

RÉACTIFS SUPPORTÉS
EN CHIMIE ORGANIQUE

ISSN : 0151-9093

l'actualité chimique

février 1984

éditée par
la Société Chimique de France et la Société de Chimie Industrielle

Quelles disciplines scientifiques n'évoluent pas ?
Aucune, et la chimie n'échappe pas à la règle.

Chercheurs scientifiques et spécialistes de la documentation en chimie, cette information sélective vous la trouverez, chaque mois, dans les trois éditions du

JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH

- Les synopses pour le signalement.
- Les micro-impressions et microfiches pour la publication, *in extenso*, des mémoires.

SYNOPSIS 1979 Issue 12 (December)

Pour la France et les Pays francophones conditions d'abonnement sur demande auprès de la

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
250, rue Saint Jacques
75005 PARIS (Tél. 325.20.78)

l'actualité chimique

Directeur de la publication

Jacques Metzger

Président de la S.C.F.

Comité de rédaction

Président : **Marcel Bohy**

Marc Chérest

Secrétaire général de la S.C.F.

Francis Fauvarque

Vice-Président de la S.C.F.

Robert Guillet

Délégué général de la S.C.I.

Robert Mas

Administrateur de la S.C.I.

Paul Arnaud

Université Grenoble 1

Roland Audebert

E.S.P.C.I. (Paris)

Robert Azérad

Institut de Biochimie (Orsay)

Roger Ben Aim

Université P. et M. Curie (Paris)

Jean-Pierre Billon

Rhône-Poulenc (Vitry sur Seine)

François Chappuis

Direction des Industries Chimiques (Paris)

Jean-Claude Charbonnier

I.R.S.I.D. (Saint-Germain-en-Laye)

Alain Derome

Union des Industries Chimiques (Paris)

Henri Dupin

C.N.A.M. (Paris)

Gérard Folcher

C.E.N. (Saclay)

Jean Fouché

Rhône-Poulenc (Paris)

Roland Gauguin

Rhône-Poulenc (Paris)

Jean-Paul Guetté

C.N.A.M. (Paris)

André Képès,

Jean-Marie Lobeault

U.T.C. (Compiègne)

Pierre Leprince

I.F.P. (Rueil-Malmaison)

Georges Maire,

Jean Miquey

Chimie et Ecologie (Paris)

Roger Papp

P.C.U.K. (Paris)

Philippe Pichat

A.P.C. (Paris)

André Picot

I.C.S.N. (Gif-sur-Yvette)

Alexandre Revcolevschi

Université Paris-Sud (Orsay)

Georges Soussan

Université Paris-Sud (Orsay)

Jean Ville

S.N.E.A. (Paris)

Roger Viovy

E.N.S. (Saint-Cloud)

Rédacteurs en chef

Lucien Ducret (S.C.F.)

Thérèse Chaudron (S.C.I.)

Rédaction

Secrétaire : **Mme de Stœcklin**

Rédactrice : **Maryse Damiens**

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 325.20.78

Publicité

Chef de publicité : **G. Perreau**

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 325.20.78

Abonnements 1984

(10 numéros)

Membres de la S.C.F. et de la S.C.I.

Les Membres des deux Sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 340 F (T.T.C.) à cette revue.

Non-membres

France 541 F (T.T.C.)

Europe, Afrique du Nord 520 F

Autres pays (envoi par avion) 650 F

Chèques au nom de la S.C.F. C.C.P. Paris 280-28 W

Changement d'adresse

Joindre la somme de 10 F

Prix du numéro 70 F

En vente uniquement aux Sièges de la S.C.F. et de la S.C.I.



Le nouveau LC 5500 Varian, adapté à la CPL sur micro-colonnes, ouvre de nouvelles perspectives.

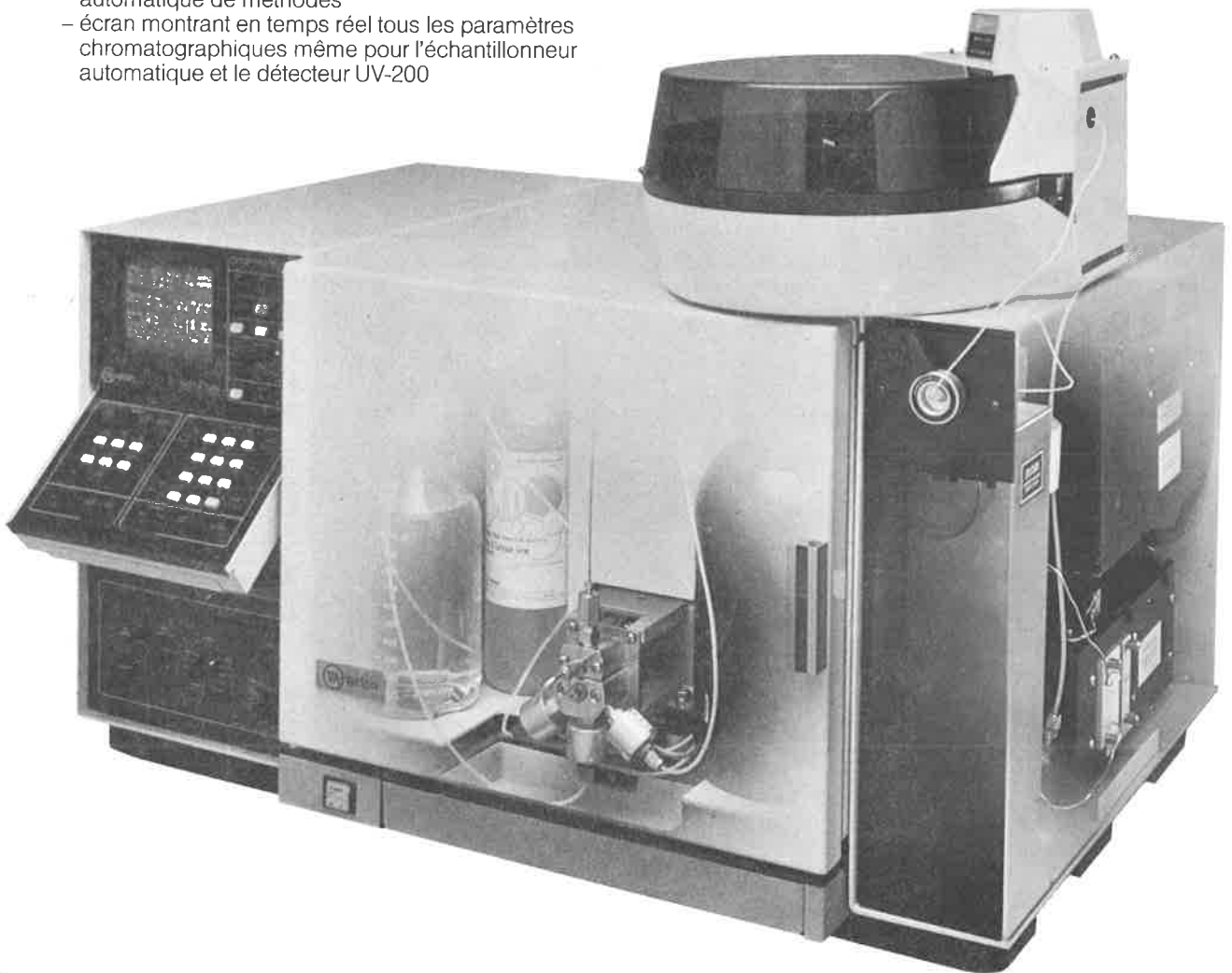
Aujourd'hui le mot magique, c'est la chromatographie sur micro-colonnes. Alors que beaucoup de concurrents hésitent à relever le challenge, le nouveau LC 5500 de Varian est adapté à la CPL sur micro-colonnes et à la CPL conventionnelle:

- excellent contrôle du débit, pour de meilleures analyses quantitatives, de 10 microlitres à 15 millilitres (minute) avec la nouvelle pompe à micro-pas
- nouveau détecteur UV-200 à trace de spectre rapide
- échantillonneur automatique intégré
- système à gradient ternaire, vous permettant de choisir des compositions de solvants à partir de six phases mobiles, pour le développement automatique de méthodes
- écran montrant en temps réel tous les paramètres chromatographiques même pour l'échantillonneur automatique et le détecteur UV-200

- interfaçage avec le nouveau système de traitement des données VISTA 402 pour l'automatisation complète. Le contrôle simultané de quatre CPL, échantillonneurs automatiques et détecteurs est possible. La grande capacité mémoire, permet de mémoriser les données brutes et méthodes d'analyses même pour des séries d'analyses durant un week-end.

N'hésitez pas à nous contacter pour plus d'informations sur nos nouveaux systèmes.

L'automatisme bien pensé de Varian



Faisons le point	7	Les réactifs supportés en chimie organique par Georges Gelbard
Méthodes et techniques	19	La résonance cyclotronique des ions et son application à l'étude des transferts de protons en phase gazeuse par Michel Berthelot et Jean-François Gal
Industrie	25	Comment valoriser résidus et pétroles lourds ? par Marcel Bohy
Enseignement	31	<ul style="list-style-type: none">• Les Olympiades Internationales de Chimie par M^{lle} A. Hebert et M^{lle} C. Dufour• Quelques informations sur les travaux actuels du réseau ReCoDiC par M. Gomel• Dosage par RMN du ¹³C des butylbenzènes isomères préparés par alkylation de Friedel et Crafts par J.-P. Canselier et J.-L. Boyer• Les licences-maîtrises de chimie-physique par R. Lissilour
Bibliographie	43	
Appareils	47	
En résumé	51	Polymères vivants acryliques avec centres actifs protégés par P. Sigwalt
Communiqués	53	
La page du C.N.R.S.	57	Objectif « Chimie fine ». Appel d'offres 1984
Informations	59	<ul style="list-style-type: none">• Le polyéthylène a cinquante ans• M. M. Fayard, Directeur du Département de la chimie• Prix de l'Académie des Sciences (chimistes)
<hr/>		
F.F.C.	67	
Société Chimique de France	67	Division Chimie organique : Journée de Printemps du mercredi 14 mars 1984, à Paris. Division Chimie du solide : <ul style="list-style-type: none">• Réunion R.C.P. « Composés lamellaires » des 15 et 16 mars 1984, au Croisic• Journées des « Matériaux supraconducteurs », 13, 14 et 15 juin 1984, à Rennes• Journées de l'état solide, 26, 27, 28 juin 1984, à Bordeaux• Colloque sur le fluor et les matériaux fluorés (changement de date) 15, 16 et 17 novembre 1984, à Bordeaux Section régionale : Section de Strasbourg.
Société de Chimie Industrielle	73	Groupe d'Ingénierie analytique : Colloque européen sur l'analyse spectrométrique industrielle en ligne, 18-20 juin 1985, à Rouen Livres reçus Sommaire de la revue <i>Analisis</i>

Bulletin d'abonnement

Couv. III Demandes et offres diverses. Table des annonceurs

**École Nationale
Supérieure
du Pétrole
et des Moteurs**

**Institut
Français
du
Pétrole**

**APPEL DE CANDIDATURES
POSTES DE THÈSE E.N.S.P.M.-I.F.P.**

Une centaine de thèses de Doctorat, majoritairement des thèses de Docteur-Ingénieur, se déroulent actuellement sous l'égide de l'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES MOTEURS dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole ou dans des laboratoires extérieurs associés à ses activités de recherche.

Pour l'année universitaire 1984-85, 21 postes sont ouverts à des Ingénieurs français désireux de préparer une thèse de Doctorat de Docteur-Ingénieur dans les domaines scientifiques suivants :

Géologie, Sismique, Mécanique des fluides, Lubrification, Catalyse, Génie chimique, Matériaux, Physico-chimie des surfaces, Combustion.

Les candidats admis en première année de thèse, incluant ou non un D.E.A. pétrolier*, reçoivent une allocation de Recherche, le montant de celle-ci peut atteindre plus de 100 000 F par an en 3^e année d'étude.

Les caractéristiques des postes disponibles seront communiquées aux Directions des Écoles d'Ingénieurs concernées courant janvier. Des informations scientifiques complémentaires peuvent être obtenues auprès du Secrétariat de Monsieur DECROOCQ (I.F.P. 749.02.14 poste 2164). Les dossiers de candidature doivent être demandés au Secrétariat Général de l'E.N.S.P.M. (Monsieur BUGHIN - IFP, 749.02.14 poste 3248), et renvoyés à l'école à partir du 15 février 1984.

École Nationale Supérieure
du Pétrole et des Moteurs
4, av. de Bois Préau
92500 Rueil-Malmaison
Tél. 749.02.14

* Les thèses de nature physico-chimique impliquent la préparation du D.E.A. de Sciences Pétrolières organisé dans le cadre de l'E.N.S.P.M. durant la première année de recherche.



Les réactifs supportés en chimie organique

Georges Gelbard¹

I. Introduction

L'utilisation de polymères fonctionnels en chimie organique a connu un développement très important ces quinze dernières années parce que les polyméristes sont parvenus à une meilleure connaissance de la structure des polymères réticulés et que les chimistes organiciens se sont rendus compte qu'il était possible d'utiliser les groupes fonctionnels présents sur certains polymères pour obtenir des réactions analogues à celles de la chimie en solution.

Puisque toute réaction de chimie organique rassemble un certain nombre de partenaires réactionnels : un réactif, un substrat, un solvant et, éventuellement, un catalyseur, il était intéressant de chercher les avantages résultant de la fixation de l'une de ces entités sur un polymère insoluble.

Ces préoccupations ont motivé la création d'une Recherche Coopérative sur Programme du CNRS et ont fait l'objet d'un Colloque international qui s'est tenu, à Lyon, en juillet 1982.

II. Les différentes familles de polymères fonctionnels

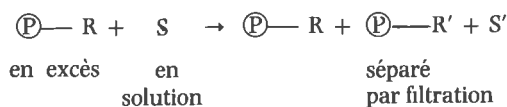
Une fonction chimique \mathcal{F} présente sur un polymère P sera représentée par le symbole (1) :



Selon le type de réaction envisagée, quatre grandes familles de polymères fonctionnels peuvent être distinguées.

II.1. Les réactifs supportés

Une molécule d'un substrat S, qui doit subir une modification fonctionnelle, est mise en présence d'un excès de polymères portant des groupes fonctionnels réactifs R.

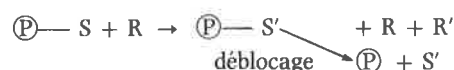


L'excès de réactif et le réactif consommé dans la réaction restent sur le polymère. Ils sont séparés du milieu réactionnel final qui ne contient plus alors que le (ou les) produit(s) de la réaction.

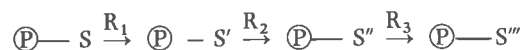
II.2. Les polymères porteurs

La molécule S à transformer est préalablement fixée sur le polymère

au moyen d'une liaison labile, le réactif est en solution.

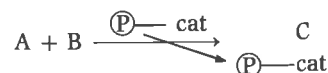


Ce procédé nécessite une étape supplémentaire pour la libération de la molécule finale, mais il est, en revanche, très intéressant dans le cas de modifications successives :



II.3. Les polymères catalyseurs

Certaines espèces définies reconnues pour avoir une activité catalytique, peuvent être fixées sur un polymère en vue d'une réutilisation ou d'un procédé en continu :



c'est le cas des acides et bases de Lewis, des catalyseurs acido-basiques, des complexes des métaux de transition, des enzymes.

¹ Laboratoire des matériaux organiques du CNRS, BP n° 24, 69390 Vernaison.

II.4. Les polymères spécifiques

L'existence d'interactions suffisamment fortes entre un motif polymère et des espèces en solution peut provoquer la formation de complexes



Les principales applications sont : l'activation anionique à l'aide de motifs solvants dipolaires, la fixation (hydrométallurgie) ou la séparation (chromatographie) de cations métalliques et le dédoublement de racémique à l'aide de supports chromatographiques chiraux.

III. Certains avantages

Alors que les chimistes organiciens ont souvent cherché le meilleur solvant de la réaction (celui qui permet de tout dissoudre) il peut apparaître maintenant surprenant de vouloir insolubiliser un partenaire réactionnel. Cela est justifié par les avantages apportés par les différentes techniques mentionnées plus haut.

III.1. Facilité de séparation des espèces en solution et sur le polymère par simple filtration

Selon les réactions indiquées en II.1 et II.2, on peut effectuer des transformations quantitatives avec un excès de réactif, ce qui ne pose aucun problème de séparation : des opérations ultérieures d'extraction ou de chromatographie peuvent ainsi être évitées.

III.2. Avec un polymère réactif fortement fonctionnalisé, on peut atteindre, au sein des billes de polymère, des concentrations supérieures à ce qui est possible en solution. Au contraire, avec un polymère faiblement fonctionnalisé, les espèces sont isolées les unes des autres et peuvent se prêter à des réactions intramoléculaires analogues à celles effectuées dans les conditions de haute dilution, et ce en un milieu réactionnel de volume plus restreint.

III.3. La réaction n'est plus tributaire de la solubilité de l'espèce fixée, le choix du solvant de la réaction ne dépend que des espèces

en solution. De plus, le polymère lui-même peut induire localement des effets stériques ou électroniques liés à sa nature.

III.4. Les polymères réticulés étant insolubles et non volatils, des réactifs toxiques ou malodorants peuvent être utilisés plus facilement après avoir été fixés sur de tels supports.

III.5. Après la réaction, le polymère fonctionnalisé peut être régénéré de façon simple; lorsque la cinétique le permet, la réaction peut se faire par percolation d'une solution d'un réactant sur une colonne remplie de polymère fonctionnel, ce qui permet d'opérer sur un lit fixe de résine avec des cycles successifs de réaction et de régénération.

III.6. Les polymères fonctionnels permettent la séparation aisée et, encore plus, la réutilisation de réactifs coûteux comme, par exemple, des auxiliaires chiraux (réactions I.2.), des complexes de certains métaux de transition ou des systèmes enzymatiques (réactions I.3.).

Dans cette mise au point, non exhaustive, les différentes possibilités, offertes en chimie organique par les polymères fonctionnels, seront illustrées à l'aide d'un certain nombre d'exemples représentatifs.

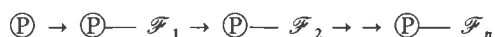
IV. Préparation des polymères fonctionnels

Le polymère choisi pour servir de support doit satisfaire à un certain nombre de conditions :

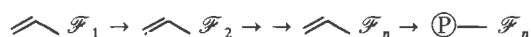
- être insoluble dans le milieu réactionnel, ce qui est réalisé avec les polymères réticulés;
- être inactif vis-à-vis du substrat, du réactif qu'il porte et du produit de la réaction;
- être thermiquement et mécaniquement stable;
- être facile à préparer, soit par modification d'un polymère précurseur, soit par polymérisation d'un monomère fonctionnel;
- permettre une bonne diffusion des produits en son sein grâce à une certaine porosité ou un taux de gonflement élevé dans le solvant de la réaction;
- avoir une teneur acceptable en groupes fonctionnels;
- être facilement régénérable.

Le choix du polymère s'est rapidement porté sur le polystyrène : près de 90 % des exemples d'utilisation de polymères fonctionnels en synthèse organique font appel à lui (2). Le polystyrène est un produit commercialisé sous les formes les plus diverses, en particulier les techniques de polymérisation en suspension, mises au point pour obtenir les résines échangeuses d'ions, permettent d'obtenir les polymères adéquats.

Le groupe fonctionnel \mathcal{F} désiré est obtenu, soit par modification du polymère sous forme de microbilles :



soit, par modification chimique d'un monomère acrylique ou vinylique :



soumis à la polymérisation une fois la fonction \mathcal{F}_n ou \mathcal{F}_{n-1} installée.

La première méthode, plus abordable pour le chimiste organicien, utilise un polymère dont la morphologie est connue; les réactions successives ont lieu préférentiellement dans les zones périphériques des grains de polymère, cela facilite, comme on le verra plus loin, le contact avec le réactif en solution. En revanche, la séquence de modifications peut être incomplète et le polymère final peut présenter des fonctions \mathcal{F}_{n-1} , \mathcal{F}_{n-2} , etc.

La deuxième méthode permet de contrôler la pureté du monomère fonctionnel : la molécule $\text{>C=C}< \mathcal{F}_i$ peut être purifiée à chaque étape de son élaboration. Au contraire, la polymérisation en présence d'un agent réticulant (et éventuellement d'un agent porogène) doit être mise au point à chaque fois. Dans le polymère obtenu, les groupes fonctionnels sont régulièrement distribués dans toute la masse, aussi bien à la surface et dans les zones amorphes que dans les parties cristallines; les fonctions trop profondément « enfouies » sont perdues pour l'utilisation envisagée.

Partant d'une résine polystyrène, les principales modifications chimiques (3) sont rassemblées selon le type de réaction dans les tableaux suivants.

