

Catalyse hétérogène et chimie fine

Joël Barrault, Yannick Pouilloux, Patrice Marécot, Daniel Duprez et Michel Guisnet

Summary **Heterogeneous catalysis and fine chemistry**

Biomass products like vegetable oils and by-products after their extraction can now be used as raw materials to manufacture fine chemicals by heterogeneous catalytic processes. Multifunctional heterogeneous catalysts are needed, in which not only the properties of the active sites must be controlled but also their porosity, because of the large size and various polarities of the molecules, and their stability when facing unusual media (water, ammoniac, etc.). Several types of chemio-, regio-, enantioselective reactions are considered, like hydrogenation, esterification, acid catalysis on zeolites, etc., for manufacturing of various products.

Mots-clés **Valorisation des agroressources, hydrogénation sélective, catalyse acide, chimie fine.**

Key-words **Biomass, selective hydrogenation, acid catalysis, fine chemicals.**

Le présent article aurait dû s'insérer dans le chapitre « Aspects appliqués : les procédés industriels » du numéro spécial *Quoi de neuf en catalyse ?* de mai-juin 2002. Pourtant rédigé dans les temps, un fâcheux concours de circonstances l'a malheureusement fait disparaître.

La rédaction, consciente du préjudice causé, est confuse de cet incident et s'en excuse vivement auprès des auteurs, issus du Laboratoire de Catalyse en chimie organique dirigé par Daniel Duprez, des coordinateurs et de la division Catalyse qui ont mené à bien ce projet, et des lecteurs.

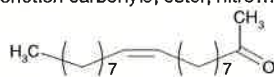
Dans un dossier récent concernant le développement de la catalyse, on trouve l'analyse suivante : « La catalyse est une voie privilégiée d'accès à une chimie propre et performante. Sans être consommé, un catalyseur est un moyen d'accéder à de nouvelles structures, d'améliorer la productivité des

installations, de diminuer les consommations de matières premières et d'énergie, de diminuer l'impact des procédés sur l'environnement, en minimisant les sous-produits ou en traitant des émissions et rejets divers. De fait, 80 % des réactions mises en œuvre industriellement utilisent des

Objectifs de la chimie fine : Synthèse sélective mettant en jeu une ou plusieurs étapes catalytiques

Chemiosélective

Hydrogénation sélective d'une fonction carbonyle, ester, nitro...

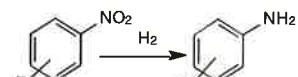


Octadec-9-énoate de méthyle

- CH₃OH



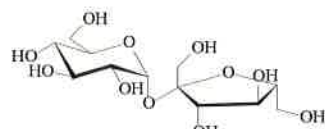
Octadec-9-èn-1-ol



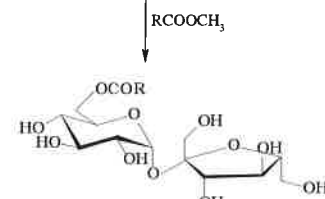
nitroaromatiques amines aromatiques

Régiosélective

Réaction d'une seule fonction d'une molécule polyfonctionnelle, exemple de l'estérification des sucres [2].



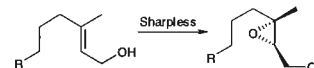
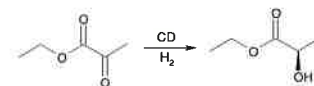
Sucrose



Monoester de sucrose

Énantiosélective

Introduction d'un ou plusieurs centres chiraux dans une molécule en utilisant des catalyseurs chiraux.



catalyseurs. Le cabinet britannique Frost & Sullivan, qui a publié une étude en 1998 [1], évalue le marché européen des catalyseurs à 3,7 milliards de dollars de CA en 1998. Au rythme de 4 % de croissance par an, il devrait s'établir à presque 5 milliards de dollars à l'horizon 2005. La catalyse en chimie – des grands intermédiaires à la chimie fine – représente environ le quart du marché. Les autres débouchés sont l'automobile et les polymères, ainsi que le raffinage et l'environnement, considérés aujourd'hui comme les marchés les plus dynamiques. »

Dans le domaine de la chimie fine, incluant les réactions au départ de la biomasse, il est généralement admis que 80 % des réactions seraient encore de type stœchiométrique de sorte que les spécialistes du domaine prévoient pour les prochaines années :

- une attention particulière pour les réactions économes en réactifs et en énergie et permettant d'aboutir à des procédés totalement sélectifs (100 %) sans formation de déchets,
- un développement plus important de la catalyse et de la biocatalyse (i.e. enzymes immobilisées),
- l'intégration significative de la catalyse chirale dans les procédés industriels pour l'obtention d'énantiomères (selon Frost & Sullivan, dans un marché pharmaceutique d'environ 305 milliards d'euros, le marché des molécules chirales serait d'environ 100 milliards d'euros [1]). Il faut donc penser également à utiliser le « pool chiral naturel » pour l'obtention directe i) des molécules recherchées, ou ii) de réactifs intermédiaires déjà chiraux.

