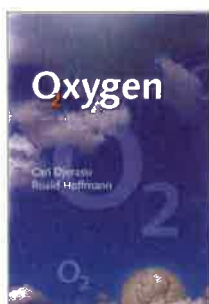
En résumé, ce livre est, dans sa neuvième édition, un ouvrage de base destiné à donner aux étudiants une vue d'ensemble de ce que constitue la biochimie. Sans entrer dans des détails trop pointus, il aborde tour à tour de façon classique et claire les différents aspects fondamentaux de la biochimie ; il ne fait pas de doute que sa lecture permet

d'en acquérir les bases. On regrette toutefois le manque de lisibilité de certains schémas de biosynthèse et l'absence totale d'iconographie attirante susceptible d'en agrémenter la lecture. Le prix de l'ouvrage figure, il est vrai, parmi les plus bas du marché !

Bernard Badet

Oxygen

Carl Djerassi et Roald Hoffmann
120 p., 110 FF (16,81 €)
Wiley-VCH, mars 2001



L'art est lui aussi touché par la mondialisation. Une pièce de théâtre peut s'ouvrir à Paris, puis voyager dans le monde entier (*Art*, de Yasmina Reza). Une autre est créée simultanément à

Londres, Paris et New York (*Trois versions de la vie*, de la même). Or, la science se présente de plus en plus, se représente par le canal de l'œuvre dramatique, comme le succès international de *Copenhagen*, de Michael Frayn, l'atteste. On peut citer *Les palmes de M. Schütz*, de Jean-Noël Fenwick (adapté au cinéma par Claude Pinoteau), *Square Rounds* de Tony Harrison (au sujet de Fritz Haber), *Breaking the Code* de Hugh Whitmore (sur Alan Turing), *QED* de Peter Parnell, *Louis Slotin Sonata* de Paul Mullin, etc. au nombre des pièces de théâtre présentées ces toutes dernières années afin de populariser des questions de science. Ce genre n'est pas nouveau : que l'on pense à *La vie de Galilée* de Bertolt Brecht (1938) ou à *Dossier Oppenheimer* de Jean Vilar (1965).

Le théâtre est ainsi l'un des canaux de la vulgarisation scientifique. Le succès des pièces précitées montre l'intérêt du public pour ce qu'il est, je crois, le plus important à transmettre : la science, conçue non pas comme une didactique de connaissances, car celles-ci sont datées et périssables, mais au contraire dans son mouvement, son esprit, et son anthropologie. La voie est donc ouverte pour représenter notre science chimique, de son plus éphémère - et nous avons tous en tête des exemples de telles vogues sans lendemain - à son plus durable. Représenter une science, ne pas

l'enseigner : l'enjeu est considérable. Il peut intimider.

Deux des écrivains-chimistes les plus réputés, pour leur plume comme pour l'impact de leur œuvre scientifique, Carl Djerassi et Roald Hoffmann, viennent de collaborer dans le même but. La pièce qu'ils ont écrite ensemble, *Oxygen*, porte sur la paternité de la découverte de l'élément au XVIII^e siècle : faut-il en créditer le seul Lavoisier ? Quelle fut la part de Carl Scheele, celle de Joseph Priestley dans l'événement ? Touchant à l'histoire de la science, le théâtre autorise de brillantes conjectures, là où nous butons sur l'absence de documents et donc sur une ignorance ; *Copenhagen* reconstitue ainsi un épisode touchant à l'histoire de la physique nucléaire (et à l'histoire tout court) dont nous ignorons tout.

Nous autres scientifiques avons parfois tendance à nous prendre trop au sérieux. Dégonfler un peu cette prétention est le propos de la pièce *Oxygen*. C'est bien joli de vouloir découvrir les ressorts cachés du monde matériel. Mais l'essentiel de la démarche scientifique ne tient-il pas dans l'esprit de compétition, dans une ambition personnelle souvent débridée ?

Les auteurs l'offrent à la réflexion, mais de manière enjouée. Leur texte, outre un humour constant, des pointes et des mots d'esprit, incorpore une mascarade, à l'instar de celles (hélas perdues) dont les Lavoisier divertissaient leurs invités, lors de soirées à l'Arsenal. L'action scénique, à l'image de l'argument précité (désir de connaissance ou volonté de s'imposer ?), est elle aussi un jeu de bascule - une résonance, on aurait envie d'écrire - entre le XVIII^e siècle et la période contemporaine. Tant son sujet explicite (la revendication de paternité d'une découverte majeure n'a-t-elle pas un côté dérisoire ?), que le fait même d'écrire et de mettre à l'affiche ce « Jeu de l'ambition et du hasard », attestent de l'esprit ludique de Djerassi et Hoffmann.

La documentation historique est irréprochable. La rencontre fictive de 1777 entre Lavoisier, Priestley et Scheele, à l'invitation du roi de Suède, Gustave III, intervient à un moment clé dans l'histoire de la chimie. Priestley avait découvert en 1775 son « air déphlogistiqué ». En 1776, il avait rangé la respiration au nombre des processus phlogistiques, tout comme les



observations lors de la calcination des métaux, ou lors de la putréfaction de matières organiques. Ce n'est que vers 1781 que les résultats de l'expérimentation et de la théorisation lavoisienne viendront au premier plan, concurrencer la doctrine des différents gaz, ou « airs », de Priestley. Les auteurs de la comédie se sont appuyés, à juste titre, sur la biographie de Lavoisier par Jean-Paul Poirier. Je la tiens pour le meilleur ouvrage sur l'éminent chimiste français. L'historien amateur qu'est Poirier en remontre aux spécialistes, ce qui n'est pas pour surprendre. Djerassi et Hoffmann renouent avec les baladins et les bateleurs, dont il ne faut pas oublier le rôle majeur dans la diffusion des

idées et des découvertes scientifiques, aux XVII^e-XVIII^e siècles. Aujourd'hui, des chimistes comme Daniel Raichvarg ont à cœur de renouer avec ce type de vulgarisation scientifique. Le succès international d'*Oxygen*, pièce de théâtre déjà lue ou jouée aux États-Unis (New York, Ithaca, San Francisco, San Diego), en Allemagne (Würzburg), sur les ondes de la radio Ouest Allemande ou du World Service de la BBC, qui se donnera à Londres en octobre et novembre 2001 etc., est à mettre au compte de la mondialisation du théâtre, sur laquelle j'ouvrais cette note de lecture. L'écriture de théâtre, lorsqu'elle a comme ici à présenter la science, passe par un texte fermement ancré dans l'histoire,

quand bien même nombre d'interprétations historiques sont licites. A la limite, même la bouffonnerie caricaturale est permise (Schützenberger devenu le minable Schütz dans la pièce de J.-N. Fenwick). Mais on voit bien où se trouve la ligne de démarcation : toute mise en scène à la Jérôme Savary, de poncifs culturels et de grosse farce est à bannir, en faveur du respect du texte, du respect religieux du texte, indispensable à tout théâtre de qualité.

Je dédie ce papier à la mémoire de Jean Jacques, il fut un exemple et un ami.

Pierre Laszlo

Extrait de la pièce *Oxygen* (traduction de Jean-Michel et Aimée Kornprobst)

Scène 3. *Salle de conférence à l'Académie Royale des Sciences de Suède, à Stockholme, quelques minutes après la scène 2. Les projecteurs sont braqués sur Bengt Hjalmarsson et Ulf Svanholm rapprochés l'un contre l'autre et qui murmurent comme dans le cas d'une conversation confidentielle.*

BENGT HJALMARSSON. - « Enterrer la hache de guerre ». Que voulait dire Astrid avec ça ?

ULF SVANHOLM. - Vous l'ignorez ? Évidemment, Sune le démentira.

BENGT HJALMARSSON (*Impatiemment*). - Il démentira quoi ?
ULF SVANHOLM. - Vous vous souvenez de cet article du groupe de Stanford sur de nouveaux catalyseurs pour les polymères oxygénés ?

BENGT HJALMARSSON (*Dédaigneusement*). - N'aviez-vous pas de catalyseurs similaires en réserve ?

ULF SVANHOLM. - Identiques. Sauf que la publication américaine est sortie quelques mois plus tôt... et maintenant ils obtiennent la Médaille Gibbs pour ce travail... grâce à (*lourd sarcasme*) notre distingué collègue, le Professeur Kallstenius ! Je parie que c'est pour cela qu'il a proposé Willard Gibbs pour le Rétro-Nobel... rien que pour en rajouter.

BENGT HJALMARSSON. - Je ne comprends pas.

ULF SVANHOLM. - Quand j'ai achevé la rédaction de mon travail et que je l'ai envoyé pour publication, c'est Sune qui a été chargé de l'évaluer.

BENGT HJALMARSSON. - Et alors ?

ULF SVANHOLM. - Il l'a gardé sous le coude pendant deux mois avant de l'examiner.

BENGT HJALMARSSON (*Dédaigneux*). - C'est classique. Savez-vous combien d'articles je reçois pour expertise ?

ULF SVANHOLM. - J'ai encore perdu six mois à obtenir quelques sacrés spectres qu'il m'a demandés. Pendant ce

temps il en informait ses copains de Stanford.

BENGT HJALMARSSON (*Il devient grave*). - En êtes-vous certain ?

ULF SVANHOLM. - Qui d'autre aurait pu leur dire ? Il les connaît tous... et tous trop bien !

BENGT HJALMARSSON. - En recherche... les découvertes simultanées arrivent fréquemment.

ULF SVANHOLM. - Arrêtez de me sermonner !

BENGT HJALMARSSON. - Ulf, calmez-vous ! Pourquoi ne pas supposer qu'ils l'ont trouvé par eux-mêmes ?

ULF SVANHOLM. - Absurde !

BENGT HJALMARSSON. - Vous êtes obsédé par cette histoire. Laissez tomber.

ULF SVANHOLM. - Obsédé ? Nous sommes toujours dans une compétition où être le premier compte plus que tout. Si c'est pour être le second, autant être le dernier. Il n'y a qu'une seule médaille d'or - ici la Médaille Gibbs - mais pas de médaille d'argent ou de bronze.

BENGT HJALMARSSON. - Je n'accablerai pas Sune. Il est trop honnête... vous n'avez qu'à regarder son visage.