Le polystyrène est chlorométhylé au préalable selon une réaction de type Friedel et Crafts (4) qui, il y a peu de temps encore, faisait appel à un éther chlorométhylé $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ dangereux à manipuler en raison de son activité cancérigène; une fois chlorométhylé, le polymère est soumis à un réactif nucléophile (tableau 1).

Le polystyrène peut également être lithié, puis fonctionnalisé à l'aide de réactifs électrophiles (tableau 2) ou directement fonctionnalisé par des réactifs électrophiles (tableau 3).

Ces polymères fonctionnalisés sont utilisables soit directement, soit après modification dans les différents types de réactions qui vont être examinées.

Tableau 1. Modification du polystyrène chlorométhyle
 $\text{P}-\text{CH}_2\text{Cl}$

	Références
- CH ₂ I	5
- CH ₂ S ⁺ Me ₂ Cl ⁻	5, 15
- CH ₂ N ⁺ R ₃ Cl ⁻	6
- CH ₂ P ⁺ R ₃ Cl ⁻	7
- CH ₂ - NH ₂	8
- CH ₂ NHR, - CH ₂ - NR ₂	9
- CH ₂ OH → - CH ₂ OCOCl	10, 47
- CHO	11
- CH ₂ - Pφ ₂	12
- CH ₂ CN $\begin{cases} \rightarrow -\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{COCl} \\ \rightarrow -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \end{cases}$	13 14
- CH ₂ O - CHO	16
- CH ₂ S - OH	17

Tableau 2. Fonctionnalisation du polystyrène lithié
 $\text{P}-\text{Li}$

	Références
- CH ₂ CH ₂ OH	18
- CO ₂ H	18
- SH	18
- SCH ₃	18
- B(OH) ₂	18
- CONHφ	18
- Pφ ₂	18
- CH ₂ CH ₂ Br	18
$\begin{array}{c} \phi \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \phi \end{array}$	18
$\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{H} \\ & \\ -\text{Sn}-\text{Bu} & -\text{Sn}-\text{Bu} \\ & \\ \text{Cl} & \text{H} \end{array}$	19

Tableau 3. Fonctionnalisation du polystyrène par d'autres voies

	Références
$\text{P}-\text{COCH}_3 \rightarrow \text{P}-\text{COCH}_2\text{Br}$	10b, 20
$\text{P}-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{P}-\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{P}-\text{SO}_2\text{N}_3$	6
$\text{P}-\text{NO}_2 \rightarrow \text{P}-\text{NH}_2$	22

V. Les polymères réactifs

Ils sont utilisés selon les critères définis au paragraphe II.1. : le substrat en solution diffuse à l'intérieur des grains de polymère; ce qui est cherché dans ce type de réaction, c'est la facilité de séparation du produit transformé en présence d'un excès de réactif.

Pour peu que la réaction soit suffisamment rapide, il est possible d'utiliser un système par percolation continue de la solution dans une colonne remplie du polymère réactif, et même procéder à des réactions successives par passage au travers d'une série de colonnes contenant chacune un réactif différent. C'est l'idée sur laquelle reposent beaucoup de travaux sur les réactifs supportés, mais peu d'exemples concrets ont été présentés à ce jour (69) (70).

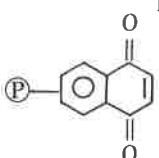
Les différentes réactions présentées dans ce chapitre sont, à quelques exceptions près, la transposition sur polymère de réactions généralement bien connues en solution.

V.1. Oxydations

Le tableau 4 indique les principaux réactifs d'oxydation d'alcools en aldéhydes ou cétones, de phénols en quinones, de sulfures en disulfure ou sulfoxydes; certains de ces polymères sont désormais commerciaux.

La plupart sont en principe régénérables.

Tableau 4. Polymères oxydants

	Références
$\text{P}-\text{NH}_2 \rightarrow \text{P}-\text{N}=\text{C}=\text{NiPr}$	8
$\text{P}-\text{SCH}_3 \rightarrow \text{P}-\text{S}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{array} \text{Cl}^-$	23
$\left\{ \begin{array}{c} \text{NCO}(\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{Cl} \end{array} \right\}$	24
$\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}, \text{CrO}_3$	25
$\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{HClCrO}_3^-, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	26, 27
$\text{P}-\text{CH}_2\text{N}^+\text{Me}_3 \text{A}^-$ $\text{A}^- = \text{HCrO}_4^-, \text{ClCrO}_3^-, \text{ClCr}_2\text{O}_6^-, \text{CF}_3\text{CO}_2\text{CrO}_3^-$	28 29
IO_4^-	30
MnO_4^-	31
	32

V.2. Réductions

Beaucoup des réducteurs présentés dans le tableau 5 sont des dérivés du borane et des borohydrures dont l'efficacité et la sélectivité ont été prouvées en solution. Les réducteurs chimiques sont régénérables à l'aide d'un autre réducteur auxiliaire.

Tableau 5. Polymères réducteurs

	Références
$\text{P} - \text{C}_6\text{H}_4\text{N} - \text{BH}_3$	33
$\text{P} - \text{P}\phi_2 - \text{Cu} - \text{H} - \text{B}(\text{H})_3$	34
$\text{P} - \text{N}^+ \text{BH}_4^-$ ou CNBH_3^-	35, 36
$\text{P} - \text{CH}_2\text{SCH}_3, \text{BH}_3$	37
$\text{P} - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONH}_2$	38
$\text{P} - \text{SO}_2\text{NH} - \text{NH}_2$	39
$\text{P} - \text{NHCO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{SH}$	40
$\text{P} - \text{N}^+ \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$	31

V.3. Halogénéation

Ces réactifs sont obtenus par fixation de l'halogène, le brome en général, sur des fonctions amine tertiaire, pyridine, phosphine; les réactions sont très faciles et les réactifs aisément recyclables (tableau 6).

Tableau 6. Polymères halogénants

	Références
$\text{P} - \text{P}\phi_2\text{Cl}_2$	41, 42
$\text{P} - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+\text{H} \text{Br}_3^-$	43, 44
$\text{P} - \text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}_3^-$	45
$\text{P} - \text{CH}_2\text{NR}_2, \text{PCl}_5$	46
$\text{P} - \text{CH}_2\text{NR}_2, \text{PBr}_3$	46

V.4. Acylation

Avec les réactifs d'acylation (tableau 7), on voit apparaître des familles chimiques un peu différentes de celles habituellement utilisées en solution. Certains de ces réactifs sont inspirés de ceux utilisés en synthèse peptidique et permettent, en général, des acylations en milieu aqueux tamponné.

Tableau 7. Formation d'esters ou d'amides à l'aide de polymères acylants

	Usage	Références
$\text{P} - \text{CH}_2\text{OCOCOR}$	esters	47
$\text{P} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCOR}$ CO_2H	esters amides	48
$\text{P} - \text{PO}_2\text{OCOCH}_3$	amides en solution aqueuse	49
$\left[\text{CO}(\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \text{N}(\text{COCF}_3) - (\text{CH}_2)_6 - \text{N}(\text{COCF}_3) \right]$	amides	50*
$\text{P} - \text{CONH} - (\text{CH}_2)_3\text{SCOCH}_3$	amides en solution aqueuse	51
$\text{P} - \text{NHCO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{SAC}$	amides	40
$\text{P} - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{C}_5\text{H}_3\text{N} - \text{Cl}$	acide + alcool, acide + amide	52
$\text{P} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3\text{N} - \text{OAc}$	amides	53
$\text{P} - \text{CH}(\text{O}) - \text{CH}(\text{N} - \text{COR}) - \text{O} - \text{C}(=\text{O})$	N-acylation des aminoalcools	54

V.5. Substitutions nucléophiles

Les résines échangeuses d'anions du type « basiques fortes » peuvent être utilisées dans des réactions de substitutions une fois chargées en un anion ayant un caractère nucléophile. Pour des raisons de stabilité chimique de la fonction ammonium protonée de l'anion soit inférieur à 14; cette limite, présentée par les résines (tableau 8), n'existe pas lorsque des substitutions analogues sont effectuées dans les conditions de la catalyse par transfert de phase (62); au contraire, l'échange d'ion suivi d'un séchage de la résine permet de travailler en milieu organique avec des anions très fortement hydrophiles comme F^- ou NO_2^- qui sont difficilement extractibles en catalyse par transfert de phase classique (55) (56).

V.6. Réactions diverses

Parmi les réactions présentées dans le tableau 9, celles du type Wittig permettent d'obtenir des pourcentages élevés en isomère Z par rapport au même réactif utilisé en solution, et ce grâce à l'élimination du sel qui apparaît lors de la préparation de l'ylure. L'oxyde de phosphine (régénérable par le chlorosilane) reste sur la résine. Le réactif à base de sélénium est un exemple d'utilisation plus sûre d'un composé connu pour sa toxicité.

Tableau 8. Substitutions nucléophiles à l'aide de polymères échangeurs d'ions

$$\text{P-Q}^+ \text{Nu}^- \xrightarrow{\text{R-X}} \text{P-Q}^+ \text{X}^- + \text{R-Nu}$$

Nu ⁻	Références
NO_2^-	55
ClO^- , β -dicétonate	55
F^-	56
CN^- , SCN^-	57
RCO_2^- , $RCOS^-$	58
OCN^- , SCN^-	59
ϕSO_2^-	60
$NaCO_3^-$	61

Tableau 9. Réactifs divers

	Usage	Références
$\text{P}-P\phi_2 \rightarrow \text{P}-P\phi_2-C \begin{matrix} \diagup R_1 \\ \diagdown R_2 \end{matrix}$	réaction de Wittig	63
$\text{P}-N^+Me_3 \quad (RO)_2P\phi CHX$	réaction de Wittig	64
$\text{P}-\phi SeCl$	oxydation de cétones	65
	désulfuration de disulfures	66
$\text{P}-P\phi_2, Br_2$	déshydratation d'urée et d'amide	67
$-(CF_2)_n - CF - OC_2F_4 - SO_3 - SiMe_3$ <div style="margin-left: 40px;"> $$ CF_2 $$ </div>	silylation	68

VI. Les polymères porteurs

Avec cette famille de réactifs, on aborde la partie la plus originale et la plus fructueuse de l'application des polymères à la synthèse organique. Le schéma de principe du paragraphe II.2. rappelle que la molécule à modifier est fixée sur un polymère le temps d'une réaction, ou subit plusieurs modifications avant le « décrochage » final (69), ce qui est le cas dans la synthèse d'oligomères d'intérêt biologique comme les polypeptides.

Il faut rappeler que c'est par la synthèse peptidique au moyen d'un support polystyrénique que les polymères, ont fait leur entrée grâce à B. Merrifield, dans l'arsenal du chimiste organicien (70).

VI.1. Synthèse d'oligomères

Le principe de la synthèse peptidique consiste à fixer sur un polymère et par sa fonction carboxylique un acide aminé N-

protégé; une séquence répétitive (tableau 10) de réactions de couplage avec un autre acide aminé et de N-déprotection permet de construire pas à pas la chaîne peptidique qui est décrochée du support par une hydrolyse finale.

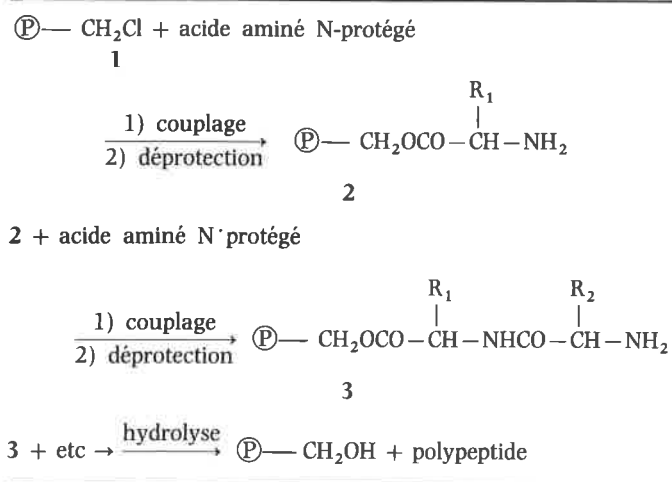
Beaucoup de progrès ont été faits depuis les travaux de pionnier de B. Merrifield, en particulier de nouveaux réactifs de couplage, de nouveaux polymères acryliques plus hydrophiles que le polystyrène ont été utilisés avec succès (71).

Une méthodologie analogue est appliquée à la synthèse d'oligosaccharides (72) et d'oligonucléotides (73).

VI.2. Groupes protecteurs

La monofonctionnalisation de molécules bifonctionnelles peut être réalisée à l'aide de polymères porteurs de groupes protecteurs;

Tableau 10. Principe de la synthèse peptidique

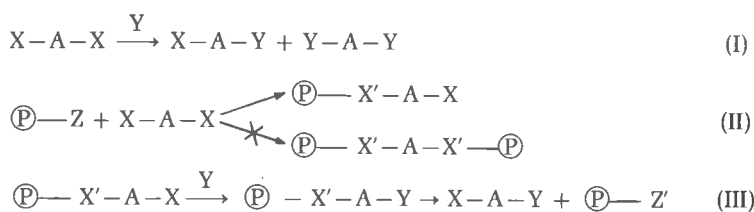


En effet, sans précautions particulières, une molécule de forme X - A - X donnera un mélange de produits mono et difonctionnalisés (réaction I), par fixation sur un polymère adéquat la molécule peut être bloquée par une seule de ses fonctions (réaction II.).

De tels polymères doivent être faiblement chargés en groupes Z mais suffisamment réticulés pour que la mobilité des groupes Z soit réduite; moyennant quoi, on obtient, au sein du polymère, une bonne séparation des sites Z qui permet d'éviter à la molécule A de se fixer par ses deux extrémités. La modification de la fonction X restée libre peut alors avoir lieu et la molécule modifiée X - A - Y est décrochée par une réaction douce (une hydrolyse en général, réaction III).

Les exemples donnés concernent la chimie des diols, des dialdéhydes et des diacides; des exemples analogues existent pour les diamines (79) et les dithiols (80).

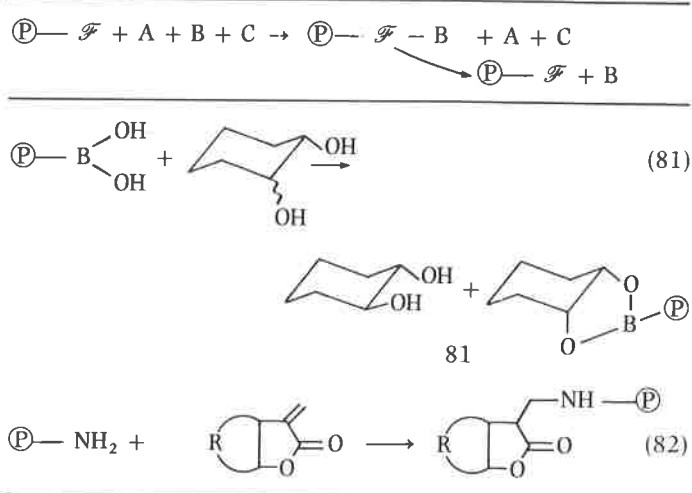
Tableau 11. Monoprotection de composés difonctionnels



Polymère	Application	Référence
$\textcircled{P}-\text{CH}_2\text{COCl} \rightarrow \textcircled{P}-\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	monotrylation	75
$\textcircled{P}-\overset{\varphi}{\underset{\varphi}{\text{C}}} + \text{Cl} \rightarrow \textcircled{P}-\overset{\varphi}{\underset{\varphi}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}-\text{OH}$	monoesterification	76
$\textcircled{P}-\text{CH}_2-\text{OCH}-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{OH}$ \downarrow $\textcircled{P}-\text{CH}_2\text{OCH}-\text{CHO}$ $\quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown$ $\quad \quad \quad \text{CH}_2\text{O} \quad \text{CH}\varphi\text{CHO}$	oxime, Wittig, chalcone	77
$\textcircled{P}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \textcircled{P}-\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{COCl}$	cétoester, hydroxyester	78

Dans le même ordre d'idées, la purification d'un mélange de produits est réalisable par fixation sélective d'un des constituants sur un polymère fonctionnel: une résine à fonction acide boronique fixera sélectivement les diols *cis*, les autres isomères restant en solution (tableau 12). Appliqué à la chimie des sucres (81 b), ce blocage temporaire sur deux fonctions *ol-cis* permet des modifications sur les autres fonctions de la molécule. Avec une résine à fonction amine primaire, il est possible d'éliminer de certains extraits naturels les constituants allergogènes ayant une structure-méthylène butyrolactone (82).

Tableau 12. Purification d'un mélange par réaction spécifique réversible



VI.3. Polymères chiraux

La synthèse asymétrique fait appel à un motif chiral soit présent dans le réactif, soit lié de façon temporaire au substrat prochiral (83). Les inducteurs, qu'ils soient des dérivés de substances

Tableau 13. Induction asymétrique à l'aide de polymères chiraux

Polymère	Application	Référence
$\text{P} - \text{CH}_2\text{OCH}_2 - \overset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}^*} - \text{NH}_2$	alkylation de cétone	86
$\text{P} - \varphi - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}^*} - \text{NH}_2$	alkylation de cétone	87
$\text{P} - \text{COOCH}_2 - \text{N}^* \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{R}$	catalyse basique	88
$\text{P} - \overset{\text{COOCH}_3}{\underset{ }{\text{C}}^*} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}^*} - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{R} \end{array}$	catalyse basique	89
$\left[\overset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}^*} - \text{CH}_2 - \text{NH} \right]_n$	catalyse basique	90
$\left[\overset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}^*} - \text{CH}_2 - \underset{\text{BH}_3}{\text{NH}} \right]_n$	réduction	91
$\text{P} - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$	alkylation selon Meyers	92
$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}}{\underset{ }{\text{C}}^*} \right]_n$ $\text{R} - \text{N} - \text{COCF}_3$	acylation	93

naturelles ou qu'ils résultent d'une opération de dédoublement, sont, en général, coûteux et leur récupération après réaction correspond à un besoin économique; de plus, il se pose parfois le problème d'une pollution du produit par des traces de l'inducteur chiral qui conduit à des erreurs dans la détermination de l'excès énantiomérique lorsque celui-ci est déterminé par la seule mesure d'un pouvoir rotatoire (84).

De telles préoccupations ont naturellement conduit à utiliser des polymères chiraux pour la synthèse asymétrique. Les polymères naturels (polypeptides et polysaccharides) se sont révélés assez décevants quant aux inductions asymétriques observées (85); on leur préfère des polymères vinyliques ou acryliques porteurs de

molécules chirales généralement azotées : amines et aminoalcools; les aminoalcools chiraux sont toujours les alcaloïdes de l'ephedra et du quinquina, ou sont obtenus par réduction des acides aminés L.

Les polymères chiraux sont utilisés dans trois types de réactions (tableau 13) :

- catalyse basique (réaction de type Michael),
- réduction par les hydrures métalliques,
- alkylation des cétones.

Les excès énantiomériques obtenus sont très comparables à ceux observés en solution.

VII. Polymères catalyseurs

La fixation d'espèces catalytiques sur des polymères insolubles est une extension de la catalyse homogène aux techniques de la catalyse hétérogène.

L'« hétérogénéisation » d'un catalyseur homogène (espèce chimique bien définie) répond au souci de séparer facilement le catalyseur en fin de réaction ou de permettre la mise au point de procédés en continu.

Les phénomènes de diffusion au sein du polymère qui peuvent ralentir le processus catalytique sont parfois largement contrebalancés par une plus grande vitesse de réaction résultant d'une forte concentration de sites actifs dans le polymère.

En principe, toute espèce chimique, « du proton à la protéine » (94), reconnue pour avoir une quelconque activité catalytique en

solution peut être fixée sur polymère par une liaison ionique, covalente ou par coordination.

Les polymères catalyseurs constituent un sujet si vaste qu'il n'est pas question de l'aborder entièrement dans les limites de cette mise au point; des revues particulières existent sur ce sujet et seront indiquées à la fin de cet article. Les exemples connus sont loin d'avoir épuisé toutes les possibilités et beaucoup de sujets d'inspiration peuvent être trouvés dans le domaine de la chimie biomimétique (95).

VII.1. Catalyse acide-base

Les résines échangeuses d'ions sous leur forme acide ou basique



constituent d'excellents catalyseurs pour toute une série de réactions comme l'hydrolyse, l'estérification, la cétylation, la condensation, la cyclisation, la déshydratation, la réaction de Prins (96).

Les acides de Lewis et les superacides sur polymère sont particulièrement recherchés dans les applications industrielles lorsqu'ils permettent de résoudre les problèmes de corrosion rencontrés avec des acides libres (tableau 14).

Tableau 14. Acides de Lewis et superacides sur polymères

	Références
P , AlCl_3	97
$\text{P} - \text{SO}_3\text{H}$, AlCl_3	98
$\text{P} - \text{SO}_3\text{H}$, BF_3	99
$\text{>CF} \left[\text{OCH}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\text{CF}} - \text{OCF}_2 \right]_n \text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$	100

Les exemples donnés ici s'appliquent à des réactions d'acétalisation, d'etherification et à l'alkylation et au réarrangement des hydrocarbures.