Encore récemment, les catalyseurs (solides en particulier) résultant des connaissances acquises dans le domaine de la pétrochimie ne pouvaient pas être utilisés pour de telles réactions en raison de leur faible sélectivité. La prise en compte du développement de la chimie fine, le renouveau de la synthèse organique, l'association de la chimie de coordination, de la modélisation, de la chimie supramoléculaire, voire plus récemment de la chimie combinatoire, permettent maintenant d'envisager la synthèse de nouveaux catalyseurs bien plus performants et une sélectivité fortement accrue dans beaucoup de ces réactions complexes.

Chimie des agroressources

L'épuisement inéluctable des réserves de carbone fossile et la prise en compte de nombreux problèmes liés à la protection de l'environnement ont conduit à un regain d'intérêt pour les matières premières renouvelables, d'autant que celles-ci contiennent déjà des « motifs » complexes fort importants et dont la synthèse totale est coûteuse. Actuellement, moins de 10 % de la production d'huiles végétales sont utilisées à des fins non alimentaires.

A partir des huiles végétales extraites de nombreuses plantes facilement cultivables (soja, colza, tournesol, palme, olive...) et des produits dits minoritaires résultant de leur extraction, quelques exemples vont montrer l'intérêt d'associer catalyse, en particulier la catalyse hétérogène, et chimie fine.

L'utilisation de ces composés comme réactifs pour l'obtention sélective d'intermédiaires de synthèse ou de produits finis (amines, amides, alcools, éthers, esters...) nécessite la conception de catalyseurs souvent multifonctionnels pour lesquels le contrôle de l'affinité électronique des centres réactionnels, leur distribution, leur densité et leur localisation vont permettre d'orienter la sélectivité de la réaction. En outre, la maîtrise de la porosité de ces matériaux, en particulier de la mésoporosité, est spécialement importante pour ces réactifs et produits, particulièrement polaires et encombrés. Enfin, les catalyseurs doivent être stables dans ces milieux polaires et en présence de réactifs plutôt inhabituels en catalyse hétérogène : l'eau, l'ammoniac...

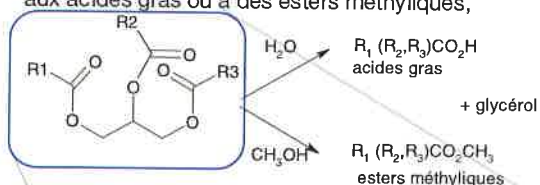
Quelques exemples sont donnés ci-après.

Synthèse d'amines grasses substituées (figure 1)

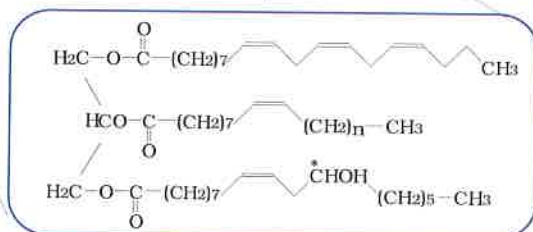
Les amines aliphatiques appelées « amines grasses » regroupent toutes les amines primaires (R_1NH_2), secondaires (R_1R_2NH) et tertiaires ($R_1R_2R_3N$) où l'un des groupements ($R_1R_2R_3$) possède une chaîne hydrocarbonée comportant de 8 à 22 atomes de carbone (acides gras). Elles sont essentiellement utilisées comme intermédiaires dans la préparation des sels d'ammonium quaternaires ($R_3N^+X^-$),

Principaux composants d'une huile végétale

Triesters de glycérol et d'acides gras dont l'hydrolyse ou la méthanolyse conduit au glycérol et aux acides gras ou à des esters méthyliques,



dont la chaîne hydrocarbonée peut être complexe et à l'origine de nombreuses réactions :



Les catalyseurs de ces réactions sont en général des acides ou des bases homogènes, même si parfois des solides sont revendiqués (ils sont partiellement solubles dans le mélange réactionnel).

Cette réaction de transestérification et de préparation d'esters méthyliques a été développée pour obtenir des additifs aux carburants.

A côté des triglycérides et du glycérol, d'autres composés appelés constituants mineurs : phosphatides, cérides, insaponifiables (ex : stérols), chlorophylles... sont également importants pour la chimie fine.

Caractéristiques :

- polyinsaturation cis
- isomérisation naturelle cis
- longueur de chaîne ≥ 8 carbones
- multifonctionnalité de la chaîne carbonée
- centres chiraux

agents tensioactifs bien connus. Parmi celles-ci, les méthylalkylamines sont particulièrement importantes. Elles s'obtiennent en deux étapes à partir d'acides gras : a) formation du nitrile et b) alkylation et méthylation en présence d'hydrogène (voir figure 1).