ULF SVANHOLM. - Je pense que vous êtes de son côté. Nous portons tous des masques.

BENGT HJALMARSSON. - Quel est le vôtre ?

ULF SVANHOLM. - Devinez.

La lumière s'éteint.

(Stockholme, 1777, le jour de l'intermède 2, quelques heures plus tard).

SCHEELE. - Comme c'est aimable à vous, Monsieur Lavoisier, d'être venu de si loin. Moi, je n'ai jamais quitté la Suède.

LAVOISIER. - L'invitation est venue de Sa Majesté. Cependant,

SCHEELE. - Cependant, Monsieur ?

.../...



LIVRES ET MÉDIAS

LAVOISIER. - La curiosité du Roi en matière scientifique est connue de nous tous...

SCHEELE. - Elle l'est en effet.

LAVOISIER. - Même envers la chimie des gaz ?

SCHEELE. - Peut-être.

LAVOISIER (*Sarcastique*). - Et il ajoute le désir personnel de nous voir vérifier publiquement, comme l'invitation le précise... « les revendications de chacun des savants sur l'Air Combustible ».

SCHEELE. - Sans doute l'a-t-il précisé.

LAVOISIER. - On ne refuse rien à un Roi. Cependant...

SCHEELE. - Cependant, Monsieur ?

LAVOISIER. - Qui est derrière tout ceci ? Qui a l'oreille du Roi ?

SCHEELE. - Tobern Bergman. *Primus inter pares*, le premier des scientifiques suédois... ainsi que,

LAVOISIER. - votre meilleur soutien.

SCHEELE. - Ce n'est tout de même pas une tare ?

LAVOISIER. - Nous avons tous nos protecteurs... et (*Il simule un signe de croix*) nous prions tous les jours pour que Dieu leur prête longue vie et soutien durable.

SCHEELE. - Quel est donc votre problème ?

LAVOISIER. - Le génial Bergman a classé tous les corps chimiques en inorganiques et organiques...

SCHEELE. - Ce n'est qu'un de ses nombreux traits de génie.

LAVOISIER. - Le Professeur Bergman ne s'est jamais intéressé personnellement aux gaz. Pourquoi a-t-il alors organisé cette rencontre ? Pour déployer le drapeau suédois au-dessus de tous les autres ?

SCHEELE. - Parce qu'il désire savoir lequel d'entre nous trois a été touché par la grâce divine.

LAVOISIER (*Ironique*). - Tandis que vous, non ?

SCHEELE. - Moi, je sais déjà. Cependant...

LAVOISIER. - Cependant, Monsieur ?

SCHEELE. - Pourquoi pas vous-même ? (*Pause*)

(*Priestley entre*) Ou le Docteur Priestley ?

LAVOISIER. - Ah, Monsieur. Vous arrivez à point nommé. (*Il s'adresse à Priestley*)

L'invitation Royale, vous vous en souvenez, exige de chacun d'entre nous une expérience décisive...

PRIESTLEY. - Cela nous est demandé, en effet.

SCHEELE. - Expérience qui, Sa Majesté le suggère, doit être réalisée par un tiers.

PRIESTLEY. - Mais pourquoi ?

SCHEELE. - Pour confirmer la revendication de chacun d'entre nous.

PRIESTLEY. - La revendication ? Mais un fait peut-il être revendiqué ?

SCHEELE. - Dès qu'elles sont reproduites par un tiers, les revendications deviennent des faits.

PRIESTLEY. - Bien évidemment. Mais le Roi, ou (*Pause*) vous-même, douterait-il de mes expériences ?

SCHEELE. - Bien sûr que non, mon Cher Docteur. Mais le monde a besoin de preuve.

PRIESTLEY. - Et preuve il y aura. A demain donc !

LAVOISIER (*Il l'arrête*). - Un moment ! Madame Lavoisier et moi-même souhaitant vous divertir, vous et vos épouses... et bien entendu Sa Majesté... avons organisé un divertissement pour votre agrément... (*Pause*) et peut-être aussi pour votre édification... il s'agit d'une pièce que nous avons écrite et jouée... (*Pause*) ... mais une seule fois. Vous permettrez-vous de vous présenter ce soir un spectacle masqué sur le phlogistique et son adversaire ?

PRIESTLEY. - Ah, quelles étranges façons vous avez en France de présenter des arguments scientifiques !

LAVOISIER. - Mais Sa Majesté, Gustave III, adore les mascarades !

SCHEELE. - Peut-être trop... à ce que disent certains.

(*Fin de la scène 3*)

A signaler

• Revêtements par soudage et projection thermique

Tome II - Méthode pour obtenir la qualité

P. Dumon

450 p., 550 FF HT (83,85 €)

Publications du soudage et de ses applications, 2001

• Absorption et fluorescence Principes et applications

J.R. Albani

256 p., 495 FF (75,46 €)

Éditions Tec & Doc, 2001

• Environnement

3 950 FF HT (602,17 €)

abonnement inclus

Techniques de l'Ingénieur, 2001

• Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels

Manuel pratique de caractérisation

J. Lynch

336 p., 98 €

Éditions Technip, 2001

• Chimie et industrie en Europe

L'apport des sociétés savantes industrielles du XIX^e siècle à nos jours

U. Fell

174 p., 170 FF (25,9 €)

Éd. des Archives Contemporaines, 2001

Index des annonceurs

Argonaut Technologies p. 49, IV^e de couv.

CEA p. 68, III^e de couv.

Chemspeed p. 58

Polymer Laboratories p.65

SEDAC-Therapeutics II^e de couv.

Société météorologique de France p. 62



Les modèles pour décrire la liaison chimique

17^e JIREC*, compte rendu des discussions d'ateliers

Marne-la-Vallée, 23-26 mai 2000

Roland Lissillour, animateur de ces ateliers

Les réflexions présentées dans ce qui suit sont parfois générales, parfois ponctuelles ; elles doivent être replacées dans le contexte d'une conférence où se côtoient des enseignants de lycée et d'université et où les idées et les expériences pédagogiques sont brassées. Il en résulte quelques propositions qui peuvent être utiles.

Trois sujets ont été abordés et débattus au sein des groupes :

- le modèle de Lewis et la théorie VSEPR en classe de seconde,
- les orbitales atomiques, les orbitales moléculaires, la théorie VSEPR et l'hybridation en classes préparatoires et premier cycle universitaire,
- les orbitales moléculaires, à tous les niveaux universitaires.

■ Sur le premier sujet, l'unanimité des participants s'est faite sur les propositions concernant le modèle de Lewis telles qu'elles sont données dans le « Document d'accompagnement » associé à la réforme de l'enseignement de la physique et de la chimie en classe de seconde pour la rentrée 2000 (faisant suite aux textes du *BO n° 6* du 12 août 1999). Ce document propose la stratégie suivante :

- la liaison se fait par paire d'électrons,
- on admet la règle de l'octet (du duet pour l'hydrogène),
- le nombre d'électrons de valence est déterminé, pour chaque atome, à partir de la configuration électronique exprimée sur la base des couches ; Exemples : H K^1 , $\text{C K}^2\text{L}^4$, $\text{N K}^2\text{L}^5$
- à partir de la formule brute de la molécule, il suffit de faire la demie somme des électrons de valence pour obtenir le nombre de doublets électroniques,
- on répartit ces doublets selon la règle de l'octet pour obtenir les doublets de liaison et les doublets non liants.

Une discussion sur les avantages et les inconvénients d'une telle approche a souligné les points suivants :

- Cette approche tient compte du fait que les élèves de seconde n'ont pas de notion de sous-couche s, p... qui sont évitées ici.
- Le carbone tétravalent est introduit sans difficulté.
- Il faut, la plupart du temps, préciser l'enchaînement des atomes dans la formule brute pour que l'élève aboutisse à la forme moléculaire la plus stable (HCN ou HNC ?).
- La notion de liaison donneur-accepteur n'a pas lieu d'être évoquée et peut éventuellement être reportée à des cours ultérieurs.

Quant à la géométrie moléculaire en classe de seconde, les applications de la théorie VSEPR ne posent aucun problème

pédagogique dans la mesure où elles sont limitées à des molécules simples, ayant comme structure un atome central entouré de substituants.

■ Sur le deuxième sujet, le modèle de l'hybridation a été évoqué mais repoussé en second cycle universitaire. Certains, notamment les chimistes théoriciens, étaient pour l'éradication pure et simple de ce modèle, mais d'autres y étaient attachés en soulignant qu'il restait un attribut du langage des chimistes organiciens. Un débat animé a conduit à la proposition suivante :

- La notion d'hybridation n'est pas nécessaire en début de cursus universitaire (la géométrie moléculaire peut être déterminée dans beaucoup de cas par la théorie VSEPR, la théorie des orbitales moléculaires – OM – n'a nul besoin de l'hybridation des orbitales atomiques – OA) ;
- Un étudiant en chimie doit cependant connaître cette théorie. Elle sera introduite au niveau de la licence.

La notion d'hybridation s'appuie sur la connaissance des orbitales atomiques qu'il faut introduire en première année d'université. Pour cela, l'évocation de l'équation de Schrödinger est incontournable, en évitant cependant les développements mathématiques (qui seront vus éventuellement en licence) et en se limitant aux résultats, à savoir la forme analytique des fonctions hydrogénoïdes et l'expression de l'énergie. A des degrés divers, on pourra introduire les définitions des probabilités, de la densité radiale, des valeurs moyennes de grandeurs physiques... Pour la suite, on utilisera les connaissances sur la forme des OA.

Pour la description des OA, on peut se limiter à présenter l'équation de Schrödinger et à introduire les notions de couche et de sous-couche.

Pour décrire la liaison par la méthode des orbitales moléculaires, commencer par les molécules diatomiques (O_2 , N_2 ...) n'est pas forcément l'approche la plus simple. Elle a toutefois l'avantage de ne pas soulever le problème de la localisation ou de la délocalisation des liaisons. Le principe de recouvrement maximum des OA en s'appuyant sur leur symétrie doit constituer l'idée directrice de la stratégie pédagogique. Cela ne nécessite aucun développement mathématique.