VII.2. Catalyse triphase et catalyse par cosolvant

Dans la catalyse par transfert de phase (62), l'activation d'un anion résulte de son transfert d'une phase aqueuse à une phase organique et, ce, sous la forme d'une paire d'ions avec un cation ammonium ou phosphonium quaternaire lipophile; un tel transfert est également possible avec un éther couronne complexant le cation.

La fixation sur polymère, généralement une résine polystyrène, de ces motifs catalytiques a fait, et continue de faire, l'objet de nombreuses études (10, 102), pratiquement toujours orientées vers les réactions $\text{S}_{\text{N}}2$ simples: échange d'halogènes, cyanuration, étherification, estérification. L'activité catalytique de ces polymères n'est pas aussi élevée



que celle observée avec les motifs solubles: il faut en effet que le polymère soit à la fois compatible avec la solution aqueuse (qui contient l'anion) et avec la solution organique (qui contient l'électrophile) de façon à assurer, au voisinage du site catalytique, une concentration comparable des deux entités réagissantes. L'efficacité de ces polymères catalyseurs est souvent améliorée en allongeant le « bras » R qui relie le motif à la chaîne principale du polymère.

Les solvants polaires aprotiques, connus pour leur efficacité dans les réactions anioniques, ont l'inconvénient de compliquer la séparation des produits de la réaction; ils sont rarement récupérables, toujours coûteux et parfois toxiques. Leur utilisation à l'état de cosolvant sous forme d'entité fixée sur un polymère permet de résoudre ces problèmes et ce sans diminuer notablement leur efficacité (tableau 15).

C'est ce qui a été réalisé avec les motifs du HMPT, de la pyrrolidone et du DMF; les travaux sont encore peu nombreux dans ce domaine

Tableau 15. Polymères cosolvants

	Références
$\text{P} - \text{CH}_2\text{N} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{P}}} \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	103, 105
$\text{P} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	104, 105
$\text{P} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	103, 104, 105
$\text{P} - \text{CH}_2 - \text{CON} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	106
$\text{P} - \text{CH}_2 - \text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{OCH}_3$	107

et ces polymères n'ont été utilisés que pour des réactions de O ou de C-alkylation.

Il n'y a pas encore d'exemples de polymères avec d'autres motifs (DMSO, urées), mais cela ne saurait durer.

VII.3. Catalyse par les complexes des métaux de transition

La fixation de ce type de catalyseurs homogènes sur des polymères répond au besoin de recycler un catalyseur à base de métaux précieux; simple curiosité au départ, ce type de catalyse présente un grand intérêt pour les procédés du type Fisher-Tropsch et, plus généralement, dans la chimie de l'oxyde de carbone et ce en vue d'accéder à des carburants ou à des matières premières pour l'industrie chimique moins dépendantes du pétrole.

Les avantages et les inconvénients de ce type de catalyse sont présentés dans le tableau 16.

Tableau 16. Catalyseurs homogènes supportés: avantages et inconvénients

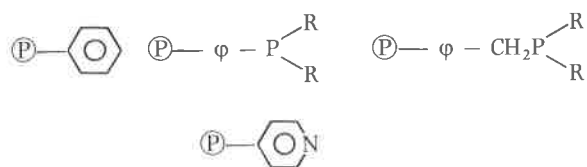
	Homogène	Hétérogène	Homogène supporté
Stabilité thermique et mécanique		+	-
Procédé en continu	-	+	+
Espèce active bien définie et stabilisée	+	-	+
Conditions opératoires modérées	+	-	+
Sélectivité et réactivité modulable	+	+	+

De l'examen des mises au point particulières qui ont été publiées sur ce sujet (108, 109), il apparaît qu'un nombre limité de types de polymères sont utilisés pour fixer un complexe de coordination de formule générale ML_nX , L étant un ligand neutre et X un anion éventuel.

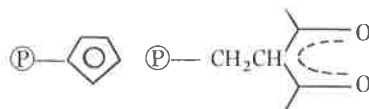
Le complexe peut être fixé sur le polymère:

- par le ligand neutre L qui peut être un noyau aromatique — le

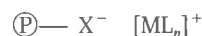
polystyrène jouant ce rôle —, une phénylphosphine ou une benzylphosphine, un noyau pyridine;



• par un ligand du type LX comme le cyclopentadiène ou un β-dicétonate;



• par l'anion X dans le cas de complexes cationiques :



VIII. Polymères spécifiques

VIII.1. Fixation de cations

Le schéma de principe du paragraphe II.4., est applicable à l'absorption sélective de cations métalliques à partir d'une solution aqueuse. Ce domaine concerne la chimie analytique, l'hydrometallurgie et le traitement d'effluents industriels.

Les nombreux polymères décrits pour ces usages contiennent tous des ligands complexants dont les propriétés sont bien établies en solution; pourtant des sélectivités plus élevées pourraient être atteintes avec des polymères sur lesquels seraient greffés certains réactifs utilisés en chimie analytique (110).

VIII.2. Dédoublément de racémiques

L'accès aux molécules synthétiques optiquement actives présentant un intérêt biologique ou pharmacologique est réalisable soit par synthèse asymétrique (83), soit par dédoublément d'un racémique (dédoublément suivi de la racémisation de l'énantiomère inutilisé).

Des polymères chiraux ont été utilisés avec succès pour le

dédoublément de racémiques par diverses techniques chromatographiques, le polymère étant la phase stationnaire chirale (111):



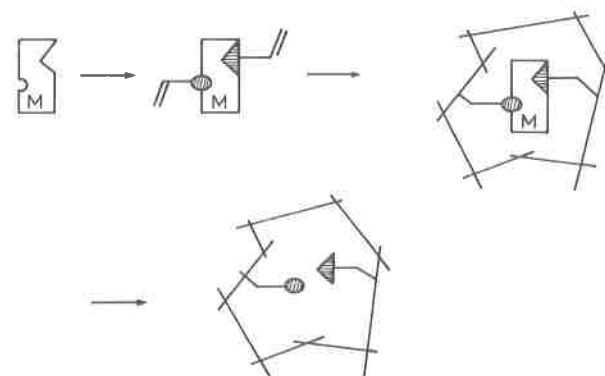
Cette méthode est hautement intéressante à l'échelle préparative si elle permet d'éviter les dédoubléments par cristallisation fractionnée de sels diastéréoisomères (118). Les polymères qui se sont révélés les plus efficaces portent le motif chiral sur une chaîne latérale et sont obtenus (tableau 17), soit par greffage d'un acide aminé ou d'un ester couronne sur polystyrène chlorométhylé, soit par polycondensation d'un acrylate ou d'un acrylamide.

Bien que les applications des supports minéraux ne rentrent pas dans le cadre de cet article, il faut signaler les performances remarquables réalisées par des silices greffées avec le dérivé N-nitrobenzoyle d'un acide aminé (117).

Plus originale est l'utilisation de polymères dépourvus de greffons chiraux mais présentant des cavités chirales et qui peuvent être considérés comme des modèles du site actif des enzymes: le procédé consiste à fixer sur un substrat chiral M deux monomères fonctionnels labiles,

Tableau 17. Polymères chiraux pour le dédoublément de racémiques

	Références
	112
	113
	114
	115
	116



à le copolymériser avec du styrène et du divinylbenzène puis à libérer le substrat M; le polymère rigide obtenu conserve l'empreinte chirale de la matrice M: la chiralité est due aux conformations rigides chirales des chaînes du polymère autour de la cavité et qui assurent aux groupes fonctionnels introduits des orientations bien définies.

Un tel polymère est capable de fixer à nouveau le substrat M mais l'antipode qui a servi de matrice sera fixé de façon préférentielle (119).

Ces polymères permettent des dédoubléments très efficaces mais cette technique est limitée par la nécessité de préparer chaque fois un polymère différent adapté à chaque substrat à dédoubler.

Dans le même ordre d'idée, un polyméthacrylate de triphénylméthyle isotactique obtenu par polymérisation anionique en présence du complexe butyllithium-(-)-spartéine s'est révélé capable de dédoubler certains composés (120); la seule chiralité présente est due à l'hélicité des chaînes.

IX. Conclusions

Les principales applications des polymères fonctionnels en chimie organique ont été passées en revue dans cet article qui ne se voulait pas exhaustif.

Pour chaque type de réaction, les exemples les plus significatifs ont été présentés de façon à illustrer la démarche suivie dans ce genre d'études.

Les problèmes rencontrés sont nombreux et le premier est celui du choix judicieux de la réaction à effectuer sur polymère; bien qu'en principe il soit toujours possible de réaliser sur support une réaction connue en solution, encore faut-il démontrer le bénéfice tiré de cette technique.

L'avantage apparaît nettement avec les réactions qui sont très difficiles à maîtriser en solution et pour lesquelles l'insolubilisation apporte une réponse très satisfaisante ce qui est le cas des polymères porteurs.

Le deuxième problème rencontré est commun à presque tous les réactifs sur polymère, c'est celui d'une vitesse de réaction plus lente qu'en solution. Ici les phénomènes de diffusion et d'accessibilité des sites interviennent de façon limitante.

Le polystyrène réticulé, qui est le polymère insoluble utilisé dans la plupart des cas, présente au niveau microscopique différentes morphologies selon son mode de préparation (tableau 18).

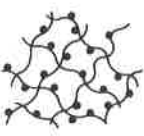

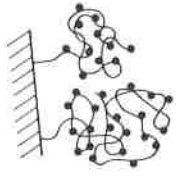
Les résines macroporeuses contiennent un fort pourcentage d'agent et se présentent sous la forme d'un réseau lâche; elles gonflent très fortement dans les hydrocarbures. Les groupes fonctionnels fixés sur de tels polymères sont tous accessibles au réactif en solution, mais la diffusion est ralentie par la nature gel du polymère que l'on peut assimiler à un milieu liquide très visqueux.

Les résines macroporeuses contiennent un fort pourcentage d'agent réticulant mais sont polymérisées en présence de molécules encombrées, dites porogènes; le polymère présente alors une structure compacte mais avec des pores de grand diamètre. La diffusion du soluté est satisfaisante mais comme les groupes fonctionnels sont plaqués contre les parois des cavités, l'accessibilité n'a lieu que par un seul côté.

Bibliographie

- (1) Le polymère, en général du polystyrène réticulé, se présente le plus souvent sous la forme de microbilles; le symbole utilisé rappelle que la fonction est liée de façon covalente au noyau aromatique de la chaîne du polymère P ayant l'aspect de particules sphériques.
- (2) A. Akelah, D. C. Sherrington, *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 557.
- (3) a) N. K. Mathur, C. K. Narang, R. E. Williams, « *Polymers as Aids in Organic Chemistry* », Academic Press, New York, 1980, p. 20.
- b) P. Hodge, D. C. Sherrington, « *Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis* », J. Wiley, New York, 1980, p. 44.
- c) J. M. Frechet, M. J. Farall, « *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers* », S. S. Labana Edit., Academic Press, New York, 1977, p. 57.
- d) M. J. Farrall, J. M. Frechet, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 3877.
- (4) a) G. Olah, *Synthesis*, 1977, p. 560.
- b) L. Galeazzi, Brevet allemand 2.455.946 (1975); *Chem. Abstr.*, 1975, **83**, 148292.
- (5) R. V. Snyder, R. J. Angelici, R. B. Merk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2660.
- (6) F. Helfferich, « *Ion Exchange* », McGraw Hill, New York, 1962.
- (7) a) J. M. Frechet, C. Schuerch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 422.

Tableau 18. Les différentes structures d'un polymère réticulé

		
Résine de type gel	Résine macroporeuse	Résine macroporeuse greffée
diffusion - accessibilité +	diffusion + accessibilité -	diffusion + accessibilité +

La solution idéale consiste à greffer sur un polymère macroporeux de courtes chaînes d'un oligomère porteur de groupes fonctionnels. Ces polymères sont étudiés dans certains laboratoires.

L'autre phénomène lié à la diffusion est celui de la compatibilité polaire entre la chaîne du polymère et la solution utilisée dans la réaction. Avec les résines styréniques, les solvants idéaux sont les hydrocarbures aromatiques, ce qui est assez restrictif.

Une approche de ce problème consiste à augmenter le caractère polaire du polystyrène en lui incorporant par exemple des fonctions oxygénées (ester, cétone) au moyen de comonomères adéquats introduits au cours de la polymérisation.

En tant que nouvel outil à la disposition des chimistes organiciens, le domaine des réactifs supportés est appelé à se développer dans ce secteur de la chimie fine qui concerne les molécules à haute valeur ajoutée et la deuxième Conférence internationale sur les réactifs supportés sur polymère, qui aura lieu en juillet 1984 à l'Université de Lancaster, sera l'occasion de faire le point.

- b) S. L. Regen, *Angew Chem. Int. Ed.*, 1979, **18**, 421.
- (8) N. M. Weinschenker, C. M. Shen, *Tetrahedron Lett.*, 1972, p. 3281, 3285.
- (9) J. P. Collmann, C. A. Read, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 2048.
- (10) a) M. B. Shambhu, G. A. Digenis, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1974, p. 619.
- b) R. L. Letsinger, I. Kalus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3884.
- c) A. M. Felix, R. B. Merrifield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1385.
- (11) J. M. Frechet, G. Pelle, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1975, p. 225.
- (12) a) R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3062.
- b) Y. Chauvin, D. Commereuc, F. Dawans, *Progress in Polymer Science*, 1977, **5**, 114.
- (13) a) J. T. Ayres, C. K. Mann, *Polym. Lett.*, 1965, **3**, 505.
- b) T. Kusama, H. Hayatsu, *Chem. Pharm. Bull.*, 1970, **18**, 319.
- (14) J. M. Frechet, M. J. Farrall, C. Benzera, A. Cheminat, *ACS Polymer Preprints*, 1980, **21** (2), 101.
- (15) H. Kawabe, H. Yanagita, *Kogyo Kagaku Z.*, 1958, **61**, 137.
- (16) H. W. Gibson, *Macromolecules*, 1975, **8**, 89.
- (17) E. Flanagan, G. R. Marshall, *Tetrahedron Lett.*, 1970, p. 2403.

- (18) M. J. Farrall, J. M. Frechet, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 3877.
- (19) N. M. Weinschenker, G. A. Crosby, J. Wong, *J. Org. Chem.*, 1975, **40**, 1966.
- (20) a) G. M. Blackburn, M. J. Brown, M. P. Harris, *J. Chem. Soc.*, 1969 C, p. 676.
b) F. Weygand, *Prept. Proc., Europ. Pept. Symp.* 9th 1968, North Holland, Amsterdam.
- (21) W. R. Roush, D. Feitler, J. Rebeck, *Tetrahedron Lett.*, 1974, p. 1391.
- (22) L. M. Dowling, G. R. Stark, *Biochemistry*, 1969, **8**, 4728.
- (23) G. A. Crosby, N. M. Weinschenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 2232.
- (24) H. Schuttenberg, G. Klump, R. C. Schultz, *J. Macromol. Sci.*, 1973, **A7**, 1085.
- (25) a) T. Brunelet, G. Gelbard, A. Guyot, *Polymer Bull.*, 1981, **5**, 145.
b) T. Brunelet, G. Gelbard, *Nouv. J. Chimie*, 1983, **7**, 483.
- (26) J. M. Frechet, J. Warock, M. J. Farrall, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 2618.
- (27) J. M. Frechet, P. Darling, M. J. Farrall, *ACS Polymer Preprints*, 1980, **21**, 272.
- (28) G. Cainelli, G. Cardillo, S. Sandri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 6737.
- (29) T. Brunelet, C. Jouitteau, G. Gelbard (à paraître).
- (30) a) J. Gibietis, A. Zicmanis, B. Spince, A. Berzina, *Latvij. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.*, 1983, **4**, 111.
b) C. R. Harrison, P. Hodge, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1982, p. 509.
- (31) G. Gelbard, travaux inédits.
- (32) G. Manecke, *Pure Appl. Chem.*, 1974, **38**, 81.
- (33) a) M. L. Hallensleben, *J. Pol. Sci. Symp.*, 1974, **47**, 1.
b) F. M. Menger, H. Shinozaki, H. C. Lee, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 2724.
- (34) T. N. Sorrell, P. S. Pearlman, *J. Org. Chem.*, 1980, **45**, 3449.
- (35) R. D. Hutchins, N. R. Natale, I. M. Taffer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1978, p. 1088.
- (36) M. M. Cook, S. E. Wagner, P. P. Demko, J. G. Clements, R. A. Mikulski, *ACS Polymer Preprints*, 1978, **19** (2), 414.
- (37) G. A. Crosby, Brevet américain 3928293 (1975); *Chem. Abstr.*, 1976, **84**, 106499u.
- (38) a) G. Dupas, J. Bourguignon, G. Queguiner, *Tetrahedron Lett.*, 1982, p. 5141.
b) A. Zicmanis, R. Nalivaiko, *Latvij. PSR Zinat. Akad. Vest. Kimij. Ser.*, 1982, **3**, 351.
- (39) D. W. Emerson, R. E. Emerson, J. E. Turek, *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 4634.
- (40) Y. Nambu, T. Endo, M. Okawara, *J. Pol. Sci. Pol. Chem.*, 1980, **18**, 2793.
- (41) a) R. Michels, W. Heitz, *Die Makromol. Chem.*, 1975, **176**, 245.
b) D. C. Sherrington, D. J. Craig, J. Dagleish, *Europ. Pol. J.*, 1977, **13**, 73.
- (42) a) M. McKenzie, D. C. Sherrington, *J. Pol. Sci. Pol. Chem.*, 1982, **20**, 431.
b) R. Appel, L. Willms, *J. Chem. Res. (S)*, 1977, **84**; *Chem. Ber.*, 1981, **114**, 858.
- (43) J. M. Frechet, M. J. Farrall, L. J. Nuyens, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1977, **A11**, 507.
- (44) Y. J. Johar, M. Zupan, B. Sket, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1982, p. 2059.
- (45) S. Cacchi, L. Caglioti, E. Cernia, *Synthesis*, 1979, p. 64.
- (46) G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, *Synthesis*, 1983, p. 306.
- (47) M. V. Shambu, G. A. Digenis, *Tetrahedron Lett.*, 1973, p. 1627; *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 4571.
- (48) M. K. Sahni, I. K. Sharma, C. K. Narang, N. K. Mathur, *Synth. Comm.*, 1977, **7**, 57.
- (49) R. M. Laird, M. J. Spence, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 1977, **27**, 357.
- (50) E. J. Gunster, R. C. Schultz, *Makromol. Chem.*, 1979, **180**, 1891. (*) la forme O-acylée de l'énol paraît plus vraisemblable que la forme N-acylée proposée par l'auteur.
- (51) M. Gosselet, B. Seville, R. Buvet, *Europ. Pol. J.*, 1979, **15**, 1079.
- (52) K. Kondo, K. Hyodo, M. Murakami, K. Takenoto, *Makromol. Chem.*, 1981, **182**, 3411.
- (53) X. Huang, C. C. Chan, Q. S. Zhov, *Synth. Comm.*, 1982, **12**, 709.
- (54) T. Kuneida, T. Higuchi, Y. Abe, M. Hirobe, *Tetrahedron Lett.*, 1982, p. 1159.
- (55) G. Gelbard, S. Colonna, *Synthesis*, 1977, p. 113.
- (56) a) G. Cainelli, F. Manescalchi, *Synthesis*, 1976, p. 472.
b) S. Colonna, G. Gelbard, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1979, p. 2248.
- (57) a) Y. Urata, *Nippon Kagaku Z.*, 1962, **83**, 1105.
b) C. R. Harrison, P. Hodge, *Synthesis*, 1980, p. 299.
- (58) G. Cainelli, F. Manescalchi, *Synthesis*, 1975, p. 723; 1981, p. 302.
- (59) G. Cainelli, F. Manescalchi, *Synthesis*, 1979, p. 141.
- (60) F. Manescalchi, M. Orena, D. Savoia, *Synthesis*, 1979, p. 445.
- (61) G. Cardillo, M. Orena, G. Porzi, S. Sandri, *Synthesis*, 1981, p. 793.
- (62) P. Caubère, « Le Transfert de Phase et son Utilisation en Chimie Organique », Masson, Paris, 1982.
- (63) a) S. D. Clarke, C. H. Harrison, P. Hodge, *Tetrahedron Lett.*, 1980, p. 1375.
b) M. Bernard, W. T. Ford, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 326.
- (64) G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1980, 2516.
- (65) R. Michels, M. Kato, W. Heitz, *Makromol. Chem.*, 1976, **177**, 2311.
- (66) D. N. Harpp, J. Adams, J. G. Gleason, D. Mullins, *Tetrahedron Lett.*, 1978, p. 3989.
- (67) A. Akelah, M. El-Borai, *Polymers*, 1980, **21**, 255.
- (68) S. Murata, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.*, 1980, p. 767.
- (69) R. C. Sheppard, *Chem. Brit.*, 1983, p. 402.
- (70) « Solid Phase Synthesis », E. C. Blossy, Benchmark Papers in Organic Chemistry, Hales Press, 1975.
- (71) V. N. Pillai, M. Mutter, *Top. Curr. Chem.*, 1982, **106**, 119.
- (72) J. M. Fréchet, réf. 3b, p. 407.
- (73) M. J. Gait, réf. 3b, p. 435.
- (74) P. Hodge, *Chem. Indus. (London)*, 1979, p. 624.
- (75) C. C. Leznoff, W. Y. Wong, *Canad. J. Chem.*, 1972, **50**, 2892.
- (76) a) J. M. Fréchet, L. V. Nuyens, *Canad. J. Chem.*, 1976, **54**, 926.
b) T. M. Fyles, C. C. Leznoff, *Canad. J. Chem.*, 1976, **54**, 935.
- (77) C. C. Leznoff, J. Y. Wong, *Canad. J. Chem.*, 1973, **51**, 3756; 1976, **54**, 3824.
- (78) C. C. Leznoff, V. Yedida, *Canad. J. Chem.*, 1980, **58**, 287.
- (79) C. C. Leznoff, D. M. Dixit, *Canad. J. Chem.*, 1977, **55**, 3351.
- (80) M. J. Farrall, J. M. Fréchet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 7998.
- (81) E. Seymour, Y. M. Fréchet, *Tetrahedron Lett.*, 1976, p. 3672; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 432.
- (82) A. Cheminat, C. Benezra, M. J. Farrall, J. M. Fréchet, *Tetrahedron Lett.*, 1980, p. 617.
- (83) a) D. Valentine, J. W. Scott, *Synthesis*, 1978, p. 319.
b) H. B. Kagan, J. C. Fiaud, *Topics in Stereochemistry*, 1978, **10**, 175.
- (84) E. V. Dehmlow, P. Singh, J. Heider, *J. Chem. Res. (S)*, 1981, p. 292.
- (85) a) S. Inoue, *Adv. Polym. Sc.*, 1976, **21**, 78.
b) A. Akelah, D. C. Sherrington, *Polym. Comm.*, 1983, **24**, 147.
- (86) P. M. Worster, C. R. McArthur, C. C. Leznoff, *Angew. Chem. Int.*, 1979, **18**, 221; *Canad. J. Chem.*, 1982, **60**, 1836.
- (87) J. M. Fréchet, W. Amaratunga, J. Halas, *Nouv. J. Chim.*, 1982, **6**, 609.
- (88) T. Yamashita, H. Yasueda, N. Nakamura, *Chem. Lett.*, 1974, p. 585.
- (89) T. Yamashita, H. Yasueda, N. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1978, **51**, 1183; 1978, **51**, 1247.
- (90) a) S. Tsuboyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1962, **35**, 1004.
b) S. Ohashi, S. Inoue, *Makromol. Chem.*, 1972, **160**, 69.
- (91) H. Hirai, T. Furuta, *J. Pol. Sci. Polym. Lett.*, 1971, **9**, 459, 729.
- (92) Y. Kawakami, T. Sugiura, Y. Yamashita, *J. Pol. Sci. Pol. Chem.*, 1980, **18**, 3009.
- (93) T. Yamashita, H. Mitsui, H. Watanabe, N. Nakamura, *Makromol. Chem.*, 1980, **181**, 2563.
- (94) A. R. Colwell, L. R. Duckwall, R. Brooks, S. P. McManus, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 3097.
- (95) E. J. Günster, R. C. Schultz, *Makromol. Chem.*, 1980, **181**, 643.