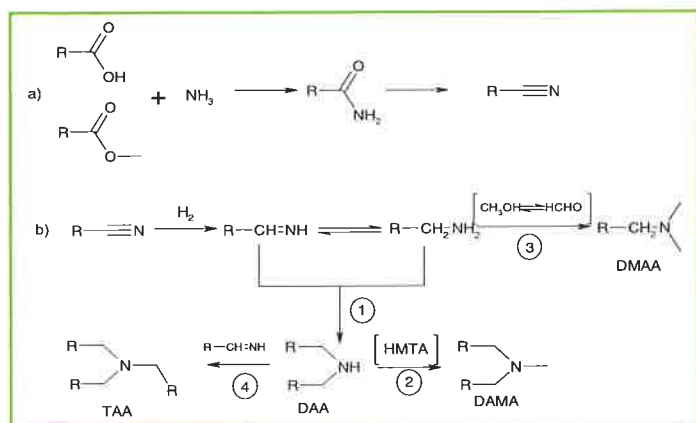


Figure 1 - Préparation d'amines grasses substituées.

Cette deuxième étape (et particulièrement les étapes 2, 3 et 4), dont la sélectivité était à l'origine plus difficile à contrôler, est maintenant réalisée en présence de catalyseur à base de cuivre ou de nickel lorsque la méthylation est effectuée par le méthanol ou l'HMTA (hexaméthyltétramine) respectivement, avec des rendements de l'ordre de 80 % quelle que soit l'amine souhaitée [3].

Préparation d'alcools gras insaturés (figure 2)

L'hydrogénolyse sélective d'esters méthyliques insaturés en alcools insaturés correspondants nécessite la maîtrise de la chimiosélectivité car les liaisons oléfiniques sont thermodynamiquement plus faciles à hydrogéner (voir hydrogénation). Dans le cas des esters gras tels que l'oléate de méthyle (octadéc-9-énoate de méthyle), il a été montré que la sélectivité en alcool insaturé (octadéc-9-énol) était obtenue en présence de catalyseurs Ru (Co)-Sn supportés (rendement $\geq 80\%$). Cependant, ce résultat dépend grandement d'une réaction de transestérification, par exemple entre l'oléate de méthyle et l'alcool oléique primaire, qui permet d'éviter la formation de l'ester saturé [4]. Le contrôle de ces réactions résulte d'une distribution appropriée des centres hydrogénants et basiques à la surface du catalyseur.

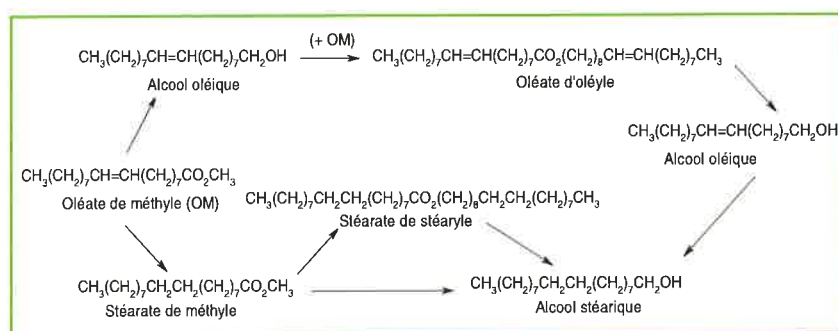


Figure 2 - Préparation d'alcools gras insaturés.

Réactivité d'esters gras en présence d'alkanolamines (figure 3)

Cette réaction est particulièrement intéressante car elle permet d'envisager la synthèse soit d'esteramines, soit d'amides fonctionnalisés. Selon la nature des substituants R_1 , R_2 et R_3 ,

a) les esteramines peuvent être des esterquats et alors des substituants à certains sels d'ammonium quaternaires reconnus comme nocifs pour l'environnement, b) les amides peuvent être des analogues de céramides et trouver des applications dans les domaines pharmaceutique, cosmétique et alimentaire.

La conception et la préparation de catalyseurs solides appropriés permettent d'orienter très sélectivement la réaction et d'obtenir le ou les produits désirés, voire des produits *a priori* inattendus comme des oxazolines.