Il est possible d'introduire la liaison d'une molécule homonucléaire A-A avec la construction du diagramme des OM en mettant en évidence le rôle du recouvrement : un recouvrement positif conduit aux OM liantes, un recouvrement négatif aux OM antiliantes. La détermination de l'expression des OM en fonction des OA et de l'expression de



MANIFESTATIONS

l'énergie des OM en fonction de celles des OA dépend du temps imparti pour cet enseignement et du niveau de l'auditoire. Le diagramme des molécules hétéronucléaires A-B peut être explicité à partir des résultats précédents.

On peut ainsi construire un diagramme à partir des énergies des OA, de leur symétrie par rapport à l'axe internucléaire (σ ou π) et donc de leur type de recouvrement. La méthode des fragments permet d'étendre la description de la liaison aux molécules possédant plus de deux atomes.

■ Le troisième sujet a été abordé essentiellement par quelques exemples utilisant la méthode des fragments. Le premier exemple traité a été la molécule linéaire H-Be-H : les différentes OA de valence sont classées selon leur propriété de symétrie (symétrique ou antisymétrique) par rapport à trois plans de symétrie orthogonaux de la molécule. Il suffit ensuite de construire les OM (liantes, non liantes et antiliantes) sur la base des OA ainsi regroupées. L'obtention d'un diagramme qualitatif ne pose alors aucune difficulté si

l'on utilise la propriété que plus la symétrie d'une fonction est élevée, plus son énergie est basse.

Le deuxième exemple illustre la construction de la molécule H_6 octaédrique à partir des fragments H_4 plan carré (obtenu lui-même à partir de $H_2 + H_2$) et H_2 amené selon l'axe perpendiculaire au carré H_4 en son centre. Le diagramme qualitatif est obtenu assez facilement, sans calcul, en exploitant les propriétés de symétrie par rapport à quelques éléments de symétrie judicieusement choisis. Certains participants à cette discussion se sont révélés séduits par la simplicité avec laquelle les résultats sont obtenus, mais sceptiques sur la possibilité d'introduire de telles notions en première année de DEUG.

■ En conclusion, quel que soit le niveau de l'étudiant, l'apprentissage et l'utilisation de la notion d'OM doivent passer par une connaissance minimale de notions de symétrie.

* JIREC : Journées sur l'Innovation et la Recherche pour l'Enseignement de la Chimie.

L'ASW2000P

L'Automate pour la synthèse parallèle sous pression!



L'ASW2000P vous permettra de réaliser des réactions pressurisées.

Des procédures telles que le traitement, l'échantillonnage et l'analyse sont intégrées et réalisables pendant ou après la synthèse.

- Réactions automatisées sous pression.
- Jusqu'à 80 réactions en parallèle.
- Utilisation en parallèle de blocs réactionnels pressurisés et non-pressurisés.
- Haut débit associé à une manipulation facile et sûre.
- Addition de réactifs sous agitation, en chauffant ou en refroidissant sous conditions inertes.

www.chemspeed.com

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!



octobre 2001

Séminaires de chimie organique de Paris VI

Paris

Les conférences ont lieu à 11 h, au bâtiment F (74), 8 rue Cuvier, salle 434 (4^e étage).

- 22 octobre 2001 :

Catalytic metal-mediated carbocyclizations : selected applications in asymmetric synthesis, par James Takacs (université du Nebraska, Lincoln, États-Unis).

- 29 octobre 2001 :

N-sulfonyloxaziridines pour une nouvelle réaction d'oxydation en série sulfurée, par Stéphane Perrio (université de Caen).

• Corinne Aubert.

Tél. : 01 44 27 70 68.

Fax : 01 44 27 73 60.

aubert@ccr.jussieu.fr

24-26 octobre 2001

Roche Symposium for leading chemists of the next decade

Basel (Suisse)

• Klaus Müller.

Tél. : +41 (61) 688 4075.

Fax : +41 (61) 688 0986.

klauss.mueller@roche.com

http://euroweb.roche.com/symposium

25 octobre 2001

Le management de l'environnement et les aides à l'environnement

Lyon

• Apora. Tél. : 04 78 77 07 40.

Fax : 04 78 77 07 29.

apora@dial.oleane.com

novembre-décembre 2001

Réunions du Cercle des Sciences Analytiques

Paris

- 15 novembre 2001 :

Analyse conjointe (« Trade-off ») et réseaux de neurones (club Analyse sensorielle).

- 7 décembre 2001 :

Atelier métrologie pratique -

partie 2 (club Chimométrie et assurance qualité).

- 12 décembre 2001 :

Évolution instrumentale en ICP/MS. Traitement de l'échantillon assisté par micro-ondes, disponibilités commerciales et exemples (club Spectrométrie atomique).

- 14 décembre 2001 :

Métrologie, accréditation et certification pour l'assurance qualité en sciences séparatives (club Méthodes séparatives).

• CSA. Tél. : 01 47 07 18 99.

Fax : 01 47 07 33 17.

csa@formation-conseil.com

http://www.formation-conseil.com

4-7 novembre 2001

Combinatorial chemistry

Applying the technology

Zurich (Suisse)

• John Katz, ACS.

Tél. : +1 (202) 872 8070.

j_katz@acs.org

http://www.acsprospectives.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

13-17 novembre 2001

2nd International Symposium on sweeteners

Hiroshima-Shi (Japon)

• Kasuo Yamasaki.

Tél. : +81 (82) 257 5285.

Fax : +81 (82) 257 5289.

yamasaki@pharm.

hiroshima-u.ac.jp

15 novembre 2001

Journée doctorale des thésards de Chimie Paris

Paris

• Elisabeth Reino, ATCP

elisabeth_reubi@yahoo.fr

• Olivier Pons Y Moll

ponsymoll@gps.jussieu.fr

15-16 novembre 2001

Sécurité alimentaire

Nouvelles approches

analytiques

Paris

• C. Chambelland.

Tél. : 01 41 24 88 09.

Fax : 01 41 24 87 99.

http://www.asfilab.org

sfc 16 novembre 2001

Réunion du club Histoire de la chimie

Paris

(*L'Act. Chim.*, oct. 2001, p. 63)

• marika.blondel-megrellis@

libertysurf.fr

21-25 novembre 2001

Educatec 2001

19^e Salon professionnel des équipements, systèmes et services pour l'éducation et la formation professionnelle

Paris

• Edit Expo International.

Tél. : 01 41 18 86 18.

Fax : 01 45 06 29 81.

educatec@editexpo.fr

http://www.educatec.com

23-24 novembre 2001

7^e Salon national des ingénieurs

Paris La Défense

(*L'Act. Chim.*, oct. 2001, p. 52)

• CNISF. Tél. : 01 44 13 66 88.

zbadache@cnisf.org

http://www.cnisf.org

25-30 novembre 2001

École thématique SESTE

Structure électronique des solides : théorie, expériences et applications

Saint Mathieu de Trévières

• P.-E. Lippens.

Tél. : 04 67 14 45 48.

Fax : 04 67 14 33 04.

lippens@univ-montp2.fr

26 novembre 2001

Mini conférence on structural genomics

Frankfurt am Main

(Allemagne)

• Heike Geiling.

Tél. : +49 (69) 7564 280.

Fax : +49 (69) 7564 176.

geiling@dechema.de

http://www.dechema.de/sq

sfc 27-29 novembre 2001

GFP-SAGE 2001

31^e Colloque annuel du

Groupe Français des

Polymères

Bordeaux

(*L'Act. Chim.*, janvier 2001, p. 50)

• sage2001@enscpb.u-bordeaux.fr

www.enscpb.u-bordeaux.fr/

lcpofr/sage.htm

27-29 novembre 2001

NanoTech 2001

5th Annual European

Conference on micro and nanoscale technologies for the biosciences

Montreux (Suisse)

• Scitec. Tél. : +41 (21) 624 1533.

Fax : +41 (21) 624 1549.

symposia@jp-worldcom.ch

http://www.nanotech2001.com

sfc 30 novembre 2001

Journée Grand Sud-Ouest

Bordeaux

Section Aquitaine

(*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 67)

• f.fages@lcoo.u-bordeaux.fr

http://www.edsc.u-bordeaux.fr/SFC

3-4 décembre 2001

Controlled polymer synthesis

New approaches in applications and processes

Cambridge (MA, États-Unis)

• The Knowledge Foundation

Inc.

Tél. : +1 (617) 232 7400.

Fax : +1 (617) 232 9171.

custserv@

knowledgefoundation.com

www.knowledgefoundation.com

sfc 4-5 décembre 2001

Chimométrie 2001

Paris

(*L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 66)

• SCl. j.grolere@wanadoo.fr

http://www.sfc.fr



MANIFESTATIONS

CALENDRIER

Séminaires de gastronomie moléculaire INRA/Collège de France

Paris

Tous les 3^e jeudis du mois, de 16 à 18 h, un séminaire de gastronomie moléculaire se tient à l'École supérieure de cuisine française. Ces réunions de travail réunissent des cuisiniers, des enseignants, des chercheurs intéressés par les opérations culinaires.

Le séminaire est gratuit sur inscription.

Renseignements et compte rendus sont disponibles sur le site de la SFC, rubrique « Les infos ».

• Hervé This. E-mail : hthis@paris.inra.fr

4-7 décembre 2001

Pollutec 2001

Paris-Nord Villepinte

• Reed Expositions France.

Fax : 01 47 56 21 20.

http://www.pollutec.com

SFC 5-6 décembre 2001

6^e Journées Jeunes chercheurs

Villeneuve d'Ascq

Section Nord-Pas de Calais-Picardie

(L'Act. Chim., sept. 2001, p. 67)

• jean-marie.aubry@univ-lille1.fr

SFC 6 décembre 2001

5^e Entretiens physique-industrie

Systèmes et microsystèmes autonomes et vivants.

Gestion de l'énergie

Paris

(L'Act. Chim., juil.-août 2001, p. 69)

• SFP. epi@sfpnet.org

http://sfp.in2p3.fr

17-18 décembre 2001

OGM et alimentation : peut-on évaluer des bénéfices pour la santé?

Paris

• AFSSA. Tél. : 01 49 77 13 00.

Fax : 01 49 77 26 12.

wb.internet@afssa.fr

19-21 décembre 2001

Nanobiotechnologies Applications et perspectives

Paris

• Société de Chimie Industrielle.