- (94) a) M. L. Bender, « Mechanism of Homogeneous Catalysis from Proton to Protein », Wiley Interscience: New York, 1971.
 b) M. L. Bender, L. J. Brubacher, « Catalysis and Enzyme Action », McGraw-Hill N.Y., 1973.
 c) G. Manecke, W. Storck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1978, **17**, 657.
 d) D. C. Sherrington, *The Brit. Polym. J.*, 1980, **6**, 70.
- (95) a) « Biomimetic Chemistry », D. Dolphin, C. McKenna, Y. Murakami, I. Tabushi Editors, *Adv. Chem. Ser.*, 1980, **191**,
 b) « Application of Biological Systems in Organic Chemistry », J. B. Jones, C. J. Sih, D. Perlman Editors, *Techniques of Chemistry*, vol. X, A. Weissberger series editor, J. Wiley, 1976.
- (96) a) Réf. 6, p. 519; réf. 3b, p. 151.
 b) B. C. Gates, in « Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Process »; R. Prins, G. C. Schuit éd.; Sijthoff-Noordhoff, Pays-Bas, 1980.
 c) M. J. Astle in « Ion Exchangers in Organic and Biochemistry »; C. Calman, T. R. E. Kressman editors, Interscience N.Y., 1957, p. 658.
 d) N. G. Polyanski, *Russ. Chem. Rev.*, 1962, **31**, 496; 1970, **39**, 244.
 e) M. Delmas, A. Gaset, *Tetrah. Lett.*, 1981, p. 723; *J. Mol. Cat.*, 1982, **14**, 269.
 f) J. Yoshida, J. Hashinomoto, N. Kawabata, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1981, **54**, 309.
- (97) a) D. C. Neckers, D. A. Kooistra, G. W. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 9248.
 b) J. Klein, H. Widdecke, *Chem. Ing. Techn.*, 1982, **54**, 595.
- (98) V. L. Magnotta, B. C. Gates, *J. Cat.*, 1977, **42**, 4187; *J. Pol. Sci. Pol. Chem.*, 1977, **15**, 1341.
 (99) Brevet des USA n° 3855343 (1974); *Chem. Abstr.*, 1975, **83**, 9155a.
 (100) a) G. A. Olah, J. Kaspi, J. Babula, *J. Org. Chem.*, 1977, **42**, 4187; 1978, **43**, 3147.
 b) G. A. Olah, R. Malhotra, S. C. Narang, *Synthesis*, 1978, p. 280, 282, 671, 672.
 (101) a) S. L. Regen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1979, **18**, 241; *Nouv. J. Chim.*, 1982, **6**, 629.
 b) Réf. 3b, p. 180.
 (102) G. Manecke, A. Kramer, H. J. Winter, P. Reuter, *Nouv. J. Chim.*, 1982, **6**, 623.
 (103) a) T. Tomoi, T. Takubo, M. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1976, p. 473; *Tetrahedron Lett.*, 1978, p. 3757.
 b) Y. Leroux, H. Normant, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 1977, **285 C**, 241.
 (104) N. Mariaggi, P. Le Perchec, *Nouv. J. Chim.*, 1982, **6**, 85.
 (105) G. Née, J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, 1982, **38**, 3485.
 (106) S. L. Regen, A. Mehrotra, A. Singh, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 2182.
 (107) a) S. Yanagida, K. Takahashi, M. Okahara, *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 1099.
 b) W. M. McKenzie, D. C. Sherrington, *Polymer*, 1980, **21**, 791.
 c) T. Hamaide, N. Mariaggi, J. L. Foureys, P. Le Perchec, A. Guyot, *J. Appl. Polym. Sci. (A1)* (à paraître).
 (108) D. D. Whitehurst, *Chemtech.*, 1980 (1), 44; *Prep. 5th Canad. Symp. Catal.*, 1977, p. 182.
 (109) Cf. réf. 12b.
 b) D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 109.
 c) F. Ciardelli, G. Braca, C. Carlini, G. Sbrana, G. Valentini, *J. Mol. Catal.*, 1982, **14**, 1.
- (110) J. Fries, H. Getrost, « Organic Reagents for Trace Analysis » : E. Merck, Darmstadt, 1977.
 (111) a) C. H. Lochmuller, R. W. Souter, *J. Chromat.*, 1975, **113**, 283.
 b) R. Audebert, *J. Liq. Chromat.*, 1979, **2**, 1063.
 c) G. Blaschke, *Angew. Chem. Int.*, 1980, **19**, 13.
 d) W. Lidner, *Chimia*, 1981, **35**, 294.
 (112) G. Losse, K. Kuntze, *J. Prakt. Chem. (Leipzig)*, 1970, **312**, 272.
 (113) a) V. A. Davankov, *J. Chromatog.*, 1973, **82**, 359; 1978, **155**, 295.
 b) M. A. Petit, J. Josefovicz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, **21**, 2585.
 (114) G. Blaschke, F. Donow, *Chem. Ber.*, 1975, **108**, 2792.
 (115) G. Blaschke, A. D. Schwanghart, *Chem. Ber.*, 1976, **109**, 1967.
 (116) G. Dotsevi, Y. Sogah, D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 1259; 1976, **98**, 3038.
 (117) W. H. Pirkle, J. M. Finn, B. C. Hamper, J. Schreiner, J. R. Pribish; *Asymmetric Reactions and Processes in Chemistry*, E. L. Eliel, S. Otsuka Edit.; *ACS Symposium Series*, 1982, **185**, 245.
 (118) P. Newman, « Optical Resolution Procedures for Chemical Compounds ». The Optical Resolution Information Center, N. Y.
 (119) G. Wulff, *Chem. Ber.*, 1977, **178**, 2799; *Nouv. J. Chim.*, 1982, **6**, 681.
 (120) H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6356.

Bibliographie complémentaire

Ouvrages de base :

- « Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis », P. Hodge, D. C. Sherrington Editors, J. Wiley, N.Y., 1980.
- « Polymers as Aids in Organic Chemistry » N. K. Mathur, C. K. Narang, R. E. Williams, Academic Press, N.Y., 1980.
- « Biochemical Aspects of Reactions on Solid Supports », G. R. Stark Editor, Academic Press, N. Y., 1971.

Reuves récentes :

- A. Akelah, D. C. Sherrington, *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 557., cette mise au point contient 581 références.
- M. A. Kraus, A. Patchornik, *Macromolecular Rev.*, 1980, **15**, 55.
- A. McKillop, D. W. Youg, *Synthesis*, 1979, p. 401 et 481; P. Elecko, S. Toma, *Chemicke Listy*, 1983, **77**, 723, mises au point sur les réactions avec les supports solides minéraux.

Journaux spécialisés :

- Reactive Polymers (Elsevier).
- Preprints of the Polymer Division (American Chemical Society).

Numéros spéciaux :

- *Nouveau Journal de Chimie*, 1982, **6**, (12).
- *Israel Journal of Chemistry*, 1978, **17**, (4).

La résonance cyclotronique des ions et son application à l'étude des transferts de protons en phase gazeuse

Michel Berthelot¹
Jean-François Gal²

Les auteurs ont effectué un stage post-doctoral dans le laboratoire du professeur R. W. Taft à l'Université d'Irvine (Californie) pour étudier la technique de résonance cyclotronique des ions et ses applications en chimie organique. Ils exposent dans cet article le principe des mesures de basicité en phase gazeuse.

Des réactions de transfert de protons en phase gazeuse ont été décelées dès l'utilisation des premiers spectromètres de masse (1). A cette époque ces réactions étaient considérées comme nuisibles à l'interprétation des spectres et elles ont été éliminées en améliorant le vide dans les appareils. Au début des années 1960, l'attention des chercheurs se concentra au contraire sur les réactions entre les ions et les molécules en phase gazeuse. Dès lors, il est devenu nécessaire, soit d'élever la pression dans les spectromètres pour accélérer ces réactions, soit d'accroître l'intervalle de temps qui s'écoule entre la production des ions et l'analyse du milieu de réaction. Ces deux possibilités devaient donner naissance presque simultanément à deux générations de spectromètres de masse.

• Dans les spectromètres de masse à haute pression (2, 3), les ions sont créés et réagissent sur des molécules dans une enceinte à « haute pression » (100 à 1 000 Pa); le plasma issu de ces réactions est ensuite analysé dans un spectromètre analytique classique où règne une pression un million de fois plus faible*.

• Les spectromètres de masse à résonance cyclotronique des ions (R.C.I.) sont de conception plus originale (6, 7) puisque les ions sont produits puis réagissent sur des molécules pendant plusieurs secondes et enfin sont analysés dans une même enceinte de dimensions très réduites.

A l'heure actuelle, si ces deux techniques sont toujours concurrentes, la simplicité et la souplesse d'emploi de la R.C.I. sont telles que celle-ci est en passe de s'imposer non seulement pour l'étude des réactions en phase gazeuse, mais aussi en tant qu'appareillage analytique de très haute résolution.

Nous limiterons cet article à la description du principe de fonctionnement du spectromètre de R.C.I. à impulsions conçu par l'équipe du professeur Mc Iver de l'Université d'Irvine (Californie) et à son utilisation pour déterminer la basicité ou l'acidité des composés en phase gazeuse.

I. Principe général de la R.C.I.

I.1. La résonance cyclotronique des ions

Une particule de charge $+e$ et de masse m placée dans un champ magnétique uniforme d'induction B adopte une trajectoire hélicoïdale. La projection de ce mouvement dans un plan perpendiculaire aux lignes de champ est un mouvement circulaire uniforme (cyclotronique) dont la fréquence ν donnée par la relation [1] est indépendante de l'énergie de la particule.

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{e}{m} B \quad [1]$$

Ainsi, la fréquence cyclotronique d'un ion de masse $m/e = 100$ est de 160 kHz lorsqu'il est soumis à un champ magnétique d'induction 1 T. Si cette particule est en équilibre thermique, le rayon de son orbite est d'environ 0,2 mm. Pour éviter la fuite de

cette particule le long des lignes de champ, il suffit de l'enfermer entre deux plaques chargées positivement si celle-ci est positive. Dans ces conditions, la particule piégée dans un puits de potentiel adopte un mouvement de va-et-vient entre les deux plaques. Ce type de piège convient à la conservation des ions pendant les fractions de secondes ou même les secondes nécessaires à l'établissement des équilibres thermiques et chimiques entre ions et molécules.

L'analyse des constituants ioniques dans le mélange gazeux de la cellule est réalisée simplement en ajustant la fréquence d'un champ électrique alternatif appliqué perpendiculairement au champ magnétique. Lorsque cette fréquence égale la fréquence cyclotronique des particules de masse m , il y a résonance; ces particules absorbent de l'énergie et tournent sur une hélice de diamètre de plus en plus grand.

¹ Laboratoire de spectrochimie moléculaire, U.E.R. de Chimie, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex.

² Laboratoire de chimie physique organique, Parc Valrose, 05034 Nice Cedex.

* Une méthode similaire appelée « Flowing Afterglow » consiste à entraîner le plasma sur une distance de plusieurs dizaines de centimètres grâce à un courant très rapide de gaz inerte à la pression d'environ 100 Pa. La composition du plasma est ensuite déterminée par un spectromètre de masse pompé différentiellement. Cette technique a été essentiellement utilisée pour des études physico-chimiques des molécules de la haute atmosphère (4,5).

La cellule de R.C.I. (figure 1) est un parallélépipède rectangle délimité par six plaques métalliques indépendantes montées sur un bâti isolant. Les ions sont produits à l'intérieur de la cellule par l'impact des électrons issus d'un mince ruban de rhénium. La différence de potentiel entre ce filament et la grille d'entrée des électrons détermine l'énergie de l'impact. La grille est portée à un potentiel négatif pour stopper ce flux d'électrons pendant le temps de réaction.

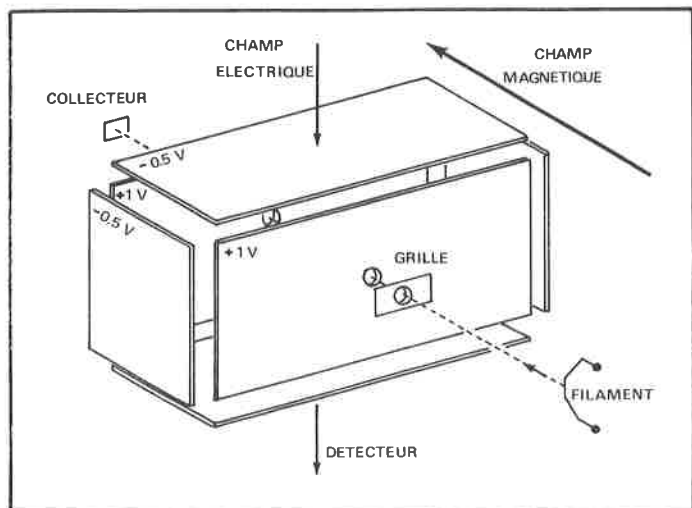


Figure 1. La cellule de R.C.I.

Les ions sont produits à l'intérieur de la cellule par l'impact des électrons issus du filament. L'action combinée du champ magnétique et du champ électrique dû au potentiel des plaques piège les ions jusqu'à ce qu'un champ électrique oscillant permette de les analyser selon leur masse par résonance cyclotronique.

I.2. La R.C.I. par impulsions.

Intensité d'un pic en fonction du temps

La détermination d'une constante d'équilibre ou de vitesse nécessite de connaître les populations des différentes espèces mises en jeu en fonction du temps. La chronologie des différentes étapes : ionisation, réaction et détection, est donnée par la séquence d'impulsions représentée sur la figure 2.

Une première impulsion, très brève, laisse pénétrer dans la cellule des électrons qui provoquent l'ionisation et la fragmentation d'une partie des molécules. En mode positif, seuls les ions positifs sont piégés, les ions négatifs étant rapidement neutralisés sur les parois de la cellule. Il s'ensuit un temps de réaction ajustable qui peut

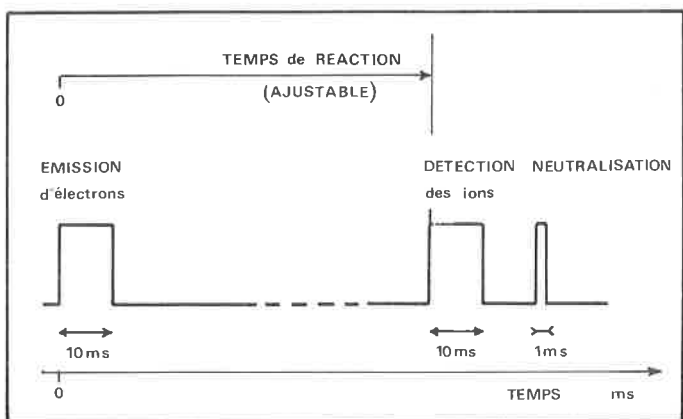


Figure 2. Le cycle d'impulsions.

Le temps de réaction doit être suffisamment long pour que l'équilibre de transfert de proton s'établisse.

atteindre quelques secondes et pendant lequel les molécules présentes dans la cellule vont échanger des protons provenant des fragments chargés initiaux. La deuxième impulsion déclenche alors le champ de radio-fréquence qui fera résonner un très court instant les espèces protonnées recherchées et permettra de les détecter et d'évaluer leur abondance. Aussitôt après, la cellule est vidée de tous ses ions grâce à une troisième impulsion qui inverse la polarité des parois.

Un nouveau cycle recommence alors avec la possibilité pour l'opérateur de faire varier, soit la fréquence du champ électrique *, soit le temps de réaction. La succession de ces cycles fournira un spectre de masse pour un temps de réaction fixe dans le premier cas ou un enregistrement de l'intensité d'un pic de résonance en fonction du temps dans la seconde hypothèse. La figure 3 présente les intensités des deux espèces ioniques CCl_3CNH^+ et $\text{CF}_3\text{COCH}_3\text{H}^+$ en fonction du temps. L'équilibre [II] de transfert de proton est atteint après environ 300 ms.

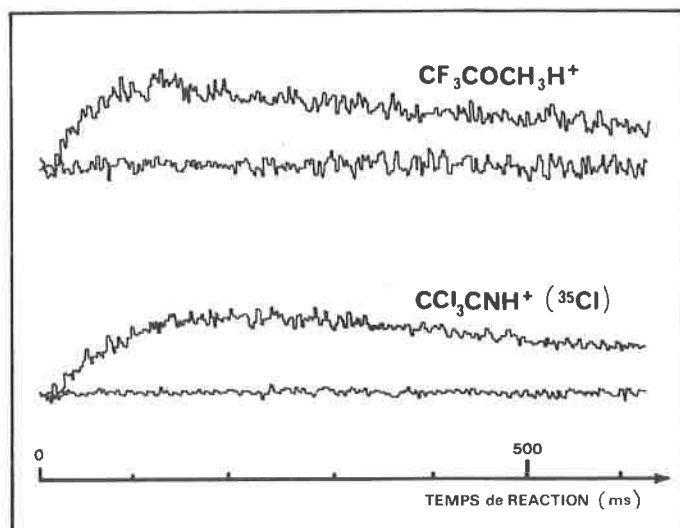


Figure 3. Intensités des pics de résonance de deux molécules protonnées en équilibre d'échange de proton.