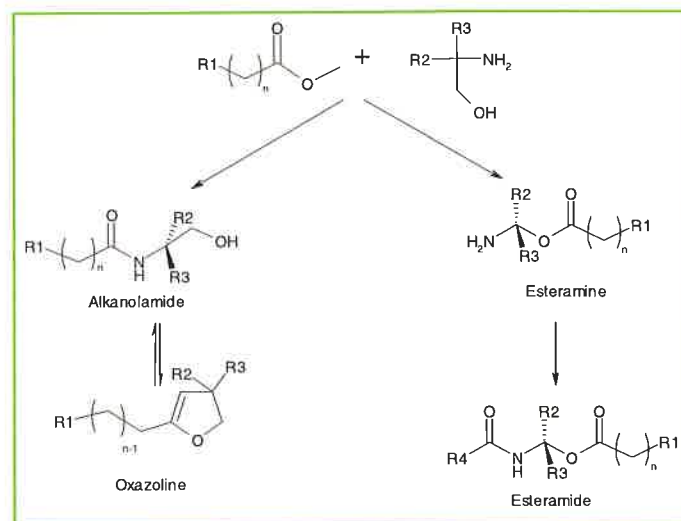


Figure 3 - Réactivité d'esters gras en présence d'alkanolamines.

Transformations sélectives du glycérol (figure 4)

Le glycérol est un coproduit résultant de la 1^{ère} étape d'hydrolyse ou de méthanolyse des triglycérides (voir ci-dessus) qui peut être source de monoglycérides, de polyglycérols et d'esters de polyglycérols. Ces composés possèdent de nombreuses applications dans les industries agroalimentaires, des cosmétiques, des détergents..., en raison entre autres de la possibilité de contrôle de la balance HLB (balance hydrophile/lipophile) des produits obtenus.

Hydrogénation sur métaux

Les métaux du groupe 8 sont de remarquables catalyseurs d'hydrogénation. Parmi eux, les métaux précieux offrent des avantages par rapport aux métaux non nobles en raison de leur plus grande activité qui permet de travailler à des températures et à des pressions plus basses. Ces conditions de réaction moins sévères conduisent généralement à une meilleure sélectivité et par conséquent à une plus faible production de déchets [5]. Un exemple est le remplacement des catalyseurs au nickel par des catalyseurs au ruthénium en hydrogénation sélective des polyols. Les principaux alcools

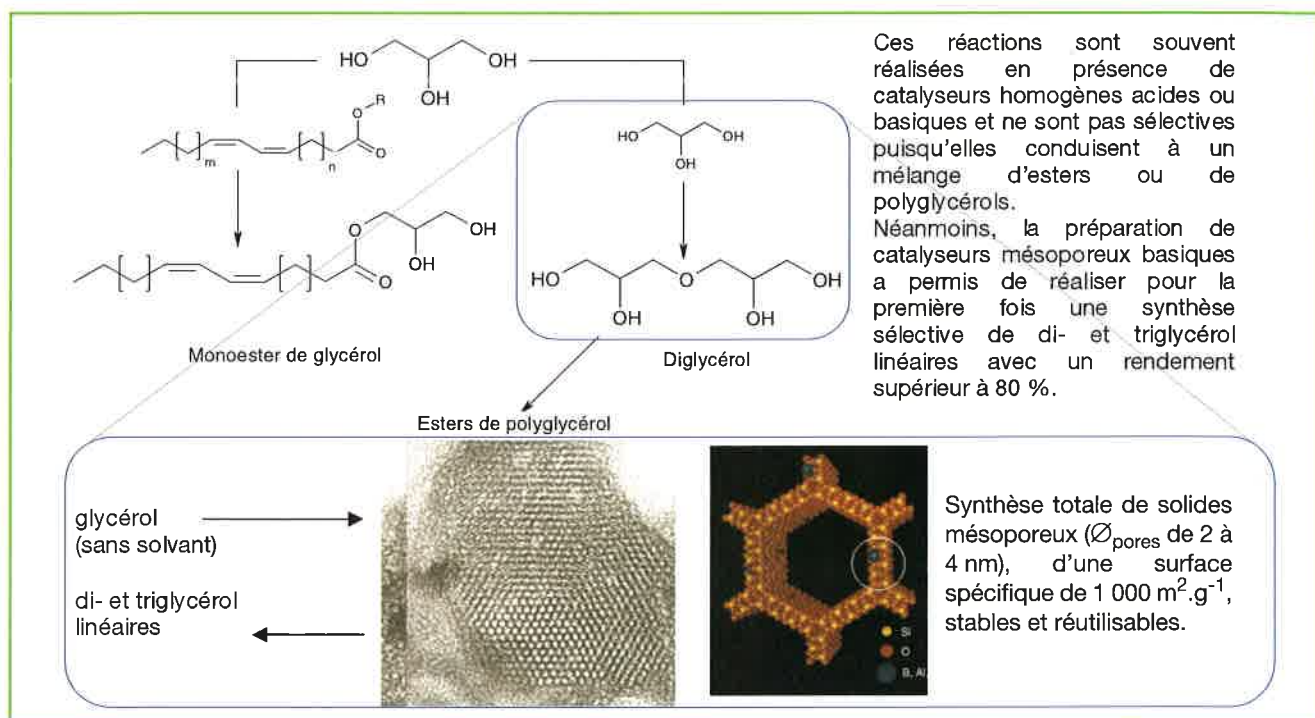


Figure 4 - Estérification et étherification sélective du glycérol.

obtenus par hydrogénation des sucres sont le sorbitol à partir du glucose, le mannitol à partir du fructose et le xylitol à partir du xylose [6].