Fax : 01 45 55 40 33.

igrolere@wanadoo.fr

21-23 décembre 2001

Les techniques chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse

Hammamet (Tunisie)

Le programme du séminaire comprend :

- Des conférences présentées par des spécialistes du domaine sur les bases du couplage GC/MS et LC/MS, les applications dans l'environnement, l'analyse des huiles essentielles, l'agroalimentaire, la pétrochimie, la biochimie, le contrôle du dopage.

- Des communications orales et par affiches.

- Une exposition de matériel scientifique.

Date limite d'inscription : 31 octobre 2001

• Société Chimique de Tunisie.

Tél. : +216 (1) 872 600.

Fax : +216 (1) 885 008.

29-30 janvier 2002

67th Annual Meeting of the Israel Chemical Society

Jérusalem (Israël)

• The Israel Chemical Society.

Tél. : +972 (2) 6520574.

Fax : +972 (2) 6520558.

meeting@isas.co.il

http://www.isas.co.il/chemical2002

6-8 février 2002

HTC-7

7th International Symposium on hyphenated techniques in chromatography and hyphenated chromatographic analyzers

Bruges (Belgique)

• HTC-7 Congress Secretariat.

Tél. : +32 (58) 52 31 16.

Fax : +32 (58) 51 45 75.

htc@ordibo.be

http://www.ordibo.be/htc

3-8 mars 2002

12^e Réunion peptides et protéines

Aussois

Thèmes : agents transmissibles non-conventionnels, chimie des amino acides et peptides, immunologie, pharmacologie, protéines/peptides membranaires, protéomique.

• Groupe Français des Peptides et Protéines (GFPP).

http://www.lcm3b.u-nancy.fr/gfpp

6-8 mars 2002

3rd Annual Florida heterocyclic IUPAC-sponsored conference and pre-conference short course on heterocyclic chemistry

Gainesville (FL, États-Unis)

• Arkat USA.

Fax : +1 (352) 392 9199.

vickityson@hotmail.com

http://www.arkat-usa.org

18-20 mars 2002

Achemamerica 2002

1st International exhibition

and congress on chemical

engineering, environmental

protection and biotechnology

Mexico (Mexique)

• Christina Hirche.

Tél. : +49 (69) 7564 277.

Fax : +49 (69) 7564 272.

http://www.achemamerica.de

20-22 mars 2002

XVIII Annual Meeting of the Groupe Français des Zéolithes

Euroconference on isomorphous substitution by transition metals

Obernai

• http://www.gfz.enscm.fr

http://www.esf.org/euresc

23-29 mars 2002

ADN et chromatine Aux frontières de la biologie,

de la biophysique et de la génomique

Arcachon

• Alain Arneodo.

Tél. : 05 56 84 56 65.

adnchro@crpp.u-bordeaux.fr

http://adn.crpp.u-bordeaux.fr

24-28 mars 2002

Recob9

9^e Rencontres de chimie organique biologique

Aussois

• Colette Demuynck.

Tél. : 04 73 40 75 09.

Fax : 04 73 40 77 17.

recob9@chisg1.univ-

bpclermont.fr

http://www.recob.u-3mrs.fr

26-27 mars 2002

Agoral 2002

14^e Rencontres scientifiques et technologiques

des industries alimentaires

Prévision, analyse et gestion du risque alimentaire

Nancy

• Agoral. Tél. : 01 69 93 50 81.

Fax : 01 69 93 50 44.

agoral@ensia.inra.fr

http://www.agoral.org/

agoral2002.html

26-27 mars 2002

7th International Conference Adhesion and surface analysis

Loughborough (Royaume-Uni)

• G.W. Critchlow.

Tél. : +44 (1509) 222949.

Fax : +44 (1509) 234225.

g.w.critchlow@lboro.ac.uk

7-10 avril 2002

Agichem 2002

6th International Conference on inorganic chemistry

Munich (Allemagne)

Date limite de soumission :

2 janvier 2002

• Agichem 2002, GDCh.

Tél. : +49 (69) 7917 358/366.

Fax : +49 (69) 7917 475.

tg@gdch.de

http://www.gdch.de

10-12 avril 2002

4th International Symposium Group five compounds

Tolède (Espagne)



• Miguel A. Bañares.
Tél. : +34 (901) 585 4788.
Fax : +34 91 585 4760.
<http://www.icp.csic.es/groupfive>

10-13 avril 2002

3^e Colloque international sur les éléments trace, minéraux et vitamines Nouveaux aspects fonctionnels et cliniques chez l'homme

Monastir (Tunisie)
• A. Kerkeni.
Tél. : +216 (3) 462 200.
Fax : +216 (3) 460 737.
Abdelhamid.Kerkeni@fmm.mu.tn

10- 15 avril 2002

127^e Congrès des sociétés historiques et scientifiques

Le travail et les hommes
Nancy
• CTHS. Tél. : 01 55 55 97 78.
Fax : 01 55 55 97 60.
congres.cths@education.gouv.fr
<http://www.cths.fr>

3-7 juin 2002

Europlast 2002 12^e Salon international des plastiques, du caoutchouc et des matériaux composites

Paris-Nord Villepinte
• Europlast.
Tél. : 01 47 56 50 00.
Fax : 01 47 56 21 40.
<http://www.europlast-paris.com>

4-7 juin 2002

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

Grenade (Espagne)
• Ana Ma Garcia-Campana.
Tél. : +34 (9)58 24 85 94.
Fax : +34 (9)58 24 33 28.
amgarcia@goliat.ugr.es

9-12 juin 2002

11th FECEM Conference on heterocycles in bio-organic chemistry

Barcelone (Espagne)
• Ultramar Express.
Tél. : +34 (93) 482 7140.
Fax : +34 (93) 482 7158.
msanmiguel@uex.es

SfC 7-12 juillet 2002

SfCEurochem Toulouse 2002

Toulouse
(*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 67)
• toulouse2002@sfceurochem.org
<http://www.sfceurochem.org>

7- 12 juillet 2002

8th International Conference on the chemistry of the platinum group metals

Southampton (Royaume-Uni)
• Nicola Durkan, RSC.
Tél. : +44 (20) 7437 8656.
Fax : +44 (20) 7734 1227.
conferences@rsc.org
<http://www.rsc.org/conferences>

8- 11 juillet 2002

IMMS 2002

3rd International mesostructured materials Symposium

Jeju (Corée du Sud)
Date limite de soumission : 28 février 2002
• Ryong Ryoo.
Tél. : +82 (42) 869 2830.
Fax : +82 (42) 869 2810.
ryoo@mail.kaist.ac.kr
<http://www.IMMS2002.com>

8- 12 juillet 2002

BOSS-9

Belgian organic synthesis Symposium

Namur (Belgique)
• A. Krief. Tél. : +32 81724539.
Fax : +32 81724536.
secretariat-cos@fundp.ac.be

18- 22 août 2002

224th ACS National Meeting

Boston (États-Unis)
• ACS Meetings.
Tél. : +1 (202) 872-4396.
Fax : +1 (202) 872-6128.
natlmgtgs@acs.org

4-7 décembre 2001

Énergies 2001

Paris-Nord Villepinte

Pour la première fois et dans le cadre du salon Pollutec Industrie 2001/Ademe Énergies 2001, l'ADEME organise un forum dédié aux nouvelles techniques de production d'énergie, plus performantes sur le plan énergétique et moins polluantes pour notre environnement. Sous forme de conférences-débats, d'accès libre aux visiteurs du salon, ce forum présentera l'éventail des solutions énergétiques aujourd'hui disponibles (ou en cours de développement) pour l'industrie, le transport, le bâtiment... et ouvrira le débat sur leurs perspectives d'avenir.

Le salon illustrera par ailleurs de façon concrète le développement de ces nouvelles techniques par le nouveau Village Hydrogène, organisé à l'initiative de l'Association Française de l'Hydrogène, où seront présentés de nombreux prototypes de piles à combustibles, de moteurs à hydrogène...

- Programme des conférences :
- Stockage d'énergie électrique : quels nouveaux concepts ? Pour quelles applications ?
 - Énergies radiantes (infrarouge, micro-onde, haute fréquence...) : quels atouts économiques pour l'industrie ?
 - Hydrogène : quels risques à maîtriser ? Pour quelles utilisations ?
 - Piles à combustible industrielles : où en sont aujourd'hui les expérimentations ?
 - Éoliennes terrestres : quelles évolutions techniques ? Quels critères de choix ?
 - Biogaz et co-génération : quels handicaps à surmonter pour cette filière de valorisation des déchets, techniques ou économiques ?
 - Nouveaux concepts d'éclairage : plus de 50 % d'économies possibles, mythe ou réalité ?
 - Géothermie profonde : de l'électricité à partir des roches, comment ? Pour quels résultats ?
 - Nouveaux moteurs électriques (haut rendement, vitesse variable) : quels gains en attendre ?
 - Photovoltaïque : quelle place dans le bâtiment, en France et dans le monde ?

• Ademe Énergies 2001.
Tél. : 02 41 20 42 37. Fax : 02 41 20 41 98. <http://www.pollutec.com>

9- 12 septembre 2002

8th International Symposium Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts

Louvain-la-Neuve (Belgique)
• E. Gaigneaux.
Tél. : +32 (10) 47 3596.
Fax : +32 (10) 47 3649.
gaigneaux@cata.ucl.ac.be

<http://www.cata.ucl.ac.be/8prep.htm>

21-25 octobre 2002

Matériaux 2002

Tours
(*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 69)
Date limite de réception des propositions de communications : 9 novembre 2001.
• materiaux@materiaux2002.net
<http://www.materiaux2002.net>

La Société météorologique de France

La SMF est une association selon la loi de 1901. Ses objectifs sont de promouvoir la connaissance de la météorologie à travers l'organisation de colloques, de cycles de conférences ou de prix scientifiques et de rassembler les différents acteurs de la météorologie : météorologistes professionnels, amateurs, chercheurs, présentateurs météo, étudiants, enseignants, industriels, clubs météo...

Outre la possibilité de participer à certaines manifestations, l'adhésion à la SMF vous fait profiter de tarifs d'abonnement à *La Météorologie* particulièrement avantageux.