Pressions partielles des molécules neutres : CF_3COMe : $3,6 \cdot 10^{-5}$ Pa; CCl_3CN : $4,8 \cdot 10^{-5}$ Pa. Introduction magnétique : 1,0 T.

Fréquences de résonance : $\text{CF}_3\text{COMeH}^+$: 133,55 kHz; CCl_3CNH^+ : 104,54 kHz. Ionisation chimique par H_2S à la pression de $1,3 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Dans les conditions des expériences de R.C.I., la densité de molécules neutres est voisine de 10^{10} molécules par cm^3 alors que la densité en ions est de l'ordre de 10^5 ions par cm^3 . La constante d'équilibre peut donc être décrite sous la forme :

$$K = \frac{P_{(\text{CF}_3\text{COCH}_3)} \times I_{(\text{CCl}_3\text{CNH}^+)}}{P_{(\text{CCl}_3\text{CN})} \times I_{(\text{CF}_3\text{COCH}_3\text{H}^+)}} \quad \text{[III]}$$

Les pressions partielles $P_{(\text{CF}_3\text{COCH}_3)}$ et $P_{(\text{CCl}_3\text{CN})}$ sont de l'ordre de 10^{-4} Pa; elles sont mesurées par une jauge à ionisation à cathode chaude et corrigées des sections efficaces d'ionisation des molécules (9). Le rapport des intensités des signaux $I_{(\text{CCl}_3\text{CNH}^+)}/I_{(\text{CF}_3\text{COCH}_3\text{H}^+)}$ est mesuré directement sur l'enregistrement (figure 3) et corrigé des éventuels facteurs isotopiques. Dans l'exemple donné, on calcule une constante d'équilibre $K = 3,4$. La

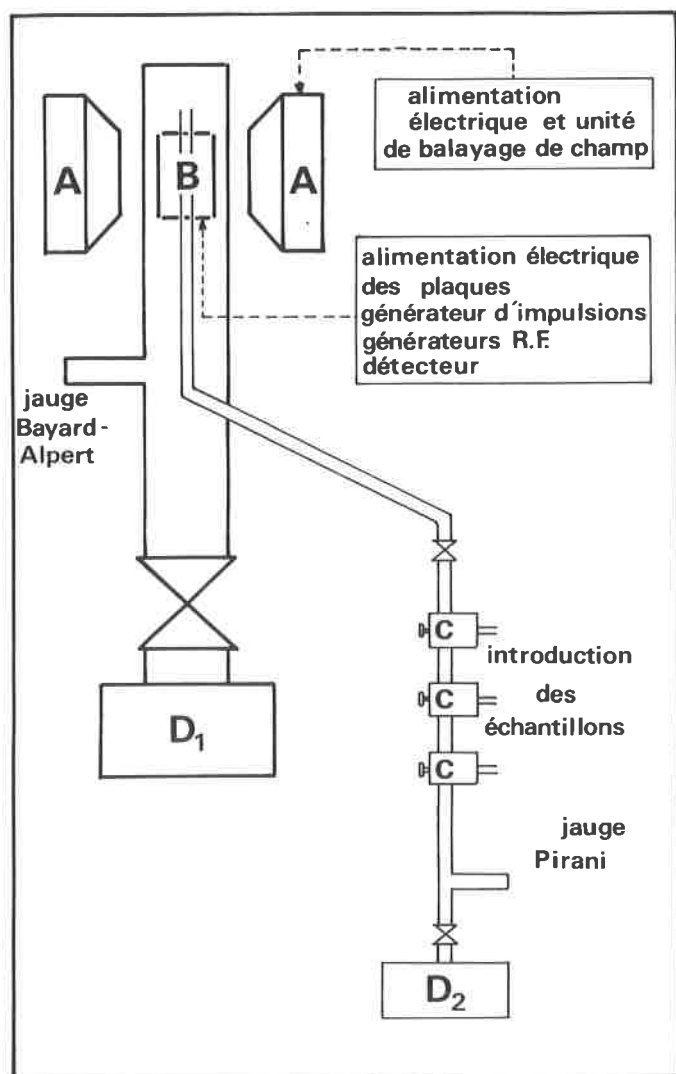
* En fait, la plupart des appareils fonctionnent à fréquence fixe (mais ajustable) et en balayage de champ magnétique. Seuls quelques travaux récents mentionnent la possibilité du balayage en fréquence (8).

précision du résultat dépend principalement de la patience de l'expérimentateur lors de la délicate opération de stabilisation des pressions partielles des deux espèces.

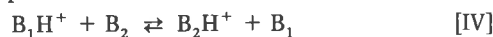
I.3. La double résonance ou l'éjection sélective d'un ion

Il est possible d'éjecter rapidement de la cellule tous les ions de même masse m grâce à un second signal de radiofréquence. Si ce champ électrique est ajusté à la fréquence cyclotronique de ces ions et s'il possède une intensité et une durée suffisantes, les ions sont accélérés et atteignent en un temps très bref des orbites de dimensions telles qu'ils heurtent les parois et sont neutralisés.

II. Description sommaire de l'appareillage



La double résonance doit être systématiquement utilisée dès que l'on veut prouver que les deux bases B_1 et B_2 sont bien en équilibre [IV] d'échange de proton.



Lorsque cet équilibre est établi, il est brusquement déplacé par éjection de B_2H^+ et on doit observer une diminution de l'intensité du signal de B_1H^+ . Cette décroissance exponentielle correspond à une cinétique du pseudo premier ordre qui permet d'accéder à la constante

$$-\frac{d(B_1H^+)}{dt} = k_1(B_1H^+)(B_2) = k(B_1H^+) \quad [V]$$

de vitesse de déprotonation de B_1H^+ (équation [V]).

L'appareil de R.C.I. se compose de trois éléments distincts (figure 4) :

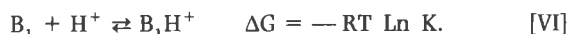
- L'électroaimant muni de son dispositif de balayage de champ magnétique est identique aux modèles de R.M.N. ou de R.P.E. mais son entrefer est élargi pour permettre le passage de l'enceinte contenant la cellule. L'homogénéité du champ magnétique n'est pas un facteur critique en R.C.I.
- L'enceinte à ultra-vide contient la cellule de mesure et le système d'introduction de l'échantillon. Elle est construite en acier non magnétique et doit être étuvée entre chaque manipulation. La pression à l'intérieur de cette enceinte est contrôlée à l'aide d'une jauge à cathode chaude de type Bayard Alpert. Le système d'introduction des échantillons doit permettre de stabiliser avec précision de très faibles pressions partielles. Pour cela, les échantillons sont soigneusement dégazés dans une rampe à vide avant d'être introduits dans l'enceinte par l'intermédiaire de vannes de fuite étuvables.
- La partie électronique est constituée d'un générateur d'impulsions contrôlant la succession de tous les événements, de générateurs de radiofréquence, d'un système d'alimentation des plaques de la cellule et d'un détecteur qui peut être un oscillateur marginal ou un pont de condensateurs (10).

Figure 4. Schéma de principe de l'I.C.R.

A : électroaimant; B : cellule de résonance; C : Vannes de fuite; D_1 et D_2 : groupes de pompage comprenant une pompe primaire double étage et une pompe à diffusion d'huile; des pompes turbomoléculaires ou des pompes ioniques ont été utilisées.

III. La basicité en phase gazeuse. L'affinité protonique

La basicité d'un composé B (vis-à-vis du proton) est mesurée par l'enthalpie libre de la réaction [VI] de protonation de B en phase gazeuse.



Même dans certains cas favorables où une valeur « absolue » de la basicité peut être estimée indirectement, celle-ci est entachée d'une incertitude très élevée. On mesure en revanche avec une bonne précision la basicité relative de deux espèces B_1 et B_2 en établissant l'équilibre [IV]. La R.C.I. permet de déterminer dans de bonnes

conditions des constantes comprises entre 10^{-2} et 10^{+2} ce qui correspond à des écarts de basicité maximaux de $13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Au-delà de cette limite, le signal du composé le moins basique n'est plus mesurable. L'échelle actuelle de basicité en phase gazeuse a donc été bâtie par petites étapes successives. La difficulté majeure du chercheur désirant mesurer la basicité d'un composé B_1 est de choisir une référence B_2 convenable dont :

- la basicité et la vitesse de protonation sont proches de celle du composé B_1 ,
- la fragmentation fournit suffisamment de protons pour que l'équilibre [4] puisse s'établir,
- les réactions ions molécules ne donnent pas lieu à des processus secondaires gênants tels que la formation de dimères $B_2HB_2^+$ ou $B_2HB_1^+$,
- la pression peut être stabilisée rapidement.

Enfin, pour les appareils de faible résolution, il faut éviter que la masse moléculaire de la référence protonée B_2H^+ coïncide avec celle du composé B_1 ou avec celle de ses fragments.

L'ionisation chimique (1) est souvent pratiquée pour subvenir aux besoins en protons. Elle permet d'obtenir rapidement les espèces parentes protonées des molécules dont la fragmentation ne peut fournir ces protons (CCl_3CN dans l'exemple précédent). Il convient de choisir des composés dont la basicité est très inférieure à celle des espèces en équilibre (CH_3Br , H_2S ou l'isobutane sont des molécules couramment utilisées).

A l'heure actuelle, les basicités en phase gazeuse de plusieurs centaines de composés ont été déterminées (11, 20). Les valeurs limites correspondant à quelques familles importantes de la chimie organique sont présentées sur la figure 5. Le passage de l'échelle de basicité (en enthalpie libre) à l'échelle d'affinités protoniques (A.P., en enthalpie) est facilement réalisé car les variations d'entropie au cours des réactions d'échange de proton en phase gazeuse (réaction IV) sont très faibles. Celles-ci sont essentiellement dues aux variations des degrés de liberté de rotation des molécules et peuvent être calculées théoriquement dans la mesure où la géométrie des différentes espèces mises en jeu est connue.

$$\text{A.P.} = -\Delta H \text{ de la réaction} \quad [\text{VI}]$$

C'est dans cette échelle d'affinité protonique que l'on situe les basicités des différents composés par rapport à des valeurs de référence absolues qui sont déterminées par d'autres méthodes (18, 21).

IV. L'acidité en phase gazeuse

La mesure directe de l'acidité relative de deux composés A_1H et A_2H (équilibre [VII]) est également aisée à réaliser par spectrométrie de R.C.I.



Les ions négatifs A_1^- et A_2^- peuvent être piégés dans une cellule dont les plaques sont portées à des potentiels négatifs. Les anions sont créés indirectement par ionisation chimique. Le nitrite de méthyle, par exemple, fournit en abondance des ions CH_3O^- par capture dissociative d'un électron de faible énergie :

Conclusion

Depuis une vingtaine d'années, les spectromètres de masse à haute pression ou à résonance cyclotronique des ions ont fourni des mesures extrêmement précieuses de réactivité chimique en phase gazeuse. L'analyse des résultats en termes « d'effets » (inductif, de résonance, de polarisabilité...) sort du cadre de cet article, mais il faut souligner qu'elle a mis en évidence l'influence primordiale du solvant sur la réactivité (24). Les énergies mises en jeu pour

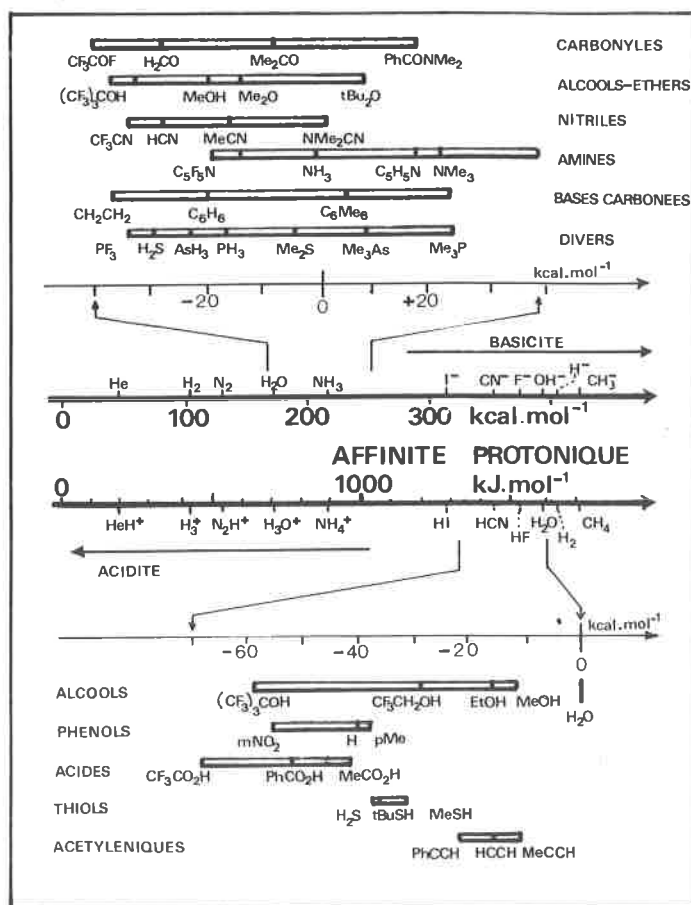
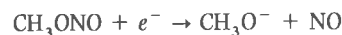
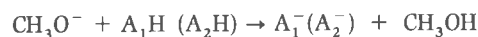


Figure 5. Acidité, basicité et affinité protonique en phase gazeuse.

La majorité des bases organiques se situe dans un domaine de $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ centré approximativement sur l'ammoniac. L'acidité de la plus grande partie des acides organiques est également comprise dans un domaine n'excédant pas $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Les premières réactions d'échange de proton sont très rapides :



puis l'équilibre [VII] s'établit.

Les acidités des principales familles de composés organiques ont été déterminées par R.C.I. (22) ou spectrométrie de masse à haute pression (23). Elles sont reportées dans l'échelle enthalpique sous la forme de l'affinité protonique des bases conjuguées (figure 5).

solvater les différentes espèces intervenant au cours d'une réaction en solution peuvent masquer complètement les effets électroniques internes aux molécules ou aux ions (25, 28). Les études en phase gazeuse ont donc mis en lumière les rôles respectifs du solvant et du substituant.

L'exploitation théorique des résultats des transferts de protons n'est

pas encore achevée qu'apparaissent des études portant sur des réactions d'échange de cations métalliques tels que Li^+ , Al^+ ou Mn^+ (29-31) et même sur des transferts de ligands ioniques comme FeBr^+ ou CpNi^+ (32, 33). Ces études éclairent d'un jour nouveau la basicité en phase gazeuse en faisant appel, comme en solution, au concept de mollesse ou de dureté de l'acide et de la base.

Enfin, la R.C.I., qui était il y a quelques années encore le parent pauvre de la famille des spectromètres de masse du fait de sa lenteur et de sa résolution médiocre, semble devenir aujourd'hui

une technique concurrentielle grâce au double apport des aimants supraconducteurs et de la transformation de Fourier* (34, 36).

Remerciements : Les auteurs remercient les professeurs R. W. Taft et R. T. Mc Iver de l'Université d'Irvine (Californie) pour leurs nombreuses discussions et leur communication de résultats non publiés. Les bourses de voyage ont été offertes par le ministère des affaires étrangères (M. B.) et par l'OTAN (J.-F. G.).

* Deux appareils ont été récemment commercialisés par les sociétés Nicolet (F.T.M.S. 1000) et Bruker (C.M.S. 47).

Bibliographie

- (1) P. J. Arpino, *L'actualité chimique*, 1982, 4, 19.
- (2) A. J. Cunningham, J. D. Paysant et D. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 7637.
- (3) P. Kebarle, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1977, 28, 445.
- (4) D. K. Bohme et L. B. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 3301.
- (5) E. E. Ferguson, F. C. Fehsenfeld et D. L. Albritton dans « Gas Phase Ion Chemistry », M. T. Bowers Ed., Academic Press, New York, 1979, Vol. 1, 45.
- (6) T. A. Lehman et M. M. Bursley, « Ion cyclotron resonance spectrometry », John Wiley and Sons Ed., Wiley-Interscience, New York, 1976.
- (7) R. T. Mc Iver, *Rev. Sci. Instrum.*, 1978, 49, 11.
- (8) J. Wronka et D. P. Ridge, *Rev. Sci. Instrum.*, 1982, 53, 491.
- (9) J. W. Otvos et D. P. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 546.
- (10) R. T. Mc Iver, R. L. Hunter, E. B. Ledford, M. J. Locke et T. J. Francl, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1981, 39, 65.
- (11) C. Agami, *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, 869.
- (12) R. Yamdagni et P. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 1320.
- (13) R. W. Taft dans « Proton-Transfer Reactions », E. F. Caldin et V. Gold, ed. Chapman et Hall, Londres, 1975, p. 31.
- (14) K. N. Hartman, S. Lias, P. Ausloos, H. M. Rosenstock, S. S. Schroyer, C. Schmidt, D. Martinsen et G. W. A. Milne. « A compendium of gas phase basicity and proton affinity measurements », Publication du National Bureau of Standards N° NBSIR 79-1777, U.S. D^t of commerce, Washington, 1979.
- (15) D. H. Aue et M. T. Bowers Dans « Gas-Phase Ion Chemistry », M. T. Bowers, Ed. Academic Press, New York, 1979, chap. 9, vol. 2.
- (16) R. Walder et J. L. Franklin, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1980, 36, 85.
- (17) J. F. Wolf, R. H. Staley, I. Koppel, M. Taagepera, R. T. Mc Iver, J. L. Beauchamp et R. W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5417.
- (18) S. M. Collyer et T. B. Mc Mahon, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 909.
- (19) Y. K. Lau, P. P. S. Saluja, P. Kebarle et R. W. Alder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 7328.
- (20) I. Koppel, R. Pikver, A. Sugis, E. Surmaa et E. Lippmaa, *Organic Reactivity*, 1981, 18, 3.
- (21) M. A. Haney et J. L. Franklin, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 4328.
- (22) J. E. Bartmess, J. A. Scott et R. T. Mc Iver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 6046. J. E. Bartmess et R. T. Mc Iver, Chap. 11 de la réf. 15.
- (23) T. B. Mc Mahon et P. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 3399 et 1977, 99, 2222.
- (24) R. T. Mc Iver, *Pour la Science*, janvier 1981, 103.
- (25) L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.*, 1981, 58, 778.
- (26) J. T. Edward, *J. Chem. Educ.*, 1982, 59, 354.
- (27) E. M. Arnett, Chap. 3 de la réf. 13.
- (28) R. W. Taft dans « Kinetics of Ion-Molecule Reactions », P. Ausloos Ed., Plenum, Londres, 1979, 271.
- (29) R. H. Staley et J. L. Beauchamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 5920.
- (30) R. L. Woodin et J. L. Beauchamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 501.
- (31) J. S. Uppal et R. H. Staley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1235 et 1238.
- (32) M. M. Kappes et R. H. Staley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 1813 et 1819.
- (33) R. R. Cordeman et J. L. Beauchamp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 3998.
- (34) A. G. Marshall et M. B. Comisarow, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 491 A.
- (35) C. L. Wilkins, *Anal. Chem.*, 1978, 50, 493 A.
- (36) R. L. Hunter et R. T. Mc Iver, *Anal. Chem.*, 1979, 51, 699.

Il devient absolument nécessaire que vous rédigez vos manuscrits en respectant la symbolique et la terminologie édictées par l'IUPAC (publiées dans le « Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques »).

Règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Section A : Hydrocarbures.

Section B : Systèmes hétérocycliques.

Section C : Groupes caractéristiques contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre, de sélénium et de tellure.

Un livre de 320 pages édité par la Société Chimique de France.

Membres de la S.C.F. : 70 F.

Non membres de la S.C.F. : 140 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris W), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Règles de nomenclature pour la chimie organique

Section D : Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

Section E : Stéréochimie.

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.C.F. 70 F

Non membres de la S.C.F. 140 F

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280.28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Un livre édité par la Société Chimique de France

M. Bohy¹

Comment valoriser résidus et pétroles lourds ?

Les trois grands acteurs français dans le domaine du pétrole : l'IFP, ELF et TOTAL ont réalisé, en commun, une plate-forme expérimentale sur le site de la raffinerie de Feyzin, près de Lyon. L'ensemble, qui sera opérationnel au début de cette année, poursuivra deux objectifs qui sont proches technologiquement, mais distincts économiquement :

- Le développement, à l'échelle de l'unité de démonstration industrielle, des techniques de valorisation des résidus lourds du raffinage des pétroles conventionnels;
- l'étude des techniques qui permettraient de mobiliser les réserves considérables de bruts lourds que le raffinage pétrolier classique n'a pu jusqu'ici valoriser.

Nous étudierons ici pourquoi et comment cette entreprise importante devrait orienter la technologie du raffinage de la fin de ce siècle.

Le problème des « lourds »

Deux évolutions fondamentales ont fait du traitement des lourds un problème important et actuel :

- la modification de l'importance relative des marchés des divers produits pétroliers;
- l'évolution prévisible de la qualité des bruts disponibles.