Par ailleurs, la sélectivité de la réaction dépend largement de la nature du solvant et plus particulièrement de la solubilité de l'hydrogène dans le solvant qui influe sur le taux de recouvrement en hydrogène du catalyseur. Le solvant peut également avoir un rôle direct sur la sélectivité en modifiant l'équilibre d'adsorption à la surface du métal. Par exemple, lors de l'hydrogénation d'un nitroaromatique, il est possible de limiter la réaction à l'hydroxylamine en utilisant la pyridine comme solvant, cette dernière favorisant la désorption de l'hydroxylamine au fur et à mesure de sa formation (voir figure 5).

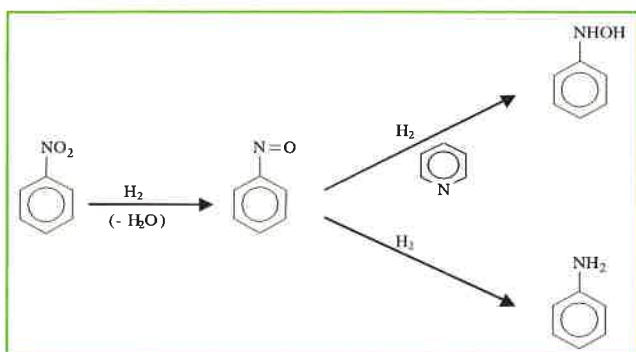


Figure 5 - Hydrogénation du nitrobenzène en hydroxylamine. Rôle du solvant (pyridine).

Quelques exemples de réactions d'hydrogénation

L'hydrogénation sélective des halonitroaromatiques et la semi-hydrogénation des alcynes sont deux exemples classiques d'hydrogénation chimiosélective.

Les halonitroaromatiques sont hydrogénés sélectivement en anilines halogénées, intermédiaires importants dans l'agrochimie, la pharmacie, les teintures et les pigments. Les principaux métaux utilisés sont le platine et le nickel. Ils sont modifiés soit par des ajouts métalliques (Pb, Bi, Ag, Sn, Ge...), soit par addition de bases azotées organiques ou de composés du phosphore et du soufre dans le milieu réactionnel afin de limiter la déshalogénéation (figure 6).

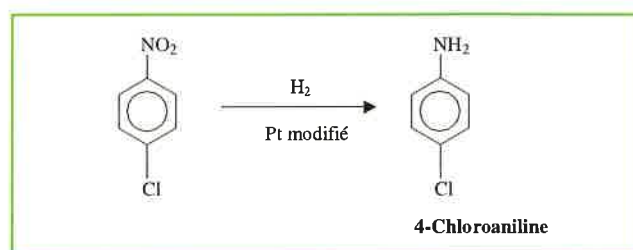


Figure 6.

Les alcynes ont une grande importance en synthèse organique en raison de leur aptitude à former de nouvelles liaisons carbone-carbone par alkylation. Les alcynes mono- et disubstitués sont alors hydrogénés sélectivement en alcènes. Cette méthode a trouvé de nombreuses applications dans la synthèse d'intermédiaires destinés notamment à la fabrication de vitamines. La synthèse du β -carotène, intermédiaire de la vitamine A, fait intervenir ce type d'hydrogénation (figure 7). Le meilleur catalyseur pour hydrogéner sélectivement les alcynes en alcènes est le palladium. La forte adsorption de l'alcyne par rapport à l'alcane sur la surface du palladium est la raison principale de la bonne sélectivité observée en présence de ce métal.

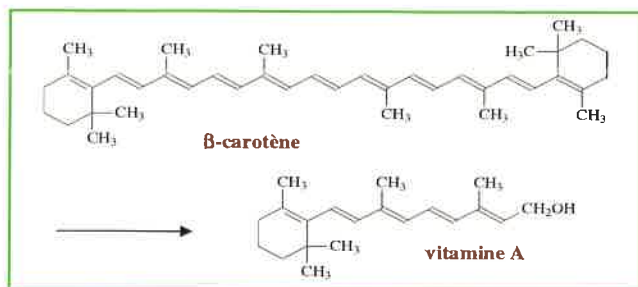


Figure 7.