Pour plus de détails sur ces tarifs et sur les activités de la SMF, consultez notre site Internet www.smf.asso.fr. Vous y trouverez également une rubrique complète sur *La Météorologie* (dates de parution, sommaires des numéros parus, répertoires des articles publiés et des auteurs, résumés et quelques articles intégraux).

Société météorologique de France

1, quai Branly, 75340 Paris cedex 07, France
Tél. : +33 (0)1 45 56 73 64 Fax : +33 (0)1 45 56 73 63
smf@meteo.fr



En mai 2000, la section régionale Midi-Pyrénées de la SMF a ouvert ses portes à Toulouse. Elle a pour but de rapprocher professionnels et amateurs dans la région Midi-Pyrénées où les activités économiques sont fortement liées à la météorologie (aéronautique, domaine spatial, agriculture, tourisme et sports pyrénéens) et où météorologistes et chercheurs en sciences de l'atmosphère sont très nombreux (services toulousains et centre départementaux de Météo-France, Université Paul Sabatier, Observatoire Midi-Pyrénées., laboratoires...).

A travers des activités qui privilégient la dimension didactique de la météorologie, la section régionale soutient l'activité des clubs météo de la région à travers par exemple l'organisation sur le plan local de la 3ème rencontre Météo-Jeunes qui a eu lieu en mai. Elle organise des cycles de conférences grand public avec différents partenaires. Outre un 2ème cycle de conférences en 2001/2002 à la Cité de l'espace sur le thème de l'océan, différents projets sont en cours, plus particulièrement en partenariat avec la Société d'Astronomie Populaire de Toulouse.

Pour en savoir plus, le site Internet de la SMF vous informe sur ses activités, nationales et régionales, vous permet de consulter les derniers sommaires de la revue et de lire des articles et des résumés de conférences. Vous pouvez également discuter sur les 2 forums à votre disposition :

<http://www.smf.asso.fr>

Contacts :

SMF (siège)
Morgane Daudier
1 quai Branly
75340 Paris cedex 07
morgane.daudier@meteo.fr

SMF (section régionale)
Nathalie Conchon
42 avenue Coriolis
31057 Toulouse cedex 1
nathalie.conchon@meteo.fr

La Météorologie

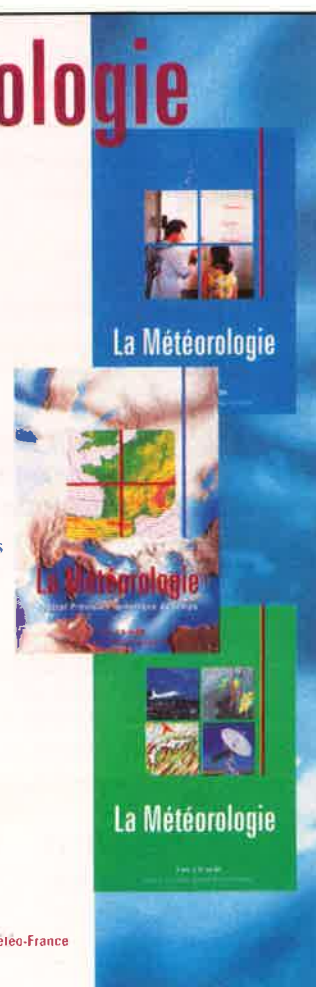
Au sommaire
chaque trimestre

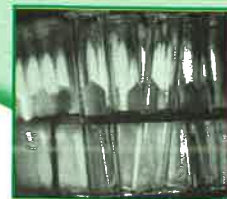
- L'actualité en météorologie
- L'atmosphère vue de l'espace
(images satellitaires commentées)
- Le journal des clubs météo
- Des articles sur les phénomènes météo, la prévision du temps, le climat, l'environnement...
- Des débats entre météorologistes
- Des dossiers sur la coopération internationale, les méthodes d'enseignement...
- Les dernières parutions en météorologie
- Mois par mois, le temps qu'il a fait en France



METEO FRANCE

Revue trimestrielle fondée en 1925
Coéditée par la Société météorologique de France et Météo-France
Edition: 90 pages (dont 20 pages en couleurs)





Prix des divisions 2001

Catalyse

. Wei Dong

Wei Dong est né en Chine où il a effectué ses études universitaires jusqu'à la maîtrise, études interrompues par un travail comme ouvrier dans une usine de matériaux de construction pendant la révolution culturelle. Arrivé en France, il a préparé une thèse à l'université Pierre et Marie Curie sur la structuration d'ions et des molécules du solvant au voisinage d'une surface solide et a effectué deux stages post-doctoraux, à Berlin puis à Nancy, où il s'est intéressé aux milieux poreux. Il est actuellement chargé de recherche à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, dans le groupe de chimie théorique.

Son parcours scientifique lui a permis d'aborder une grande variété de thèmes de recherche. En ce qui concerne la catalyse hétérogène, ses travaux se développent autour de deux axes principaux : le transport de la matière en milieu poreux et la réactivité et dynamique réactionnelle sur les surfaces des métaux de transition. Il utilise les différentes approches de modélisation allant de la description électronique aux simulations moléculaires (Monte-Carlo, dynamique moléculaire).

Cet ensemble d'outils théoriques puissants a permis à Wei Dong d'obtenir une grande variété d'informations microscopiques sur la réactivité en surface, depuis la détermination de la structure électronique jusqu'à la simulation de la dynamique réactionnelle en passant par la construction de la surface de l'énergie potentielle. Avec l'expertise acquise, à la fois sur la réactivité au niveau électronique et

sur la diffusion moléculaire, Wei Dong est maintenant en bonne position pour entreprendre l'étude de systèmes catalytiques réels complexes et de contribuer à une compréhension globale des phénomènes de catalyse à partir des connaissances sur les étapes élémentaires qui ont lieu sur diverses échelles d'espace et de temps.

Parrainages

12-13 novembre 2001

Matériaux polymères stimulables Grenoble

Les matériaux polymères stimulables font partie des matériaux dits fonctionnels dont l'utilisation est appelée à se développer considérablement pour de nombreuses applications de pointe ou de la vie courante telles que textiles, équipements domestiques ou prothèses.

Dans le cadre de la démarche de veille prospective sur les polymères (V2P) engagée par le GFP, l'objectif de cette réunion est de mener une réflexion sur ces matériaux pour permettre de cerner le potentiel d'applications de ceux-ci, de connaître les besoins relevant de ce type de polymères et les enjeux correspondants ainsi que les principaux défis scientifiques/techniques et les voies de recherche proposées pour les surmonter, et enfin de faire le point sur la situation en France par rapport à ce qui est en cours dans d'autres pays et de tirer des conclusions ou des recommandations (s'il y a lieu) pour avancer plus efficacement dans certains secteurs d'avenir.

Les thèmes abordés porteront sur les polymères en solution, les gels, les polymères à mémoire de forme et les matériaux polymères présentant une modification réversible de propriétés sous l'action d'un stimulus (tempé-

rature, pH, force ionique, champs électriques, champs magnétiques...).

- Marguerite Rinaudo, CERMAV, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04 76 03 76 03. Fax : 04 76 54 72 03. E-mail : marguerite.rinaudo@cermav.cnrs.fr <http://www.cermav.cnrs.fr>

Club Histoire de la chimie

16 novembre 2001

Réunion du club

Paris

La prochaine réunion du club, organisée avec la collaboration du Centre de Recherche en Histoire des Sciences et des Techniques, aura lieu à 14 h au siège de la SFC (250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris).

Nous entendrons les exposés de trois jeunes chercheurs qui, en retour, attendent de nous des suggestions :

- Sacha Tomic, doctorant au département de philosophie, université Paris X (Nanterre) : *L'analyse chimique des végétaux au début du XIX^e siècle* ;
- José Gomès, doctorant dans la même équipe : *Georges Urbain : chimie et philosophie* ;
- Marc Kereun, spécialiste d'histoire de la photographie, dont les premiers travaux ont été initiés au Centre d'Histoire des Techniques (CNAM).

Pour les membres du club, adhérents de la SFC, il ne sera pas envoyé d'autre invitation.

- Marika Blondel-Mégrelis. E-mail : marika.blondel-megrelis@iibertysurf.fr

Plis cachetés

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

- Le 10 septembre 2001, de M.C. Leroux (référence ASI), enregistré sous le n° 368.

SFC Eurochem Toulouse 2002

Le site de la manifestation : <http://www.sfceurochem.org>
et la rubrique « News » (<http://www.sfceurochem.org/frameset4.html>)
sont actualisés régulièrement.



BOURSE DE L'EMPLOI

101/536 - Ingénieur chimiste

Créée il y a 14 ans, cette société aujourd'hui leader en France et incontournable sur le marché mondial de l'ophtalmologie, conçoit et fabrique une gamme de produits high tech liés à la chirurgie intraoculaire (implants, éléments visco-élastiques, instruments et appareils à phaco-émulsification).

Dans le cadre de son fort développement, cette société a créé un poste de responsable MPLIO (Matières Premières Lentilles Intraoculaires).

Mission :

Outre les missions « classiques » qui permettent à votre service de produire en quantité, coûts, délais et sécurité, vous assurez la mise en production d'un nouveau polymère, vous mécanisez le process du service voué à se développer fortement (7 personnes) et vous gérez différents projets.

Profil du candidat :

- **Ingénieur chimiste**, vous disposez d'une première expérience dans une fonction de production sur des **procédés de polymérisation à grande échelle**.

- La connaissance de l'outil GPAO et des normes qualité constitue un plus.

- **Anglais exigé**.

Lieu : Annecy (74)

Rémunération : 240 KF à négocier.

101/537 - Technicien chimiste

Le service de recherche en chimie médicinale d'un grand laboratoire pharmaceutique en région parisienne recherche un technicien chimiste en CDI.

Mission :

- Mise au point méthodologique et synthèse/purification/analyse structurale de molécules biologiquement actives.

Profil :

- **BTS/DUT** de chimie + 1-2 années d'expérience en industrie pharmaceutique, cosmétique ou agroalimentaire.

- **Anglais technique nécessaire** ainsi que connaissances informatiques.

- Expérience en synthèse parallèle appréciée.

101/539 - Medicinal chemist

A successful and quickly expanding **French pharmaceutical company** has an immediately available position for a medicinal chemist in his

New Drug Discovery Research Center located near **Rennes** in western France. This center is engaged in drug discovery programs aimed at identifying new drug classes.