Ces deux aspects ne se présentent pas de manière simultanée : si le premier processus est déjà largement engagé, le second ne prendra d'importance qu'à plus long terme.

« L'allégement du baril »

La crise pétrolière a déclenché en Europe, et en France tout particulièrement, une évolution rapide de la structure de notre consommation pétrolière, nous rapprochant de ce qui s'observait déjà aux U.S.A. et ce, sous l'influence de plusieurs facteurs :

- recherche de la réduction de la consommation globale de pétrole (celle-ci sera passée de plus de cent dix millions de tonnes en 1973 à moins de quatre-vingts cette année); la part de celui-ci sera donc passée en quelques années de plus des 2/3 à moins de la moitié de notre consommation énergétique totale.
- déplacement massif du fuel-oil domestique par le gaz et l'électricité dans le chauffage des locaux;
- déplacement du fuel lourd par l'énergie nucléaire et le charbon pour la production de l'électricité.

Le tableau 1 montre bien le véritable bouleversement intervenu en moins de dix ans puisque l'on constate que, avec une ressource en matière première réduite de 20 % en volume, le raffinage a été capable de fournir davantage de carburant tandis que les consommations de fuels domestique et lourd connaissent un véritable effondrement.

Tableau 1. Principaux postes de la consommation pétrolière française (en Mt).

	1973	1982
GPL	3	3
Carburants	16	18
Gas-oil	6	10
Fuel domestique	37	22
Fuel lourd	34	16
dont EDF	(4)	(5)
Bases pétrochimiques	6	6

La voie d'adaptation la plus évidente pour le raffinage consiste à procéder au cracking catalytique d'une partie importante des produits lourds issus de la distillation atmosphérique initiale. En ordre de grandeurs grossier (qui dépendent naturellement de la composition du brut, des points de coupe à la distillation, etc.), on traite un résidu atmosphérique représentant 40 % environ de la charge initiale par distillation sous vide laquelle fournit à peu près la moitié d'un gas-oil sous vide qui est envoyé au cracking catalytique en lit fluidisé. Cette opération permet à son tour de fournir environ 50 % d'essence, c'est-à-dire, en définitive, une quantité supplémentaire de carburant correspondant, en gros, à 10 % du pétrole entrant.

La solution la plus simple pour « mobiliser » le résidu sous vide (qui représente donc environ 20 % de la charge) consiste à mélanger celui-ci avec les produits les plus lourds issus du cracking catalytique pour obtenir un fuel lourd (dénommé n° 2 en France) directement utilisable sous les chaudières industrielles.

Cette solution n'était cependant pas suffisante déjà depuis de nombreuses années aux U.S.A. pour répondre au besoin du marché très demandeur de carburant. C'est la raison pour laquelle on a vu se multiplier dans ce pays des unités de cokéfaction du résidu sous vide lesquelles fournissaient des quantités complémentaires d'essence et de gas-oil, laissant un résidu de coke.

Les figures 1, 2 et 3 montrent comment, à partir d'une ressource de 5 millions de tonnes de pétrole brut, il est possible, à l'aide de schémas de raffinage de plus en plus élaborés, d'obtenir des quantités croissantes de produits légers et moyens, allant jusqu'à la disparition totale des produits lourds liquides. On retiendra, cependant, que ceux-ci s'accompagnent nécessairement de l'apparition de quantités croissantes de sous-produits gazeux et solides (fuel-gas et coke) qui constituent une pénalisation économique que les nouveaux procédés en développement chercheront naturellement à minimiser comme nous le verrons plus loin.

1. *L'actualité chimique*, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Figure 1. Hydroskimming.

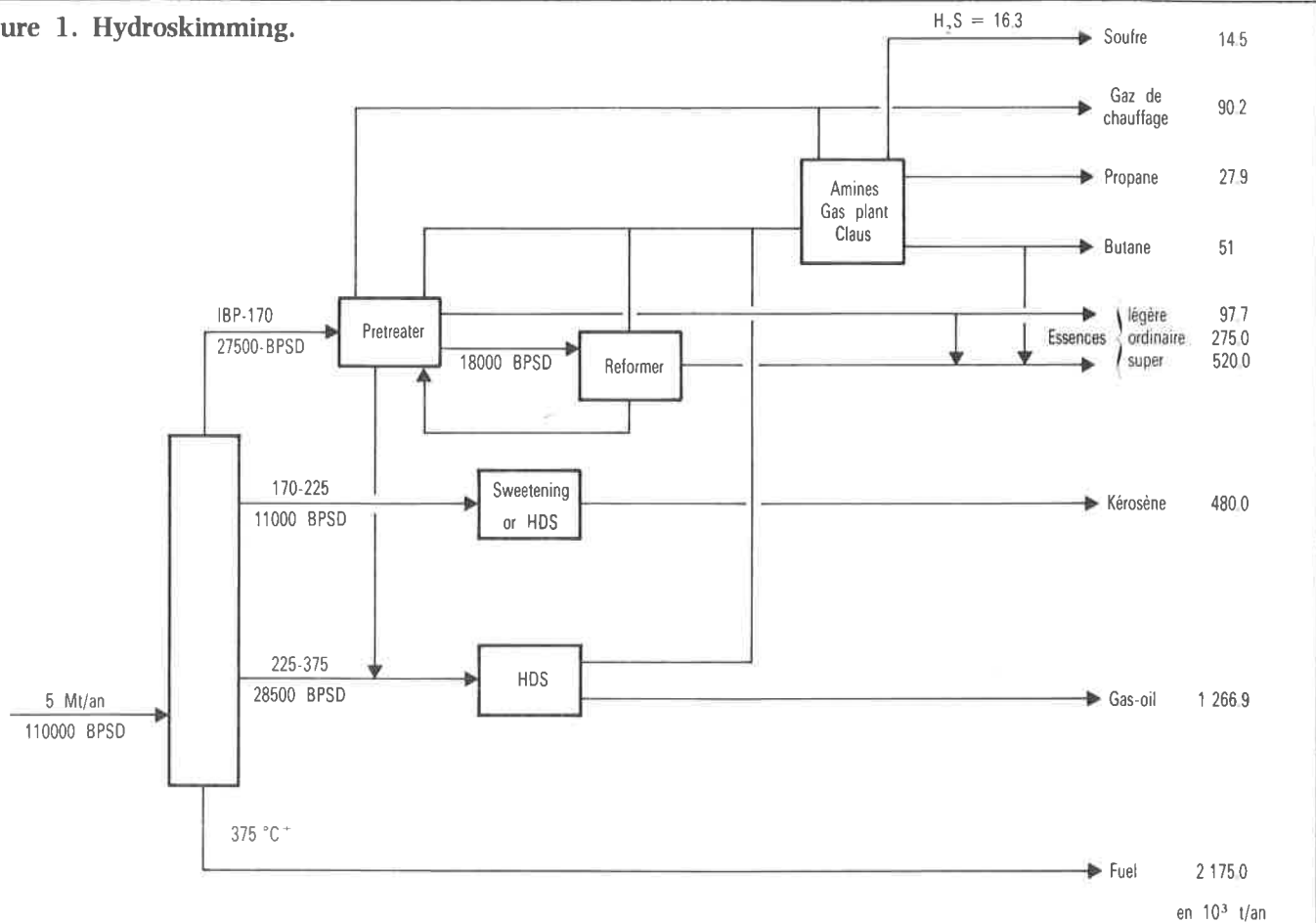


Figure 2. Cracking catalytique.

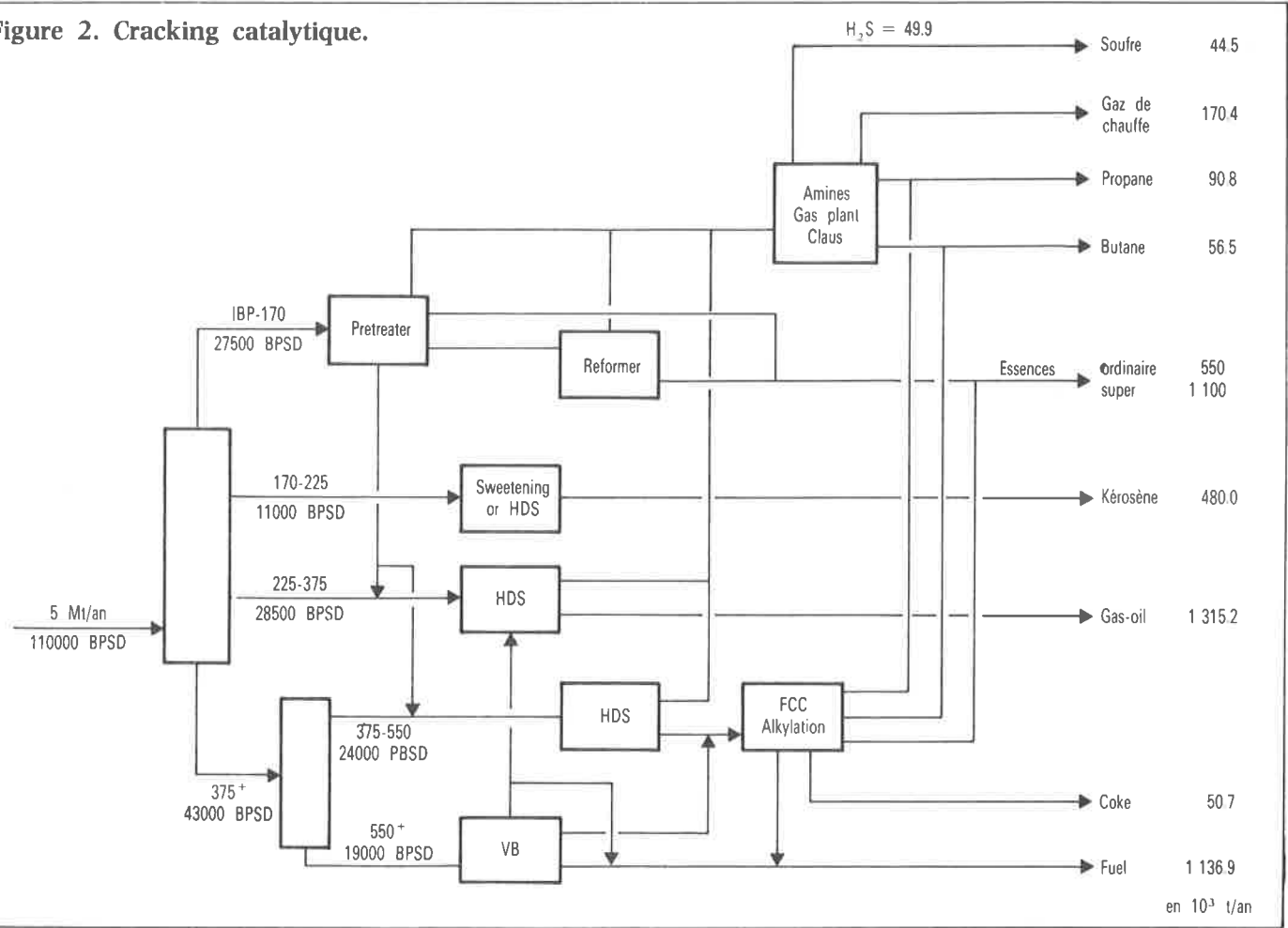
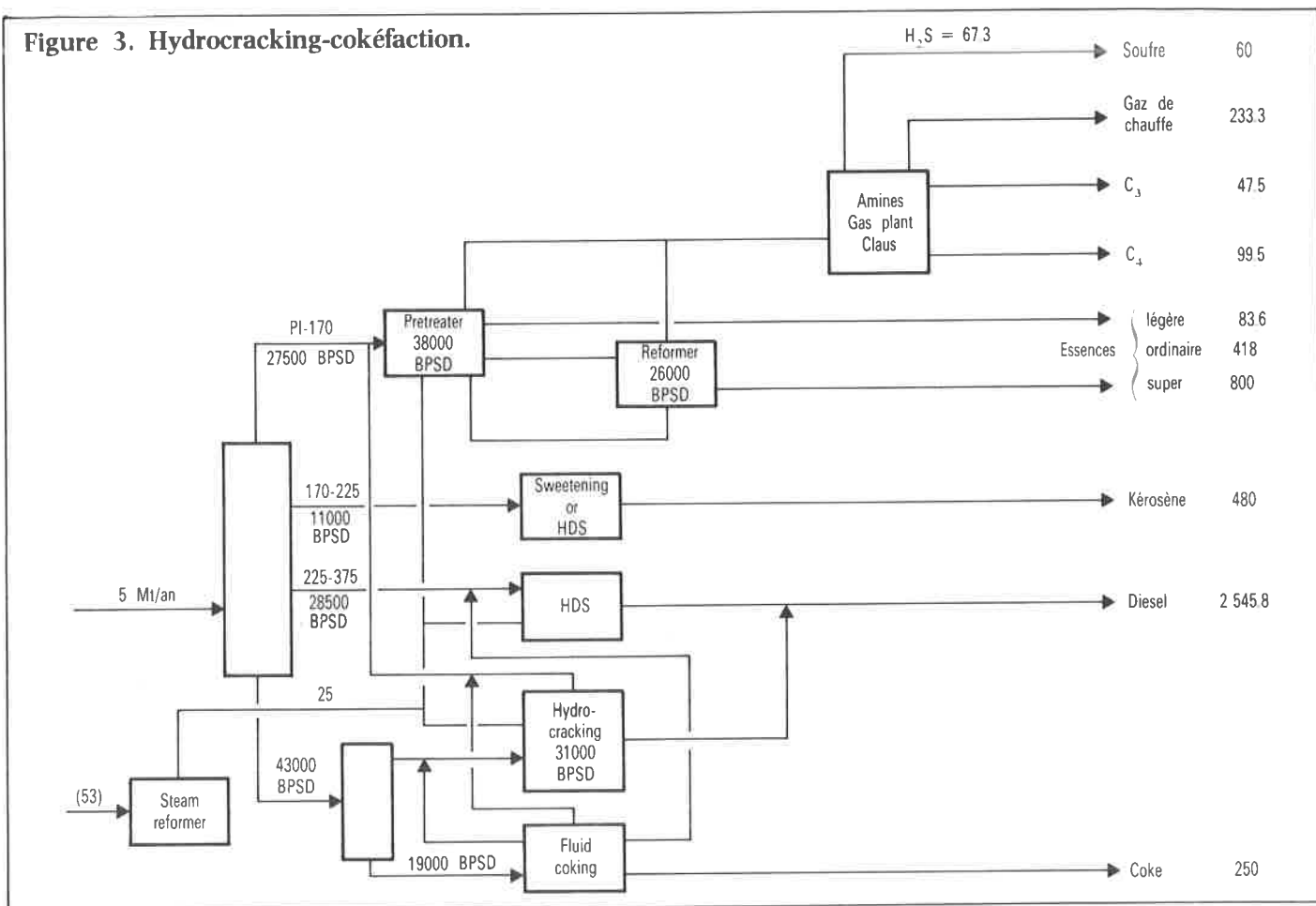


Figure 3. Hydrocracking-cokéfaction.



« L'alourdissement des bruts »

Le problème du traitement des lourds prendra nécessairement une autre dimension lorsque apparaîtront, sur le marché, des bruts dits « non conventionnels » qui se rapprochent, par maintes caractéristiques, des résidus sous vide des pétroles actuellement commercialisés (voir tableau 2).

Tableau 2. Quelles sont les caractéristiques d'un résidu lourd ou d'un brut lourd ?

- On peut les définir ainsi :
- Densité $\geq 0,930$
 - Viscosité à 100 °C (cSt) ≥ 100
 - % volume de 350 °C ≤ 25
 - Asphaltènes (% pds) ≥ 8
 - Carbone Conradson (% pds) ≥ 13
 - Ni + V (ppm) ≥ 50
 - Soufre (% pds) ≥ 4
 - Azote (ppm) : 1 000 à 10 000

Exemples :	Résidu atmos. Maya	Résidu sous vide Safaniya	Brut lourd Boscan
Densité	1,015	1,025	0,998
Viscosité à 100 °C (cSt)	590	5 900	228
Asphaltènes (% pds)	16,34	12,4	10,8
Carb. Conrad. (% pds)	19,30	22,0	15
Ni + V (ppm)	535	186	1 300
Soufre (% pds)	4,5	4,73	5,2
Azote (ppm)	5 000	4 200	7 000

La figure 4 montre comment ces pétroles extra-lourds se situent par rapport aux pétroles conventionnels sur une courbe montrant la variation de la viscosité d'un pétrole en fonction de sa fraction distillant au-dessous de 350 °C. Contenant en général moins de 25 % de « distillable », ces pétroles ont une densité souvent supérieure à 1. Leur viscosité est telle qu'ils ne sont pas transportables par les oléoducs habituels, ni même par tankers sans dispositifs adaptés. En outre, il est évident que les saumures, toujours présentes dans les bruts, seront, dans leur cas, particulièrement délicates à séparer.

Jusqu'à présent, et sans doute encore pour de nombreuses années, l'équilibre offre-demande de pétrole conventionnel est tel qu'il n'impose nullement le traitement des bruts lourds. La différence de prix, qui était de 7 à 9 \$ le baril il y a quelques années et qui a tendance maintenant à se réduire, n'offre pas jusqu'ici une incitation économique suffisante pour leur traitement. Cependant, l'alourdissement régulier de l'offre est un phénomène incontestable de long terme. Par ailleurs, l'importance des réserves connues de pétroles lourds (du même ordre de grandeur que celles des pétroles conventionnels) est telle qu'il est évident qu'à moyen terme ceux-ci seront amenés à jouer un rôle de plus en plus important dans le commerce mondial des produits pétroliers.

Le projet ASVAHL

En constituant le G.I.E. ASVAHL : Association pour la Valorisation des Huiles Lourdes, les partenaires français entendent répondre aux besoins des raffineurs découlant des grands phénomènes que nous venons de décrire. Il s'appuiera essentiellement sur les travaux déjà réalisés, et qui devront se poursuivre, chez nos opérateurs français et à l'I.F.P.

Les technologies retenues

Les difficultés rencontrées dans le raffinage des produits lourds sont essentiellement liées à la valeur élevée que prend le rapport carbone/hydrogène couramment trouvé dans ce type de produit. D'autres problèmes proviennent de la teneur souvent importante en impuretés telles que le soufre, l'azote, les métaux. Le raffinage de ces produits consiste donc, d'une part, à éliminer l'essentiel du

Glossaire

Désasphaltage :

Procédé physique permettant la mise en contact dans des conditions opératoires précises d'un résidu de distillation avec un solvant (propane, butane, pentane) qui précipite une fraction dite asphalte contenant tous les asphaltènes de la charge. L'autre fraction appelée huile désasphaltée est un produit qui peut être traité dans des unités de raffinage conventionnelles pour fabriquer des essences et des gas-oils.

Asphalte :

L'asphalte obtenu par le procédé de désasphaltage au pentane est un produit noir brillant solide à température ambiante.

Asphaltènes :

Ce sont les espèces chimiques contenues dans les pétroles qui présentent le caractère le plus réfractaire à tous les traitements que le pétrole subit. Ces asphaltènes sont caractérisés par une masse moléculaire élevée, une teneur élevée en métaux (vanadium, nickel) et azote.

Dessalage/Déshydratation :

Tous les bruts issus du puits de production contiennent de l'eau dite de gisement et des sels contenus pour une large part dans celle-ci. Cette eau et ce sel doivent être éliminés du brut avant son raffinage. Ce dessalage et cette déshydratation sont des opérations plus difficiles lorsqu'il s'agit de bruts lourds.

Bruts lourds ou extra lourds :

Pétroles bruts de densité et viscosité supérieures à celles des bruts dits conventionnels traités jusqu'à présent dans la plupart des raffineries existant dans le monde.

Lorsque les pétroles lourds ont une densité supérieure à celle de l'eau, ils prennent l'appellation de « extra lourds ». Si leur viscosité est supérieure dans le gisement à 10 000 centipoises on les appelle « bitume » (exemple : sables bitumineux de l'Athabasca, Canada).

Huiles lourdes :

Ce terme peut avoir deux significations. Il peut s'agir de bruts lourds (degré API < 20, viscosité supérieure à 50 cSt à 50 °C) et dont le potentiel double au moins les réserves de pétroles bruts conventionnels récupérables. Le terme « huiles lourdes » signifie aussi « produit pétrolier lourd » et en ce sens il contient la notion de résidu pétrolier de distillation.

Résidus :

On appelle résidu de distillation le produit de fond d'une colonne de distillation. Aujourd'hui les distillations les plus performantes permettent de distiller des produits jusqu'à un point d'ébullition de 550 °C environ. Ces résidus doivent être convertis en plus légers et cela constitue l'un des enjeux technico-économiques d'ASVAHL (Association pour la Valorisation des Huiles Lourdes).