Hydrogénation des dinitriles en diamines

Les diamines aliphatiques primaires sont des intermédiaires importants dans l'industrie des polymères. Par exemple, la tétraméthylène diamine est un monomère de la fabrication du polyamide 4,4 alors que la méthylpentaméthylène diamine est utilisée pour les thermoplastiques. De même, l'hexaméthylène diamine intervient dans deux productions industrielles importantes : le nylon 6,6 par copolymérisation avec l'acide adipique et les isocyanates par réaction avec le phosgène. Les isocyanates sont des intermédiaires dans l'industrie de la peinture.

La voie principale pour obtenir les diamines est l'hydrogénation des dinitriles correspondants, généralement en présence d'un catalyseur nickel de Raney. Cependant, de nombreux produits secondaires peuvent se former, notamment par cyclisation. Une autre voie possible est de partir d'un nitrile ayant une fonction cétone : par exemple, la réduction de l'isophorononitrile en présence d'ammoniac et d'hydrogène sur un catalyseur métallique (nickel Raney, cobalt Raney) conduit à l'isophorone diamine. Cette dernière est utilisée dans le domaine des polyuréthanes, des peintures et des vernis.

Hydrogénation des composés carbonylés α, β insaturés

Les alcools insaturés sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire, la parfumerie et l'industrie pharmaceutique. Cependant, leur obtention par hydrogénation sélective d'aldéhydes α, β insaturés est difficile. En effet, l'hydrogénation des carbonyles α, β insaturés en carbonyles saturés est facile à réaliser, comme l'hydrogénation de la double liaison C=C qui est favorisée d'un point de vue thermodynamique ; d'autre part, les métaux du groupe VIII sont généralement plus actifs en hydrogénation des C=C par rapport aux C=O. En revanche, la modification des métaux du groupe du platine par des ajouts tels que Fe, Co, Ge, Sn..., permet d'orienter la sélectivité de la réaction vers les alcools insaturés. De même, l'addition dans le milieu réactionnel d'ajouts basiques tels que les phosphines, les arsines ou les amines a un effet promoteur sur la formation des alcools insaturés en défavorisant l'adsorption de la double liaison C=C. Un exemple typique est l'hydrogénation du citral en alcools insaturés géranol + nérol (voir figure 8).

Hydrogénation asymétrique

Les principales applications de la catalyse énantiosélective se rencontrent en pharmacie et en agrochimie [5-6]. Ceci résulte du fait que les deux énantiomères d'un composé actif chiral interagissent différemment avec les organismes vivants. Cependant, des systèmes catalytiques hétérogènes

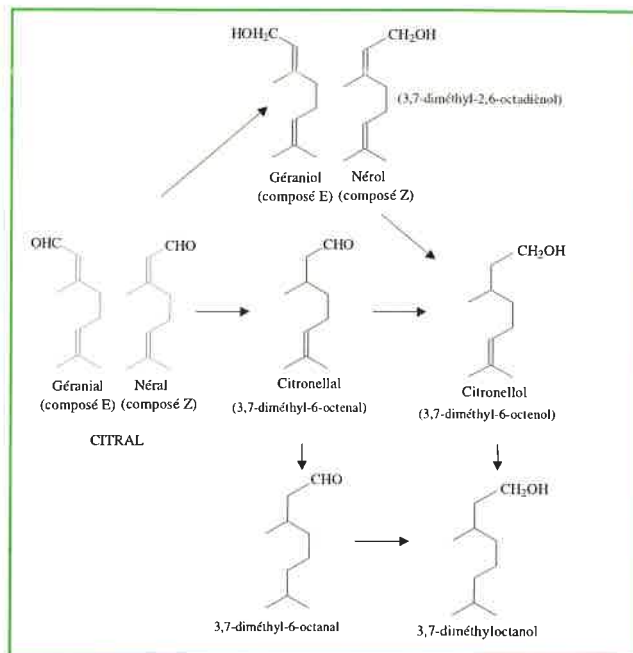
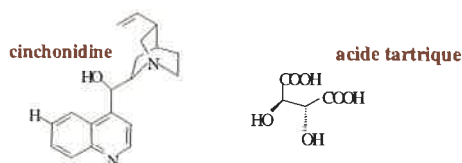


Figure 8 - Hydrogénation du citral.

ont été développés avec succès dans les seuls cas de l'hydrogénation de doubles liaisons C=O fonctionnalisées et de l'époxydation de doubles liaisons C=C fonctionnalisées. Le système catalytique hétérogène énantiosélectif le plus connu est Ni/tartrate/NaBr qui est capable d'hydrogéner les β -cétoesters avec un rendement optique pouvant atteindre 94 %. L'autre système utilisé avec succès est le platine supporté modifié par les alcaloïdes de la famille de la cinchonidine pour l'hydrogénation énantiosélective des α -cétoesters.