The selected applicant will join a team of 8/10 chemists and collaborate to the design and management of innovative medicinal chemistry research, in close relationship with the biology effort.

- The successful candidate will have a **PhD in organic chemistry** and a few years **postdoctoral experience** in **organic**, preferably **medicinal chemistry**.

- A high level of motivation is required. Communication skills are also a necessity.

- A competitive salary will be offered and relocation assistance will be provided.

- English speaking ability are required.

Applicants should send a letter of interest, preferably written in French, CV, photo and the name of two referees to Mrs Messal, SFC.

101/541 - Chef de laboratoire Unité synthèse organique

La filiale française d'un grand groupe (plus de 33 500 personnes dans le monde pour plus de 44 milliards de F de CA) recherche pour le siège de son **activité pharmacie** un chef de laboratoire.

Le poste basé à Lyon est un **CDD d'un an**.

Mission (au sein du pôle chimie du centre de R & D) :

- Animer une unité de synthèse organique, composée de deux ou trois techniciens,

- Concevoir et synthétiser de nouvelles entités chimiques selon les axes et objectifs du (ou des) thème(s) de son équipe.

Profil :

- **Docteur en chimie organique**.

- Très bonne connaissance théorique de la chimie organique.

- Expertise pratique confirmée de la synthèse en **chimie fine**.

- Expérience en synthèse parallèle souhaitée.

- Bonne pratique de l'informatique et des logiciels spécialisés en chimie.

- Capacité à travailler en équipe.

- Méthodique, rigoureux, sens de l'organisation.

- Bonne capacité à transférer son savoir-faire.

- Esprit d'initiative et de créativité.

- **Anglais courant**.

Compte tenu des délais d'impression, nous ne pouvons publier toutes les offres d'emploi. Celles-ci sont consultables sur le site de la SFC : http://www.sfc.fr/Emploi/emp1_emplois.htm

Pour répondre à une offre, envoyer lettre de motivation et CV à Mme Messal, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.



Suite au dossier consacré à la chimie au Vietnam (*L'Act. Chim.*, avril et mai 2001), Pierre Vermeulin a reçu un commentaire de Monsieur l'Ambassadeur de France au Vietnam, que nous sommes heureux de publier ici.

« Cher Monsieur,
J'ai pris connaissance avec beaucoup d'intérêt du numéro de votre revue consacré à la chimie au Vietnam. Comme vous le soulignez, le soutien de l'Ambassade au développement de la coopération scientifique franco-vietnamienne ne s'est pas démenti ces dernières années. Soyez assuré qu'il se poursuivra au cours des années à venir. Je vous prie d'agréer, Cher Monsieur, l'expression de ma considération cordiale. »

Serge Degallaix

Ambassadeur de France en République Socialiste du Vietnam

L'article sur les écoles d'ingénieurs (*L'Act. Chim.*, juillet-août 2001, p. 35), a suscité les commentaires suivants :

« Je viens de lire attentivement l'article paru dans le dernier numéro de *L'Actualité Chimique* concernant les écoles d'ingénieurs. J'ai été diplômé il y a un an et je trouve que le tableau est plutôt idyllique. Ce

qui m'a choqué, c'est la fin de votre article. Vous y décrivez l'après école d'ingénieur où chaque nouvel ingénieur se voit proposer 2 ou 3 offres d'emplois en moyenne.

Je ne suis pas dans le cas d'une recherche d'emploi active puisque je suis actuellement en thèse, mais j'ai pu voir mes camarades de promotion diplômés en novembre 2000. Très peu se sont vu proposer des offres d'emploi en chimie ou en lien avec cette discipline (production, recherche et développement, marketing, management...). Les principales offres d'emploi sont actuellement en informatique. L'impression que me donne votre article est que le salaire moyen d'embauche des ingénieurs est « gonflé » par les postes proposés en informatique.

En ce qui concerne les ingénieurs de ma promotion, j'en saurai plus au mois de novembre lors d'une journée des anciens élèves. Cependant, j'ai eu l'occasion de discuter de ce sujet avec d'autres thésards venant de plusieurs écoles d'ingénieurs et ils sont du même avis.

Nous aimerions beaucoup que cette situation soit aussi idyllique et qu'à la fin de nos études (d'ingénieur ou de doctorat) nous trouvions aussi facilement et rapidement un emploi... »

Arnaud Parenty

« J'ai lu avec intérêt votre article. Il me semble toutefois qu'il ne met pas en valeur les écoles de spécialités dans votre chapitre « Après l'école : choisir entre vie active et 3^e cycle ? »

Rapidement mentionnée, cette voie est pourtant suivie par de nombreux candidats provenant de toutes les écoles citées, du moins dans notre école.

L'École Supérieure du Pétrole et des Moteurs offre de nombreuses opportunités, en particulier dans toute la chaîne du pétrole de l'amont à l'aval. Vous trouverez sur notre site www.ifp-school.com toutes les informations intéressantes.

Pour vous donner un aperçu, j'ai fait rapidement un pointage partiel sur 3 des 10 cycles à vocation industrielle (outre 4 DEA). J'ai trouvé 29 admis des 18 écoles de votre article sur les 61 Français admis au total dans les 3 cycles, pour la rentrée de septembre 2001.

Nos formations offrent une réelle valeur ajoutée aux jeunes ingénieurs.

A votre disposition pour en reparler, ou vous mettre en contact avec le secrétariat général de l'EPM, qui dispose de toutes les info générales concernant l'école ».

Michel Orivel

Responsable du cycle

« Produits Pétroliers & Moteurs »

NOUVEAUX

STRATOSPHERES™



Polymer Laboratories

Polymer Laboratories SARI
Centre Silic Marseille Sud, Impasse du Paradou
Bâtiment A4, 13009 Marseille
Tel: 04 91 17 64 00 Fax: 04 91 17 64 01

www.polymerlabs.fr

Resines Scavenger

A Forte Capacité Pour La Synthèse En Solution

Polymer Laboratories vient de mettre sur le marché une gamme de résines microporeuses « scavenger » à forte capacité pour la synthèse en solution dans la série des résines StratoSpheres™ développées pour la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

Un nouveau kit de démarrage comprenant 10 résines différentes est disponible pour faciliter le choix du support et disposer d'un grand champ d'application. Pour obtenir des renseignements sur notre gamme de produits, visitez notre site internet www.polymerlabs.com/stratospheres, envoyez un message à Support@polymerlabs.fr ou téléphonez nous.

Polymer Laboratories réalise des résines qui possèdent de grandes performances et un excellent rapport qualité-prix pour la synthèse en solution, la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.



A propos de La Revue pour l'histoire du CNRS

N° 4 - Dossier : L'environnement

Éditions CNRS, mai 2001 (voir *L'Act. Chim.* juillet-août 2001, p. 57)



Cette revue, qui en est à son quatrième numéro, est la publication du Comité pour l'histoire du CNRS présidé par André Kaspi, historien, ancien directeur du département des

Sciences sociales et humaines. Ce numéro est consacré à l'environnement. Le sujet ne peut laisser aucun scientifique indifférent, notamment le lecteur de *L'Actualité Chimique* qui, à plusieurs reprises par des articles dans nos colonnes, a été amené à réfléchir sur les rapports entre la chimie et l'environnement, au moment aussi où la SFC met en place un comité « Environnement ».

L'objet de ce numéro n'est pas de donner un descriptif et un bilan des recherches entreprises sur le thème, mais partant de l'environnement, exemple riche et complexe en la matière, d'étudier les conditions et les modalités d'émergence de nouveaux champs de recherche pluridisciplinaires sur des thèmes réputés prioritaires portés par une attente de la société. Un article de Florian Charvolin traite de la naissance, l'évolution et la maturation du concept d'environnement en France, de sa prise en charge politique et institutionnelle ; un entretien accordé par Jean Deflandre à la revue présente les actions entreprises au CNRS sur l'énergie solaire en réponse à la crise du pétrole de 1973, notamment celles menées à l'initiative du PIRDES ; Marcel Jollivet traite du PIREN (1979-1989), le premier programme sur l'environnement du CNRS, comme exemple d'interdisciplinarité ; Alain Pavé analyse les apports et le fonctionnement des deux programmes qui ont suivi dans le contexte qui prévalait au CNRS et dans les institutions gouvernementales dans les années 1988-1998. Le compte rendu d'une table ronde sur quelques exemples de recherche à Marseille se rattachant au thème environnement et une présentation du PIREN-Seine complètent le

dossier. C'est un ensemble qui vaut tout autant par la richesse de la documentation que par l'analyse qui en est faite. L'histoire, telle que nous la présente la revue, est loin d'être finie ; le passé, bien récent, pèse sur le présent des recherches sur l'environnement, au CNRS et ailleurs ; notre expérience et nos concepts d'aujourd'hui imprègnent les analyses du passé.

On ne peut donc que convier les lecteurs à en faire une lecture engagée, acteurs qu'ils sont ou qu'ils seront peut-être de recherches en environnement. Les textes méritent débat et peuvent induire des réflexions sur les conditions de développement des travaux interdisciplinaires ; nous sommes prêts à accueillir les réactions. Ayant participé quelque peu à cette histoire dans une direction scientifique puis au programme « Environnement, vie et sociétés », j'amorce donc la discussion.