Distillation sous-vide :

La distillation est opérée sous « vide » (c'est-à-dire sous pression réduite) lorsque l'on veut atteindre le « fond du baril ». Un tel « épuisement » du pétrole ne peut être obtenu

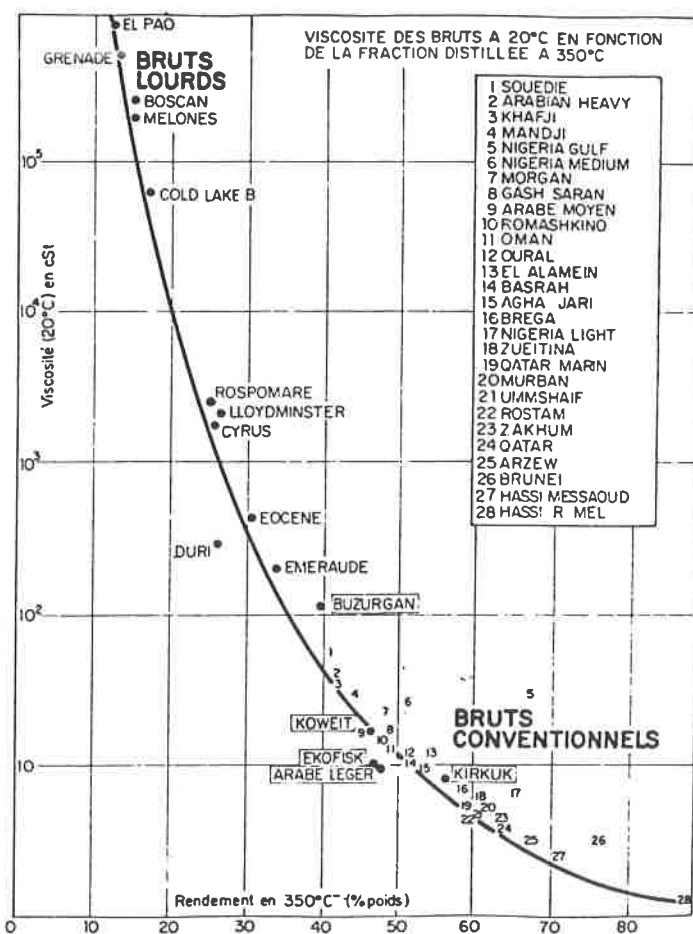


Figure 4.

par distillation classique sans craquer de manière incontrôlée les produits les plus lourds.

Fond du baril :

C'est la fraction du pétrole brut qui dans les raffineries françaises actuelles n'est plus utilisée qu'à la fabrication du fuel lourd. Le point d'ébullition de cette fraction est généralement supérieur à 550 °C.

Conversion :

Terme qui qualifie toute opération de raffinage qui transforme des produits lourds en produits plus légers.

Hydrotraitement :

Procédé grâce auquel on améliore la qualité d'un produit pétrolier lourd. L'utilisation d'hydrogène à haute pression permet d'éliminer une partie du soufre, de l'azote et des métaux contenus dans les résidus. Par hydrotraitement il est également possible d'augmenter le rapport hydrogène/carbone, ce qui conduit aussi à une amélioration de la qualité des produits. Le procédé d'hydrotraitement met en œuvre des catalyseurs.

Viscoréduction :

Procédé thermique soumettant le résidu à une température de l'ordre de 480 °C pendant un temps assez faible, visant simplement à réduire la viscosité de la charge qui est traitée. Un faible rendement en produits plus légers est obtenu. La viscoréduction est l'outil de conversion le moins coûteux que l'on peut trouver actuellement sur le marché des procédés de conversion profonde.

soufre et des métaux et, d'autre part, à rétablir l'équilibre carbone/hydrogène, soit en rejetant le carbone excédentaire, soit en hydrogénant directement la charge (voir tableau 3).

Des deux techniques de raffinage *avec rejet de carbone*, seule la seconde impliquant le désasphaltage a été choisie par ASVAHL, et ce pour diverses raisons.

En effet, la technologie du désasphaltage aux solvants lourds a été étudiée dans les laboratoires des partenaires depuis plusieurs années, de même que le procédé d'hydrotraitement qui lui est associé. Il y a donc là une possibilité de disposer à terme de procédés originaux alors, qu'*a contrario*, les diverses variantes de la technologie de cokéfaction ont déjà été largement développées aux U.S.A. depuis longtemps.

Un autre aspect important qui a guidé ce choix réside dans l'examen de la valorisation possible des divers produits obtenus par ces technologies.

Sur la figure 5, nous avons reporté de manière graphique simplifiée la valeur d'usage, rapportée à la thermie, de l'ensemble des produits issus du raffinage pétrolier.

Il apparaît clairement que si, des G.P.L. au fuel domestique, le raffineur dispose d'un « plateau » de valorisation relativement élevée, disons au-dessus de 20 centimes la thermie, en revanche, la valeur d'usage d'un fuel-gas ne peut être, au mieux, comparée qu'à

Tableau 3. Les solutions techniques.

- Voies de raffinage avec rejet de carbone.
 - . La cokéfaction + hydrotraitement des produits liquides + hydro-cracking ou cat-cracking (cokéfaction retardée, fluide, flexi).
 - . Le désasphaltage par solvants lourds + hydrotraitement des huiles désasphaltées et (ou) cat-cracking.
- Voies de raffinage sans rejet de carbone.
 - . La viscoréduction — l'hydroviscoréduction (ne changent pas le rapport C/H).
 - . L'hydrotraitement direct : hydrodémétallisation, hydrodésasphalténisation, hydroconversion (en lit fixe, lit bouillonnant, lit mobile, lit entraîné, avec catalyseur homogène).

celle du gaz naturel. A l'autre extrémité, le coke de pétrole se heurte naturellement au plafond de prix imposé par la thermie charbon.

Précisément, si les techniques de cokéfaction permettent de produire des quantités complémentaires intéressantes de produits liquides, elles donnent malheureusement lieu, comme nous l'avons vu, à des rejets importants de produits gazeux et solides qu'il sera difficile de valoriser, en particulier si la raffinerie n'est pas intégrée dans un complexe pétrochimique plus vaste susceptible par exemple de valoriser le coke de pétrole pour une production de gaz de synthèse ou à la rigueur d'hydrogène.

Quant aux voies de raffinage *sans rejet de carbone*, si la viscoréduction a déjà été largement étudiée, en revanche, les procédés d'hydrotraitement directs demanderont encore un effort considérable de démonstration. C'est incontestablement là un des objectifs majeurs du projet.

La structure de la plate-forme

La plate-forme expérimentale de Solaize comprend les éléments suivants (figure 6 et photo) :

- Une section de préparation de charges incluant une distillation atmosphérique, une distillation sous vide ainsi qu'une unité de déshydratation-dessalage spécialement étudiée pour pouvoir traiter des pétroles extra-lourds; elle permettra d'étudier les agents fluxants et les additifs les mieux adaptés ainsi que l'optimisation des conditions opératoires.
- Un ensemble d'unités de traitement proprement dit qui comprend tout d'abord un désasphaltage. Plutôt que de rechercher une extraction maximale des asphaltes en utilisant un solvant léger, par exemple le propane, on s'orientera dans cette unité vers l'optimisation du désasphaltage par le pentane permettant de ne séparer que les éléments les plus lourds (20 % au maximum de la charge). Les produits obtenus, solides, peuvent être assimilés à un coke de pétrole et destinés aux mêmes usages que lui.
- Un four de visco-réduction. Cette opération qui n'est qu'un cracking léger destiné à faciliter les opérations ultérieures de conversion pourra être effectuée sur la charge telle quelle ou en présence d'hydrogène.

• L'unité d'hydrotraitement catalytique qui est le véritable cœur de cette plate-forme comprend deux réacteurs en acier inoxydable de plus de 30 mètres de hauteur fonctionnant en série. Au départ, ils ont été conçus avec un lit fixe, mais ils seront susceptibles ultérieurement de fonctionner suivant la technique du lit bouillonnant mobile. Leur taille et leur capacité de traitement (plusieurs tonnes/heure) leur permettront de fonctionner dans des conditions thermodynamiques proches de celles des futures unités industrielles, le facteur d'extrapolation étant de 50 à 100.

Le premier réacteur sera plus spécialement destiné à la séparation du soufre et des métaux de la charge. On espère que le catalyseur pourra « piéger » son propre poids de métaux lourds sans perte excessive de son activité. Le second tube sera donc plus spécifiquement un réacteur d'hydrogénation. Les conditions opératoires possibles : plus de 180 bars, plus de 400 °C, inhabituelles dans le domaine du raffinage rappellent, en revanche, celles qui ont été adoptées dans les procédés d'hydroliquéfaction du charbon. On ne peut s'empêcher, ici, de rapprocher ces deux technologies qui travaillent sur des concepts et avec des objectifs analogues. On notera simplement que l'utilisation de catalyseurs au cobalt et molybdène, envisagée pour certains procédés de traitement du charbon, se heurte à une difficulté majeure : la présence de quantités toujours importantes de cendres dans le produit de départ. La « démétallisation » d'un brut lourd devrait, de ce point de vue, soulever des problèmes techniques difficiles certes, mais non pratiquement insurmontables comme dans le cas du charbon. Il est évident que, comme dans le cas du charbon, il faudra rechercher le catalyseur et les conditions qui permettent une conversion maximale du résidu en produits distillables, c'est-à-dire en évitant autant que possible la production de gaz et surtout de brai qui n'a qu'une valeur guère supérieure à celle du coke.

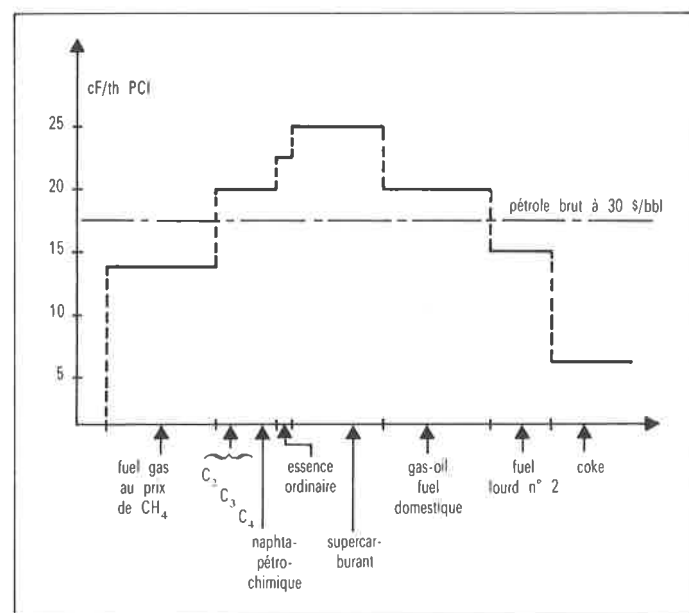


Figure 5. Ordre de grandeur du coût rapporté à la thermie, en raffinerie, des principaux produits pétroliers.

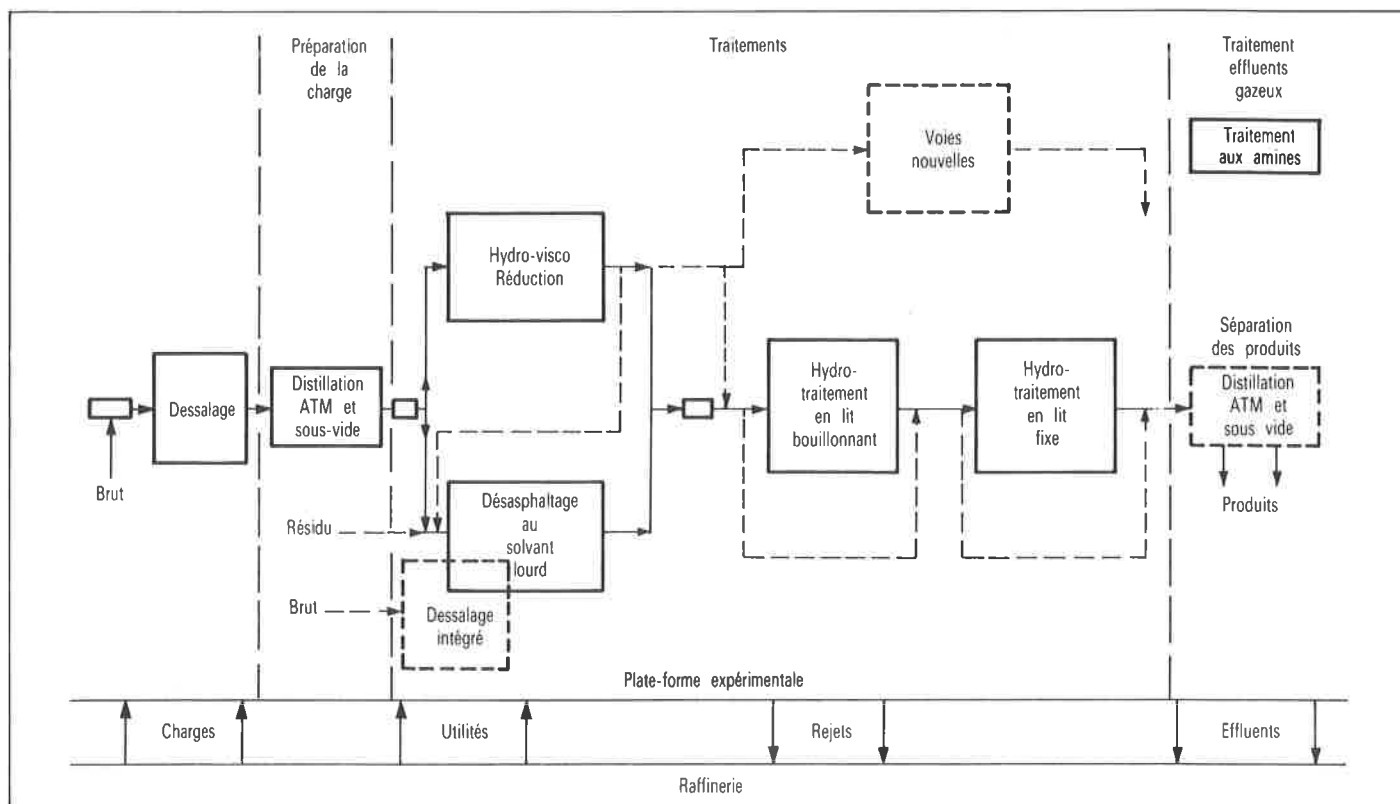


Figure 6. Schéma général de la plate-forme d'expérimentation de traitement des huiles lourdes.



L'hydrogène est fourni par le vapocraqueur de la raffinerie. La boucle d'hydrogène comporte sur la plate-forme une unité de désulfuration à la monoéthanolamine.

Naturellement, on trouve également sur le site tous les besoins en stockage et en contrôle dont l'importance et la complexité découlent de la recherche d'une flexibilité maximale de fonctionnement qui était nécessaire compte tenu du large éventail de matières premières que l'on souhaite pouvoir étudier.

Pour le reste, fournitures d'utilités, traitement des rejets, etc., la plate-forme ASVAHL, située en limite de batterie de la raffinerie de Feyzin, se trouve dans une position évidemment favorable.

Un grand projet pour un coût raisonnable

Avec un investissement de 250 millions de francs, des dépenses annuelles de fonctionnement de l'ordre de 80 millions de francs et une durée d'activité qui voisinera sans doute la dizaine d'années, ce projet s'inscrit incontestablement dans les grandes entreprises de développement des nouvelles techniques de conversion énergétique.

Il mobilisera des sommes d'argent analogues à celles qui sont engagées dans la mise au point des grands procédés de gazéification de charbon et beaucoup moins que pour l'hydroliquéfaction de ce même charbon, avec un objectif final vraisemblablement beaucoup plus réaliste, en tous cas à moyen terme.

Décidé et réalisé en un laps de temps relativement court (3 ans), il témoigne de l'ambition de la recherche française dans le domaine pétrolier et que c'est peut-être plus qu'une boutade que d'affirmer que « si nous n'avons pas de pétrole, nous avons des idées » !

Unité semi-industrielle de traitement des résidus et des bruts lourds ASVAHL (Elf, Total, Institut Français du Pétrole).

Mlle A. Hebert ¹
Mlle C. Dufour ¹

Les Olympiades Internationales de Chimie

Depuis 1968, se déroule, chaque année, une compétition entre des lycéens de plusieurs pays, mettant en jeu les connaissances et le savoir-faire acquis en chimie, ce sont les Olympiades Internationales de Chimie. Elles font l'objet de cet article. Après avoir rappelé l'historique et l'organisation de cette compétition, on donne quelques exemples illustrant l'importance accordée par plusieurs pays à la sélection et à la préparation de leurs représentants, ainsi que l'impact que peuvent avoir les épreuves sur l'enseignement de la chimie et sur l'éveil de vocations de chimistes, ingénieurs ou chercheurs. La participation de candidats français est ensuite évoquée. Quelques exemples de textes d'épreuves posées ces dernières années fixent le niveau actuel de la compétition.

1. Historique

Les Olympiades Internationales de Chimie (O.I.C.) ont eu lieu pour la première fois à Prague, en 1968, organisées à l'initiative du comité pour les Olympiades de Chimie de Tchécoslovaquie. Depuis, des O.I.C. se sont déroulées, chaque année, dans un pays différent, d'abord en Europe de l'Est (Tchécoslovaquie : 1968 et 1977, Pologne : 1969 et 1978, Hongrie : 1970 et 1975, U.R.S.S. : 1972 et 1979, Bulgarie : 1973 et 1981, Roumanie : 1974 et 1983, R.D.A. : 1976). Depuis quelques années, compte tenu du nombre grandissant de pays participants, les O.I.C. se sont déplacées en Autriche (Vienne, 1980), en Suède (1982). En 1984, les O.I.C. se dérouleront dans la première quinzaine de juillet à Francfort (R.F.A.).

Dans le même temps, les délégations s'adjoignent des observateurs : U.S.A., Venezuela, Nigéria, par exemple.

La France a envoyé, pour la première fois, une délégation aux XIII^e Olympiades à Burgas (Bulgarie en 1981). Deux observateurs français, l'année précédente, étaient allés s'informer à Vienne des conditions de participation et des modalités pratiques des épreuves.

La liste des pays qui ont concouru en 1983, à la XV^e version des O.I.C. s'établit ainsi : Autriche, Bulgarie, Danemark, Finlande, France, Grande-Bretagne, Hongrie, Italie, Norvège, Pays-Bas, Pologne, R.D.A., R.F.A., Roumanie, Tchécoslovaquie, U.R.S.S., Yougoslavie, Suède.

2. Principes d'organisation des épreuves

Les règles qui président à l'organisation des épreuves ont été élaborées au fil des années, selon l'expérience acquise par les promoteurs et en fonction du nombre de candidats qui n'a fait que croître. Cette augmentation des candidats ne va pas sans poser quelques problèmes. Elle a entraîné la nécessité d'établir un

règlement précis, visant à assurer la neutralité des organisateurs, d'une part, l'impartialité et la justice la plus complète dans le mode de correction, d'autre part. En outre, chaque candidat doit posséder un texte des énoncés dans sa propre langue maternelle, texte dont le contenu doit être rigoureusement identique quelle que soit la traduction.

Les points principaux auxquels toutes les délégations ont jusqu'à présent donné leur accord précisent que :

a) La compétition est ouverte à des élèves de l'enseignement secondaire effectuant des études non spécialisées en chimie, afin d'améliorer l'impact de l'enseignement de la chimie à destination de tous les jeunes se destinant à toutes sortes d'activités, chimiques ou autres.

Les O.I.C. donnent ainsi la possibilité aux candidats et à leurs accompagnateurs d'établir des relations amicales entre eux, d'échanger les résultats de leurs expériences nationales dans le but de promouvoir la chimie.

Les épreuves sont conçues pour encourager l'emploi des connaissances théoriques, la créativité, ainsi que la connaissance des applications pratiques et leur mise en œuvre. La compétition sollicite des qualités de persévérance, de rapidité, de soin, de sûreté, aussi bien du point de vue des épreuves théoriques qu'au cours des manipulations au laboratoire.

b) Chaque délégation est constituée de quatre élèves d'établissements secondaires non spécialisés en chimie et de deux accompagnateurs. Ces derniers font partie du Jury International, l'un comme chef de délégation, l'autre comme directeur pédagogique.

Seuls les élèves régulièrement inscrits dans un établissement secondaire de leur pays, au moment des épreuves, sont admis dans la compétition.

Les accompagnateurs doivent être capables de traduire dans la langue maternelle des candidats les textes officiels des exercices, puis d'effectuer les corrections selon les barèmes remis, et d'apprécier les solutions rédigées des problèmes. Le pays

¹ Inspecteur Pédagogique Régional, Lycée technique de Melun, rue Branly, 77000 Melun.

organisateur des épreuves désigne le président et le vice-président du Jury international. Ce pays assume, en outre, la charge du logement et les frais de vie des délégations pendant la session, chaque délégation prenant en charge ses déplacements hors des frontières du pays hôte.