Génie de la réaction en hydrogénation

La plupart des réactions d'hydrogénation sont menées en phase liquide dans des réacteurs triphasiques (liquide-gaz-solide). Le réactif et le solvant constituent la phase liquide, l'hydrogène la phase gaz et le catalyseur la phase solide. Les réacteurs sont généralement des autoclaves permettant de travailler à haute pression. Cependant, le temps de contact entre les réactifs et le catalyseur est mal défini, ce qui peut entraîner des hydrogénations successives des différentes liaisons insaturées ou des groupements fonctionnels conduisant à une perte de sélectivité. En revanche, l'utilisation de réacteurs dynamiques triphasiques permet d'ajuster le temps de contact en contrôlant les débits de gaz et de liquide traversant le lit catalytique. De tels réacteurs sont toutefois encore peu employés dans le domaine de la chimie fine.

Catalyse acide sur zéolithes

En synthèse organique, on utilise encore très couramment comme catalyseurs des acides corrosifs tels que l'acide sulfurique ou $AlCl_3$ qui, n'étant pas régénérables, doivent être

neutralisés avec production d'une quantité importante de sel. Une des méthodes les plus efficaces pour limiter cette pollution serait d'utiliser des catalyseurs acides solides ; ceux-ci, facilement séparables du milieu réactionnel et souvent régénérables, peuvent être utilisés en continu. Les propriétés d'acidité et porosité adaptables à la réaction sélective désirée, qui ont fait le succès des zéolithes en raffinage et pétrochimie, en font aussi des catalyseurs de choix en chimie fine. C'est ce que nous montrons ici pour la synthèse de cétones aromatiques, précurseurs importants de parfums musqués, d'absorbants UV, d'anti-inflammatoires tels que le paracétamol, l'ibuprofène ou le naproxène. La synthèse de ces cétones est souvent réalisée en utilisant comme agent acylant des chlorures d'acides et comme catalyseurs des acides de Lewis tels que AlCl_3 (voir exemple figure 9).

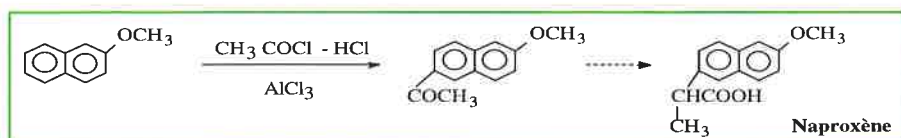


Figure 9.

Les cétones aromatiques formant un complexe 1-1 avec AlCl_3 , une quantité surstœchiométrique de cet acide doit être utilisée, ce qui a pour conséquence la production finale de 4 moles de sel par mole de cétone produite. Le remplacement d' AlCl_3 par un catalyseur acide solide non corrosif régénérable et du chlorure d'acétyle par l'anhydride ou l'acide acétique est donc particulièrement souhaitable. L'intérêt des zéolithes pour la synthèse industrielle sélective de cétones aromatiques a été démontré par Rhône-Poulenc [7]. Deux procédés ont été développés, l'un pour l'acétylation sélective de l'anisole en paraméthoxyacétophénone sur une zéolithe HBEA, l'autre pour celle du vétratole en diméthoxy-3,4 acétophénone sur une zéolithe HFAU.

Acétylation de l'anisole

L'acétylation de l'anisole par l'anhydride acétique a pu être réalisée à 60-90 °C sur une zéolithe HBEA commerciale (rapport Si/Al voisin de 10) (figure 10).

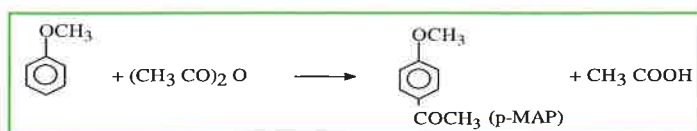


Figure 10.

La formation de p-méthoxyacétophénone (p-MAP) est très sélective, mais le produit lui-même est un inhibiteur de la réaction. La mise en œuvre dans un réacteur continu à lit fixe et à température élevée (90 °C) permet de limiter cet effet inhibiteur [8]. Par ailleurs, un certain nombre de produits

lourds secondaires s'accumulent dans la porosité de la zéolithe, contribuant ainsi à sa désactivation. Pour limiter ces réactions secondaires, et par conséquent la désactivation, il suffit d'opérer avec un mélange riche en anisole. Effectivement, avec un mélange de rapport molaire anisole/anhydride acétique de 5, la désactivation devient très lente [8].

Synthèse de l'acétyl-méthoxynaphtalène

L'acétylation du méthoxy-2-naphtalène (2MN) par l'anhydride acétique sur une zéolithe HBEA conduit sélectivement à l'acétyl-2-méthoxynaphtalène, précurseur du naproxène (figure 11).