Le terme environnement a une définition à peu près stabilisée : ensemble des conditions naturelles (physiques, chimiques, biologiques) et culturelles (sociologiques) dans lesquelles les organismes vivants (en particulier l'homme) se développent (*Petit Robert* 1993, cité par Alain Pavé). Cela n'empêche pas les glissements sémantiques dus aux différents angles d'approche de la question (politiques, scientifiques, etc). Mais employer le terme environnement plutôt qu'un autre (nature par exemple) n'est pas neutre : il implique l'existence d'un ou plusieurs centres qu'il convient d'identifier pour aller plus loin dans l'analyse. Pour les programmes « environnement » qui se sont succédés au CNRS, il est clair qu'il s'agit bien de l'environnement de l'homme. Objet ou sujet, il est bien l'axe autour duquel se construit le champ conceptuel d'environnement. C'est bien aussi cette place de l'homme qui justifie le poids du politique et explique l'engagement des communautés, notamment scientifiques, sur les questions d'environnement. Cependant, Marcel Jollivet note avec raison que le terme environ-

nement ne définit pas un objet de recherche. Ce qui peut l'être, ce sont les champs d'interaction entre les facteurs qui conditionnent une situation environnementale. Travailler sur l'environnement, c'est donc d'abord définir des champs, plus ou moins larges, sur lesquels il est possible de définir ces interactions et d'établir une problématique et une programmation pour leur étude scientifique. Les programmes « environnement » successifs ont donc construit des champs d'action en tenant compte des contraintes du moment, l'expression de priorités ou de sensibilités politiques et sociales (ce que l'on appelle parfois la demande sociale), le poids des structures de la recherche ou de gestion, l'état des forces scientifiques mobilisables, et surtout, bien entendu, de la pertinence scientifique. Ces champs, définis par des comités scientifiques dans des textes qui mériteraient la relecture, ont structuré un espace de recherche qui a évolué dans le temps en suivant pour une part une logique scientifique, pour une autre part, à mon avis plus large, les modifications des rapports de force entre structures d'orientation et de direction au sein ou en dehors du CNRS. Si l'environnement n'est pas spontanément un objet scientifique, il est bien, au CNRS et ailleurs, un objet d'enjeux politiques.

Il y avait des raisons fortes pour prendre les programmes « environnement » comme exemple d'interdisciplinarité (sous cet angle d'autres programmes, comme le PIR-matériaux, mériteraient aussi l'étude). Le rôle central des sciences de l'homme et de la société ne signifie pas malheureusement que leur poids soit à la hauteur de leur importance. La nature des différents facteurs agissant sur l'environnement implique obligatoirement d'autres disciplines comme la biologie, la chimie, les sciences de la terre, de l'atmosphère, la modélisation mathématique...

Cependant, il ne suffit pas de constater la nécessité de la pluridisciplinarité, ni même d'en définir les modalités, pour qu'elle se réalise. Je reste persuadé que



la pluridisciplinarité se construit sur des objets de recherche concrets où la place des uns et des autres, leur rôle, leur interaction et leur dialogue résultent de la programmation scientifique. Le programme sur le mercure en Guyane, signalé par Alain Pavé, ou les différents GDR « environnementaux » en sont des exemples. Ils appellent l'interdisciplinarité nécessaire et suffisante sur une question précise et permettent une évaluation des apports individuels et collectifs. Dans ce domaine, les appels d'offre ne sont guère productifs. Ils permettent certes d'identifier et d'évaluer des équipes qui ont des compétences pouvant s'intégrer dans une étude environnementale. Mais la production reste le plus souvent très disciplinaire, comme le montrent les publications qui en ressortent. Ce sont souvent des travaux à propos de l'environnement, au mieux une pierre pour une construction à venir.

Il en est souvent ainsi en chimie : telle technique nouvelle d'analyse, telle détermination d'un processus de dégradation d'une molécule, tel mécanisme d'interaction d'une espèce chimique avec un milieu naturel sont des outils potentiellement utiles aux études environnementales ; sont-ils pour autant, à l'état brut, la réponse à une question d'environnement ? Malgré ce que peuvent en dire certains collègues, je ne pense pas qu'il existe pour l'heure une chimie de l'environnement, discipline ou sous-discipline, avec ses concepts fondateurs, ses techniques, ses objets communs et sa communauté scientifique. Comparons avec la chimie de l'atmosphère qui s'est effectivement constituée en un ensemble disciplinaire. Il y a certainement des chimistes qui travaillent et entendent travailler à temps plein sur des sujets qui concernent l'environnement, mais c'est tout autre chose. Ce n'est pas seulement un débat théorique : la prise en charge par la communauté des chimistes des problèmes environnementaux ne peut pas être de même nature dans le cas où une partie de la communauté est identifiée quasi-institutionnellement comme rattachée à l'environnement ou dans celui où ce sont l'ensemble et la diversité de la communauté qui peuvent être potentiellement sollicités. Il n'en reste pas moins que la contribution de la chimie à la solution des problèmes environnementaux est essentielle, et c'est un des

mérites des directions des programmes « environnement » de l'avoir compris.

La pluridisciplinarité conçue comme moyen nécessaire pour résoudre des problèmes concrets se heurte à des contradictions fondamentales dans un organisme de recherche comme le CNRS qui s'organise sur une division essentiellement disciplinaire : des directions scientifiques, des sections du comité national par discipline. Plus encore, les équipes de recherche (même quand elles se fédèrent dans des ensembles plus larges) se structurent et programment leurs travaux dans un contexte de collaboration et de concurrence disciplinaires. C'est de la profondeur du sillon qu'ils creusent dans leur domaine qu'équipes et chercheurs attendent la reconnaissance de leur communauté et les moyens de leurs recherches. Sortir d'une logique endogène de production des connaissances pour participer à la solution d'un problème qui appelle des compétences complémentaires est un changement de perspective. C'est plus l'apport de la discipline dans un ensemble qui est valorisé que l'apport dans la discipline. Bien sûr, il est des cas où la participation aux recherches pluridisciplinaires pose des questions qui ne peuvent être résolues que par un investissement fondamental important dans une recherche strictement disciplinaire, mais ce n'est pas la totalité ni même la généralité des situations. Il faut certes d'excellents spécialistes pour faire un groupe pluridisciplinaire efficace, mais rien ne garantit que leur apport dans le groupe, si indispensable soit-il, puisse être reconnu dans leur spécialité. Dans une recherche environnementale, système où les parties sont en interaction, chaque discipline joue un rôle indispensable, mais chacune n'a pas forcément le même poids à tout moment. Une direction scientifique, ou une section du comité national, peut juger que tel laboratoire n'aura pas donné une prestation à la hauteur de ses exigences (nous avons connu des exemples notamment en chimie). Si la participation est limitée ou occasionnelle, elle sera considérée avec bienveillance comme une prestation utile à la communauté, sinon des difficultés risquent d'apparaître. C'est d'autant plus sensible qu'il y a peu de revues interdisciplinaires où des travaux réellement pluridisciplinaires puissent être publiés et valorisés (*Nature*,

Sciences, Sociétés en est une) et que l'évaluation de la pertinence et de la qualité d'ensemble que peuvent faire les comités scientifiques des programmes est mal prise en compte par les instances qui décident de la carrière des chercheurs et de l'avenir des équipes.

Parallèlement à ces déterminants scientifiques, il en est d'autres qui relèvent plutôt de l'histoire des mentalités au CNRS. Faire fonctionner « un programme », demande une direction efficace et assez nombreuse, capable de promouvoir des champs de recherche, d'élaborer des projets, de les mettre en place et d'en assurer le suivi. Le budget doit être à la hauteur des ambitions. C'est donc une structure lourde qui doit agir en liaison avec les directions scientifiques, toutes, mais qui ne peut pour jouer pleinement son rôle leur être inféodée. La nécessité d'une structure matricielle où coexistent deux logiques de pilotage de la science semble s'en déduire. Les avatars des programmes, tantôt rattachés directement à la direction générale, tantôt rattachés à une direction scientifique, tantôt ayant un budget propre, tantôt financés par des contributions des directions scientifiques (qui entendent bien avoir un bon retour sur investissement), montrent bien les difficultés pour l'organisme de trancher entre le maintien d'une organisation strictement disciplinaire et l'acceptation de la coexistence, parfois délicate il est vrai, des deux logiques. Bien entendu, le nombre de programmes devrait alors être limité, il devrait se justifier par leur importance sociale, économique, industrielle ou politique. Toutes les actions pluridisciplinaires ne nécessitent pas une telle structuration en programmes, beaucoup peuvent être animées par des accords binaires ou ternaires entre départements (jadis une excellente collaboration entre l'IN2P3 et le département de Chimie sur la radiochimie en était un exemple). Mais peut-être la multiplication du nombre des programmes, qui semble donner du poids à la notion de pluridisciplinarité, est-elle un moyen de différer les choix nécessaires ?

Lisez donc la revue d'histoire du CNRS et surtout réagissez : les sujets abordés mériteraient bien que le débat se poursuive.

Pierre Vermeulin

Le Laboratoire Pierre Sûe (LPS), unité mixte du CEA et du CNRS, met en œuvre pour ses besoins thématiques et pour ceux de la communauté scientifique, des techniques d'analyse multi-élémentaire performantes et originales, l'Activation Neutronique pour le dosage des traces et des ultra-traces et la Microsonde Nucléaire, qui offre notamment des possibilités uniques pour la détection locale des éléments légers.

Les travaux menés au LPS articulés autour de trois axes majeurs, sciences de la Terre, sciences des Matériaux et sciences de l'Environnement, exploitent les informations fournies par ces outils et par les autres moyens disponibles au laboratoire : l'ICP-MS, la microscopie infra-rouge, le MEB, ... On peut citer la modélisation des processus géochimiques ou bien l'évaluation du potentiel bioaccumulateur de capteurs atmosphériques végétaux, pour laquelle l'analyse par activation neutronique est une méthode de référence. Il en est de même pour la microanalyse nucléaire qui permet l'analyse d'éléments légers d'inclusions de minéraux d'origine magmatique, par exemple, ou encore, dans les matériaux, la détermination locale de profils de diffusion. Les équipes du laboratoire, par l'évolution de leurs besoins, exercent un rôle moteur dans l'élargissement des possibilités et des performances de ces méthodes analytiques.

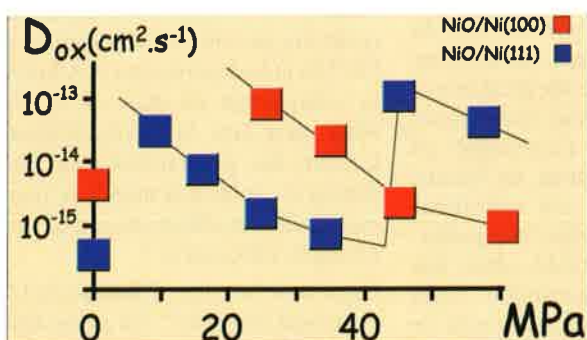
L'analyse par activation et la microsonde nucléaire sont des outils nationaux, mis à la disposition de la communauté scientifique. Ils sont accessibles à toute équipe souhaitant effectuer des mesures suivant des modalités propres à chaque outil.

Sciences des Matériaux

Les phénomènes de transport atomique des éléments légers dans les matériaux sont depuis longtemps étudiés au LPS. Parmi les techniques mises en œuvre, la microsonde nucléaire reste l'outil de prédilection pour l'analyse locale de la plupart des éléments légers (Li, B, C, N, O, F) et très légers (H, He).

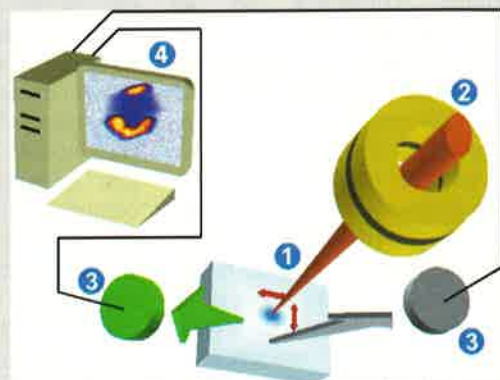
Un premier axe relatif à l'aval du cycle électronucléaire concerne soit l'interaction avec l'eau de matériaux de confinement de radioéléments (verres azotés, zircons, phosphates, ...), soit l'étude des processus de rétention d'ions aqueux par des surfaces minérales (phosphates, silicates, hexacyanoferrates).

Un second axe concerne la réactivité de surfaces métalliques, corrosion à l'ambiante sur le très long terme ou oxydation à haute température. La figure ci-dessous illustre le couplage oxydation-sollicitation mécanique de monocristaux de nickel, qui conduit ici à observer une diffusion de l'oxygène dans les couches d'oxyde de nickel en relation directe avec la contrainte appliquée à leur substrat.



Analyse par microsonde nucléaire

L'analyse par microsonde nucléaire permet le dosage d'éléments majeurs et traces jusqu'au ppm sur une profondeur allant jusqu'à quelques dizaines de microns, et ce à une échelle locale. Le principe de la méthode repose sur l'interaction avec l'échantillon à analyser (1) d'un faisceau focalisé d'ions légers accélérés jusqu'à plusieurs MeV (2). Lors du ralentissement des ions, les interactions avec les atomes de l'échantillon conduisent à l'émission de rayons X, à la diffusion du projectile ou l'émission d'un noyau et d'un photon γ . Des détecteurs spécifiques des différents rayonnements (3) associés à la faible taille du faisceau permettent d'obtenir des cartographies de répartition élémentaire avec une résolution latérale de l'ordre du micron (4). Le Laboratoire Pierre Sûe dispose d'une microsonde nucléaire équipée de deux voies d'analyse dont l'une, unique en son genre, est dédiée à l'étude d'échantillons radioactifs.



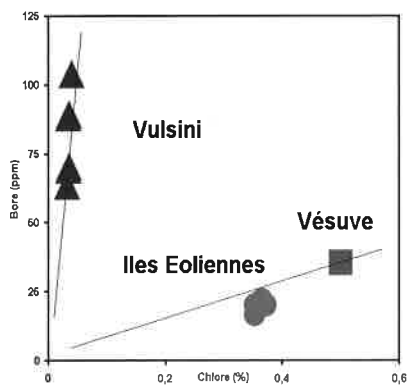
L'accès des utilisateurs à la microsonde nucléaire se fait via le dépôt de propositions d'expériences, évaluées par un comité de programme semestriel

Sciences de la Terre

Les thèmes de recherche développés en Sciences de la Terre au LPS concernent la modélisation des processus magmatiques et de la phase volatile volcanique, les bilans de dégazage aussi bien que la géochimie du manteau terrestre. La complémentarité des échelles d'observation, macroscopique et microscopique, se retrouve à travers les outils analytiques, impliquant l'analyse globale (AAN, ICP-MS) et l'analyse locale (microsonde nucléaire, micro-spectrométrie infra-rouge, micro-spectrométrie X).

A l'échelle de la planète, la géochimie du manteau est abordée par l'étude des lois de distribution des éléments en traces. Cette approche repose en grande partie sur la qualité des données fournies par l'analyse par activation neutronique.

A l'échelle des édifices volcaniques, la distribution des éléments en traces associée au suivi des éruptions peut être étudiée à partir des inclusions piégées à haute température lors de la croissance cristalline. En particulier, le comportement des éléments associés aux espèces volatiles, comme CO₂, H₂O, S, Cl et F, peut être tracé du manteau jusqu'au moment de l'éruption.



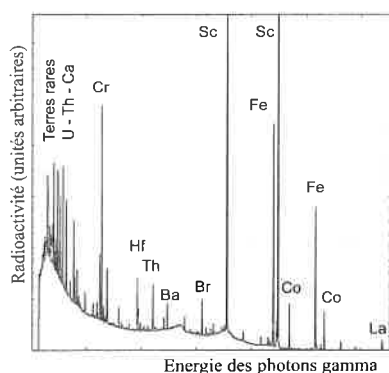
A titre d'exemple, la figure ci-dessus montre que les teneurs relatives en B et Cl des inclusions vitreuses piégées dans les minéraux sont caractéristiques de leur point d'émission.

Analyse par activation neutronique

L'AAN est une méthode nucléaire qui permet de déterminer des teneurs globales d'éléments en traces dans un matériau. Son principe consiste à rendre radioactifs les éléments en les soumettant à un flux de neutrons. Les radio-éléments ainsi formés peuvent être des émetteurs γ , d'énergies et périodes caractéristiques. Tous les éléments ainsi activés peuvent être analysés sans attaque chimique, ce qui est particulièrement utile pour les matériaux difficiles à dissoudre. Les radio-éléments émetteurs β peuvent aussi être analysés, mais il est alors nécessaire d'appliquer une méthode de purification radiochimique de l'élément concerné. L'intensité du rayonnement détecté est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément présent initialement. On peut donc mesurer les concentrations au moyen d'étalons irradiés simultanément. Environ 60 éléments sont activables par les neutrons. Les échantillons peuvent être très petits, de quelques dizaines de milligrammes. Les limites de détection varient de 10 nanogrammes (Ca) au centième de picogramme (Au).

Sciences de l'Environnement

Les activités humaines introduisent des métaux lourds dans l'environnement. Beaucoup d'entre eux peuvent présenter un caractère toxique pour l'homme et les écosystèmes. Au LPS, on étudie la pollution de l'eau (traces dans l'eau elle-même et dans les matières en suspension). On étudie aussi la pollution de l'air au moyen de végétaux bioaccumulateurs tels que les lichens et les mousses qui fixent les éléments lourds. L'AAN, associée à d'autres méthodes disponibles au LPS (ICP-MS), est bien adaptée à la mesure des pollutions par les métaux lourds dans ces matrices.



La figure ci-dessus montre le spectre gamma d'un échantillon végétal après irradiation neutronique.

Applications industrielles et coopérations scientifiques avec d'autres organismes

L'AAN et la microsonde nucléaire sont des moyens nationaux mis à disposition des laboratoires de recherche publics ou industriels, pour des études en partenariat. Les éléments lourds à l'état de traces sont déterminés par AAN dans des matériaux diversifiés : biologiques, alimentaires, pharmaceutiques, minéraux, métallurgiques, semi-conducteurs, fibres optiques...

Le dosage à l'échelle locale d'éléments légers tels que l'hydrogène et le lithium dans les gaines de combustible nucléaire irradiés est effectué à la microsonde sur la voie d'analyse dédiée aux échantillons radioactifs. Ces travaux sont menés dans le cadre de la collaboration entre le CEA, EDF et Framatome. Cette liste n'est pas exhaustive, et de nombreuses études spécifiques ont aidé des industriels et laboratoires à résoudre des problèmes particuliers.

Laboratoire Pierre Süe

CEA-CNRS, CE-Saclay
91191 - Gif sur Yvette

Tél : 01 69 08 47.01
Fax : 01 69 08 69 23

[http : //www-drecam.cea.fr/lps](http://www-drecam.cea.fr/lps)
lps@drecam.cea.fr

Argonaut Technologies and Camile Products are now one company



The most comprehensive solutions for accelerated Process R&D

ROUTE SCOUTING

Quest™ The semi-automated way to experiment in parallel. With volumes from 5 mL to 100 mL and a wide range of reaction conditions, Quest can speed the task of experimenting with new synthesis routes.

PARAMETER OPTIMIZATION

Surveyor™ Run ten independent reactions with individually-controlled reaction parameters. Automated reaction sampling and on-line HPLC make it easy to collect data on the effect of reaction variables on yield and purity.

PROCESS CHARACTERIZATION

CLARK™ This turnkey system automates experiment control and data acquisition with reactors in volumes from 500 mL to 22 L. Free yourself from the bench and increase the repeatability and reliability of your results.

PROCESS VALIDATION

SampleTek™ Add this device to your reactor and you can automate sampling and integrate directly to an analytical instrument such as an HPLC or GC-MS.

SCALE UP

CamileTG™ Powerful, customizable software integrates laboratory equipment, controls experiments, collects data and lets you visualize in real-time what is happening inside your reaction vessel.

CATALYST SCREENING

Endeavor™ Run eight simultaneous gaseous reactions with independent control of temperature and pressure for each reaction vessel. Measure gas consumption in each vessel to quickly assess catalyst efficacy.



WWW.ARGOTECH.COM

887 INDUSTRIAL ROAD, SUITE G, SAN CARLOS, CA 94070 TELEPHONE 888.598.1350 FAX 650.598.1359

9405 DELEGATES ROW, INDIANAPOLIS, IN 46240 TELEPHONE 888.226.4534 FAX 317.573.3888

ST. JAKOB-STRASSE 148, POSTFACH 43, 4132 MUTTENZ 2, SWITZERLAND TELEPHONE +41.61.465.9898 FAX +41.61.465.9899

MK KOJIMACHI BLDG 4-2-1, KOJIMACHI CHIYODA-KU, TOKYO 102-0083 JAPAN TELEPHONE +81.3.3234.4321 FAX +81.3.3234.1359

Quest and Surveyor are trademarks of Argonaut Technologies. Clark, SampleTek and CamileTG are trademarks of Argonaut Technologies Systems, Inc. Endeavor is a trademark of Synyx Technologies. © 2001 Argonaut Technologies