Quelle que soit la polarité du solvant, l'acétylation se fait tout d'abord préférentiellement en position 1, la plus activée, avec formation de l'acétyl-1-méthoxy-2-naphtalène (I). Toutefois, à temps de réaction très long, l'isomère désiré (II) et l'acétyl-1-méthoxy-7-naphtalène (III), qui correspondent aussi à des positions d'acétylation activées, apparaissent aux dépens de l'isomère I. La formation de l'isomère II se fait donc essentiellement par un schéma réactionnel impliquant successivement des étapes d'acétylation et d'isomérisation.

Cependant, l'isomérisation de I en II ne se fait pratiquement pas en absence de 2-MN, ce qui suggère un **mécanisme intermoléculaire d'isomérisation** (transacylation) [9] (figure 12).

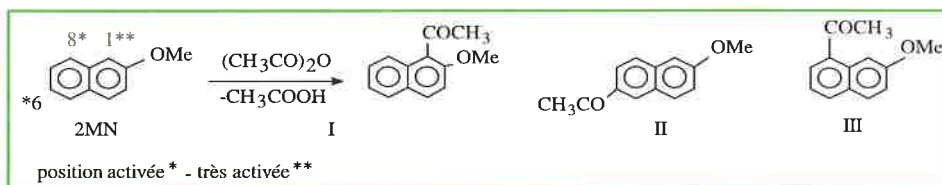


Figure 11.

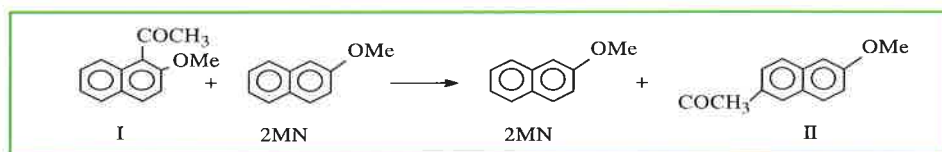


Figure 12.

Utilisations des zéolithes en chimie fine

Les exemples précédents démontrent la possibilité de développement industriel de catalyseurs zéolithiques acides pour des réactions de chimie fine. Ils confirment aussi les problèmes inhérents à ce type de réaction, en particulier la **difficulté de désorption** des pores des **molécules encombrées et polaires** qui sont formées par les réactions de condensation, et la désactivation par dépôts carbonés qui en résulte. Ces problèmes sont moins cruciaux et souvent négligeables dans les réactions de réarrangement et de cyclisation, en phase gaz ou en phase liquide (ex. : réarrangement de Beckmann, isomérisation d'époxydes...), réactions dans lesquelles les catalyseurs zéolithiques pourraient donc jouer un rôle majeur. Dans les réactions de

condensation, l'utilisation de cristaux très petits de zéolithe, la création d'une porosité secondaire importante ou l'utilisation de tamis moléculaires mésoporeux devraient conduire à des catalyseurs de durée de vie suffisante pour des applications en chimie fine.

Références

- [1] *Info Chimie Magazine*, **2000**, 414, p. 55.
 [2] Gagnaire J., Cornet A., Bouchu A., Descotes G., Queneau Y., *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, 172, p. 125.

- [3] Barrault J., Pouilloux Y., *Catal. Today*, **1997**, 37, p. 137.
 [4] Pouilloux Y., Barrault J., *Catal. Today*, **2000**, 22-25, p. 1.
 [5] Blaser H.-U., Studer M., *Appl. Catal. A*, **1999**, 189, p. 191.
 [6] Dodgson I., in *Heterogeneous catalysis and fine chemicals*, Stud. Surf. Sci. Catal., **1993**, 78.
 [7] Spagnol M., Gilbert L., Benazzi E., Marcilly C., Patent PCT Int. Appl. WO9, 635, 655 & 656, **1996**.
 [8] Rohan D., Canaff C., Fromentin E., Guisnet M., *J. Catal.*, **1998**, 177, p. 296.
 [9] Fromentin E., Coustard J.-M., Guisnet M., *J. Catal.*, **2000**, 190, p. 433.



J. Barrault



P. Marécot



D. Duprez



Y. Pouilloux

Joël Barrault¹, Patrice Marécot² et Daniel Duprez³ sont directeurs de recherche CNRS, **Yannick Pouilloux⁴**, maître de conférences et **Michel Guisnet⁵**, professeur, au Laboratoire de catalyse en chimie organique*.



M. Guisnet

* Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO), UMR CNRS 6503, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.
<http://labo.univ-poitiers.fr/umr6503/default.html>

¹ Tél. : 05 49 45 39 99. joel.barrault@univ-poitiers.fr

² Tél. : 05 49 45 36 98. patrice.marecot@univ-poitiers.fr

³ Tél. : 05 49 45 39 98. daniel.duprez@univ-poitiers.fr

⁴ Tél. : 05 49 45 35 40. yannick.pouilloux@esip.univ-poitiers.fr

⁵ Tél. : 05 49 45 39 05. michel.guisnet@univ-poitiers.fr