Il existe quatre langues officielles : allemand, anglais, français et russe; des traductions des textes des épreuves dans ces quatre langues sont fournies aux délégations lors des séances de travail.

c) Le Jury international est constitué de tous les chefs de délégation et directeurs pédagogiques. Il a pour travail, pendant les Olympiades, de mettre au point, en séance plénière, les textes des exercices qui lui sont proposés par les professeurs d'Université et du second degré du pays organisateur. Tous les points faisant l'objet de discussions sont soumis au vote, la majorité simple décidant dans tous les cas. Ensuite, chaque traduction reçoit l'approbation du président du Jury, car elle doit être en conformité complète avec les décisions prises en séance plénière.

Le secret des travaux de mise au point et de traduction effectués par le Jury international est assuré par une organisation « ad hoc » : on isole très strictement les candidats des accompagnateurs membres du Jury entre le moment du début du travail sur les énoncés et la distribution des sujets.

Une fois les épreuves écrites, théoriques ou expérimentales, terminées et rendues, le Jury établit le barème en détail, effectue une double correction (une correction par les chefs de délégation, une autre par les donneurs locaux des sujets), discute des points litigieux, établit le classement.

d) Les épreuves proprement dites sont réparties en deux groupes distincts qui se déroulent à deux jours d'intervalle.

La première partie consiste en la résolution d'exercices théoriques, sans l'aide d'aucune documentation et d'une durée de cinq ou six heures. Les candidats répondent évidemment dans leur langue maternelle, ils effectuent leurs calculs à la calculatrice. L'ensemble est noté sur 60 points.

La seconde partie est une série de manipulations individuelles, réalisées au laboratoire : analyse quantitative, analyse qualitative organique et inorganique, préparations d'espèces chimiques. Cette partie dure de quatre à six heures.

Afin d'aider chaque pays participant à préparer ses candidats, l'organisateur envoie, quelques semaines avant l'ouverture des Olympiades, une série d'une cinquantaine de problèmes avec leurs solutions, correspondant à ceux qui feront l'objet des épreuves : chacun peut ainsi mieux se rendre compte à la fois des limites du programme et de l'esprit dans lequel il convient d'aborder la compétition*.

e) Le classement est individuel, et non pas par équipes nationales. Des médailles d'or sont décernées à 10 % des candidats, puis des médailles d'argent aux 20 % suivants, enfin des médailles de bronze aux 30 % suivants.

3. L'impact des Olympiades

Dans certains pays, qui participent depuis des années aux O.I.C., le retentissement est devenu si grand que de véritables Olympiades nationales, épreuves de haut niveau, sont organisées afin de sélectionner les candidats aux épreuves internationales. Dans ce cas, la préparation est intensive, s'étalant parfois sur plusieurs années, avec différents niveaux. Dans plusieurs pays, l'organisation d'Olympiades nationales a précédé de plusieurs années la participation aux Olympiades internationales.

Les sélectionnés aux O.I.C. obtiennent des facilités, non seulement pour leur préparation, mais également pour la poursuite de leurs études supérieures. En U.R.S.S., par exemple, les médaillés des Olympiades internationales entrent de droit à l'Université (alors que

l'entrée normale s'y fait par concours). A titre d'exemple, décrivons rapidement le système de préparation et de sélection de quelques pays.

En Roumanie, un concours commun a lieu pour les quatre niveaux de l'enseignement secondaire, pour tous les établissements. Dix élèves sont sélectionnés, ils viennent suivre une préparation intensive de deux semaines au début du mois de mai à l'Université de Sofia. Les cinq meilleurs obtiennent des facilités et dispenses pour leur baccalauréat, afin de pouvoir aller suivre un deuxième stage à la fin du mois de mai.

En Grande-Bretagne, il existe une autre forme d'Olympiades; c'est une compétition publique dans le style des jeux radiophoniques. Cette compétition, qui remporte un très grand succès public en est à sa quatrième ou cinquième année d'existence.

En Suède, la recherche d'élèves volontaires s'effectue, à partir du mois d'octobre, par envoi dans les lycées de textes d'exercices à résoudre. L'an dernier, six cents volontaires se sont manifestés en retournant leurs solutions. Un test écrit, supervisé par leurs professeurs, a permis de retenir deux cents noms. L'entraînement se poursuit pour ces deux cents, à qui il est proposé un second test (écrit + travaux pratiques) en mars : il en reste alors dix qui sont regroupés à l'Université de Göteborg pour un stage d'une semaine.

En Bulgarie, il y a quatre-vingt mille inscrits, puis vingt mille au tour départemental d'où émergent quarante à soixante-dix personnes. Parmi elles, les dix premières sont regroupées en juin pour suivre un cours préparatoire spécial de vingt-cinq jours.

En R.D.A., trois cents étudiants sont sélectionnés en provenance de toutes les écoles. Ils participent au tour national de classement avant d'être regroupés dans un « camp-école » de formation qui dure plusieurs semaines.

En Hongrie, six mille élèves concourent au tour préliminaire de sélection, le deuxième tour de sélection regroupe cent soixante-seize concurrents. Les vingt-cinq meilleurs prennent part à la troisième partie sélective.

En Finlande, l'Olympiade nationale a regroupé des élèves d'une quarantaine d'écoles de tout le pays. Les cinquante finalistes sont envoyés à un cours d'entraînement qui se termine par la sélection d'une douzaine poursuivant leur préparation à la Faculté de technologie de l'Université d'Helsinki pendant l'été de l'année précédant leur participation éventuelle aux O.I.C.

En U.R.S.S., l'Olympiade nationale comprend cinq niveaux : au niveau scolaire (7^e à 10^e année) peuvent prendre part, s'ils le désirent, la totalité des 1 500 000 élèves de ce niveau. Les Olympiades des quartiers et des villes constituent le deuxième niveau, ce qui représente encore trois-cent mille élèves, dont dix mille sont sélectionnés. Il en reste mille cinq cents à l'échelon régional, puis cent cinquante au niveau national. La plus grande partie de la préparation aux Olympiades s'effectue en plus des obligations scolaires (cercles de chimie, associations scientifiques d'élèves...). Un cours d'un mois de préparation aux O.I.C. est prévu pour les six meilleurs concurrents de l'année.

En R.F.A., basée sur le volontariat, la participation de candidats qui se présentent librement, en dehors de leur école, a regroupé cette année deux cent cinquante élèves dont cent trente ont été choisis pour l'étape ultérieure. Il s'agit d'une compétition, non pas de masse, mais entre « experts » sous l'égide de l'Université de Kiel à laquelle a été confiée, au niveau fédéral, le soin d'organiser cette activité. La sélection comprend quatre étapes, la première comportant des problèmes à résoudre chez soi. Un séminaire de sélection regroupe trente concurrents, puis les dix meilleurs poursuivent leur préparation pendant une semaine, parmi lesquels cinq seront finalement sélectionnés.

* Rappelons qu'il n'existe pas de programme officiel pour les Olympiades de chimie (contrairement aux Olympiades de physique, par exemple).

Il ressort de ces quelques exemples que si la France souhaite participer régulièrement aux Olympiades de Chimie, il deviendra indispensable d'assurer une véritable sélection des élèves, en recherchant les plus motivés, assez longtemps avant la compétition. Une préparation, dans l'esprit même des épreuves, devra ensuite être dispensée à ces élèves sélectionnés, dans des conditions qu'il conviendra de préciser.

Dans la mesure où aucune épreuve de chimie n'existe au Concours Général, la mise sur pied d'une délégation nécessite une prospection des élèves basée sur une organisation particulière. Il n'est pas impensable de rêver également à une Olympiade nationale qui pourrait, en même temps, être le support d'une promotion dans le public scolaire, de l'enseignement de la chimie.

4. La participation française aux O.I.C.

La France participe, depuis 1981, aux Olympiades. Aucune sélection des élèves n'a eu lieu en 1981, aucun élève n'a été médaillé cette année là. En 1982, une préparation légère, concernant une cinquantaine d'élèves a été organisée dans cinq grandes villes avec la collaboration de quelques professeurs de lycées. Un test de sélection commun, proposé au mois de mai, a permis de sélectionner une douzaine d'élèves. Ces élèves sont venus passer une semaine à Paris, avant les compétitions au lycée technique de chimie, physique, biologie, rue Pirandello (E.N.C.). Pendant cette semaine, les professeurs de l'E.N.C. et quelques autres enseignants, notamment de l'Université, sont venus donner à ces lycéens des compléments théoriques, et leur apprendre un certain nombre de bases expérimentales, en travaux pratiques. Un test de sélection final a dégagé 4 lycéens dont 3 ont réussi à remporter une médaille de bronze.

Le même dispositif de préparation et de sélection a fonctionné pour la participation aux XV^e O.I.C., avec l'aide (comme les 2 années précédentes) du Ministère de l'Éducation Nationale et de l'Union des Industries chimiques. Cette fois, nos représentants ont remporté deux médailles d'argent et une médaille de bronze.

L'expérience acquise par les professeurs et les accompagnateurs français est maintenant suffisamment développée pour que l'on puisse envisager des résultats réguliers, se situant parmi les meilleurs, pour nos représentants. Par ailleurs, nos partenaires étrangers attendent de nous que nous tenions notre bonne place, dans le concert international, place justifiée aussi bien par l'importance industrielle de la chimie française, que par la réputation qui est faite de notre enseignement secondaire hors des frontières. D'ailleurs le pays de Lavoisier peut-il se permettre de rester longtemps au second plan dans une discipline telle que la chimie ?

5. La chimie et les activités extra-scolaires

On entend par activité extra-scolaire, quels qu'en soient le sujet et la discipline d'enseignement auxquels elle se rattache, toute participation d'un collégien, lycéen ou étudiant, en dehors des heures normales d'enseignement, à un travail (en général collectif) qui prolonge et enrichit l'apport des connaissances acquises en cours.

En chimie, les types d'activités extra-scolaires peuvent se dérouler dans des cadres très variés : foyer socio-éducatif d'un établissement scolaire, club scientifique affilié à une association telle que l'Association Nationale Sciences Technique Jeunesse (ANSTJ) ou à une Maison des Jeunes et de la Culture (M.J.C.), etc.

L'importance et la variété des activités extra-scolaires scientifiques sont très différentes d'un pays à l'autre. Ainsi, en Tchécoslovaquie

et pays voisins, des élèves sélectionnés et très motivés sont regroupés dans des « maisons de pionniers », à raison d'une demi-journée par semaine, et y pratiquent un approfondissement très organisé et structuré, en laboratoire, de leurs connaissances.

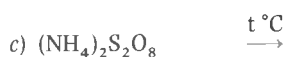
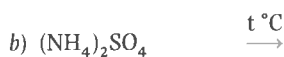
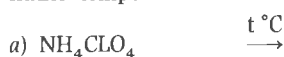
En R.F.A. comme en Grande-Bretagne, des lycéens et étudiants passionnés par une recherche personnelle de nature scientifique, se regroupent plus ou moins spontanément pour réaliser leur « hobby » : ils sont souvent soutenus soit par des universitaires, soit par des initiatives d'industriels.

En France, on a cherché à développer depuis quelques années, à côté des clubs socio-éducatifs qui existent depuis très longtemps, la mise en place de projets d'activités éducatives (P.A.E.) au niveau de plusieurs classes d'un collège ou d'un lycée, voire de l'ensemble de l'établissement. Ces P.A.E. sont l'émanation d'initiatives d'élèves et de professeurs. L'étude statistique des sujets des P.A.E. montrent que les projets scientifiques sont relativement minoritaires, et que parmi eux, les thèmes « chimiques » sont quasiment inexistantes. Alors que dans plusieurs pays, les Olympiades (nationales et internationales) sont en liaison étroite avec l'existence des activités extra-scolaires, il n'en est rien, pour le moment, en France.

6. Exemples de sujets proposés

Problème n° 1 (sur 12 points)

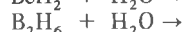
A. Montrer par des équations chimiques, comment se produisent les décompositions thermiques des sels d'ammonium suivantes, à haute température et sans explosion.



I. Les composés formés à partir des éléments de la deuxième période et de l'élément hydrogène, ont les formules suivantes = LiH, BeH₂, B₂H₆, CH₄, NH₃, H₂O, HF.

Précisez :

- lesquels de ces composés sont solides aux conditions ambiantes standard et justifiez votre choix;
- lesquels sont ioniques;
- lesquels sont des composés polymères;
- lesquels ne réagissent pas avec de l'eau dans les conditions ambiantes standard;
- quels sont les produits des réactions suivantes :



f) en considérant que les hydrures NH₃, H₂O, HF, sont des acides, dans certaines conditions, écrivez les formules des bases conjuguées et mettez-les en ordre par forces croissantes.

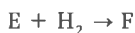
Chimie organique (sur 6 points)

- Épreuve théorique : Problème n° 6

Un mole de substance A réagit avec 3 moles de substance B, successivement, en solution aqueuse, sous l'action d'un catalyseur basique (par exemple Ca(OH)₂).



Par hydrogénation, la substance E est transformée en F :



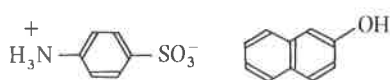
F a la composition suivante : C = 44,18 %, H = 8,82 %, O = 47 % et la masse moléculaire M = 136.

Supposons que 13,6 g de F réagissent avec 40,8 g d'anhydride acétique et donnent seulement la substance C et de l'acide acétique, on demande de déterminer les substances A, B, C, D, E, F et G et d'indiquer les équations des réactions qui ont eu lieu.

● Épreuve expérimentale : Problème n° 8 (sur 10 points)

Dans les éprouvettes A, B, C et D on trouve quatre dérivés du benzène contenant un ou deux groupes fonctionnels de trois types différents. Identifiez les groupes fonctionnels des substances A, B, C et D en employant des réactifs du râtelier. Justifiez le choix en écrivant les équations des réactions d'identification effectuées. Utilisant en tant que réactants les quatre substances A, B, C et D et des réactifs du râtelier, préparez quatre colorants organiques, puis écrivez les équations des réactions effectuées.

Réactifs proposés :



$H_2N - CO - NH_2$; $NaNO_2$; $HNACO_3$; solutions de H_2SO_4 , $NaOH$, $FeCl_3$.

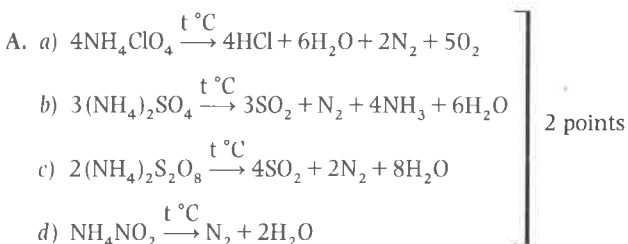
Commentaires

● n° 1. A et I : ces exercices de chimie minérale exigent à la fois des connaissances solides et l'utilisation de ces connaissances dans la résolution de problèmes précis. Les connaissances requises sont supérieures à celles possédées par la plupart des élèves des classes de Mathématiques spéciales P; elles correspondent davantage au programme des départements de chimie des Instituts Universitaires de Technologie (I.U.T.) ou des sections de Techniciens Supérieurs (S.T.S.).

● n° 6 : cet exercice de synthèse, en chimie organique, nécessite une bonne assimilation du cours (aldolisation) et beaucoup d'initiative. Le niveau est supérieur à celui de baccalauréat, il correspond plutôt à celui de Mathématiques spéciales P, ou au baccalauréat F6 (chimie).

● n° 8, expérimental : demande à la fois des connaissances et savoir-faire (chimie organique qualitative, préparation de colorants). Le niveau est sensiblement I.U.T., Mathématiques Spéciales P, baccalauréat F6.

Solution du problème n° 1



- | | | |
|---|---|------------|
| <p>I. a) $LiH, (BeH_2)_n$ 0,3 p.</p> <p>b) LiH 0,3 p.</p> <p>c) $(BeH_2)_n$ 0,3 p.</p> <p>d) CH_4 0,3 p.</p> <p>e) $BeH_2 + 2H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + 2H_2$ 0,3 p.</p> <p> $B_2H_6 + 6H_2O \rightarrow 2B(OH)_3 + 6H_2$ 0,3 p.</p> <p> $B_2H_6 + 2LiH \rightarrow 2LiBH_4$ 0,3 p.</p> <p>f) $NH_2^- > HO^- > F^-$ 0,3 p.</p> | } | 2,4 points |
|---|---|------------|

Solution du problème n° 6

1. On détermine la formule moléculaire de F

$$\frac{44,18}{12} = 3,68; \quad \frac{8,82}{1} = 8,82; \quad \frac{47}{16} = 2,94$$

$$C : H : O = \frac{3,68}{2,94} : \frac{8,82}{2,94} : \frac{2,94}{2,94} = 1,25 : 3 : 1 = 5 : 12 : 4$$

Il résulte :

$$(C_5H_{12}O_4)_n \quad M_{C_5H_{12}O_4} = 5 \cdot 12 + 4 \cdot 16 + 12 \cdot 1 = 136$$

Donc $n = 1$

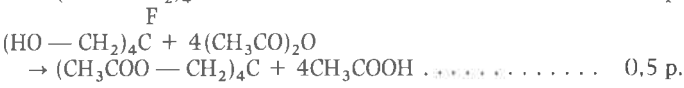
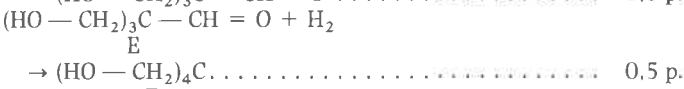
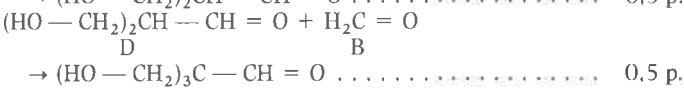
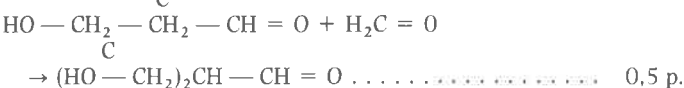
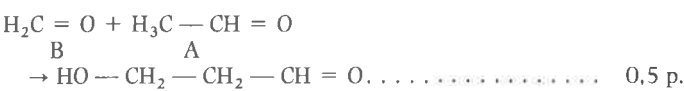
Il en résulte donc la formule moléculaire $C_5H_{12}O_4$... 1 point.

2. Étant donné qu'il réagit avec l'anhydride acétique, F pourrait être un alcool mono ou polyhydroxylique. S'il était un alcool monohydroxylique il faudrait que 136 g réagissent avec 102 g d'anhydride acétique. En réalité, $13,6/136 = 1/10$ mole réagissent avec $40,8/102 = 4/10$ mole d'anhydride acétique, donc F est un polyol (tétrol) 1 point.

3. F provient de la réduction de E, donc E contient un groupe carbonyle et trois groupes OH. 0,5 point.

4. E provient de trois molécules B et une molécule A. Ayant trois groupes OH et un groupement CO et les conditions de réaction étant celles de la condensation aldolique, il résulte que A est l'acétaldéhyde, tandis que B est le formaldéhyde. Les composés C et D sont les produits de la condensation aldolique successive de l'acétaldéhyde. 1 p. + 2,5

Avec le formaldéhyde :



Total = 6 points

Quelques informations sur les travaux actuels du réseau ReCoDiC *

M. Gomel¹

ReCoDiC est un réseau interuniversitaire francophone créé en 1976, avec le soutien de la Direction des Enseignements Supérieurs, en vue du développement coopératif des innovations, recherches, études et toutes réalisations utiles à l'enseignement universitaire de la chimie en langue française.

Tous les documents cités et les informations complémentaires sont disponibles auprès du Secrétaire Général et du (de la) Secrétaire du Groupe concerné (cf. liste ci-dessous § 7).

1. Publications

- Bulletin Général ReCoDiC Informations, mai 1983; et Publications et documents en didactique de la chimie, mai 1983.
- Bull. idem octobre 1983; Publ. idem octobre 1983.

Pour « Publications et documents en didactique de la chimie », voir en Annexe 1, la note d'information à ce sujet.

- Bulletins ou Documents de liaison des Groupes ReCoDiC : divers bulletins et/ou documents ont été publiés par les Groupes :
2 : Chimie universitaire et information du Grand Public;
3 : Chimie et enseignement médical;
7 : Enseignement assisté par multimédia;
8 : Enseignement assisté par ordinateur;
12 : Formation des Maîtres de sciences physiques;
14 : Liaisons enseignement chimie-industries;
11 (et 10) : Enseignement chimie 1^{er} cycle et « Échec scolaire » (à l'université).

La plupart de ces documents comportent des propositions de thèmes de travaux didactiques concernant spécifiquement chaque groupe.

2. Séminaires des divers Groupes ReCoDiC

Groupes : 8 (janvier 1983; Toulouse); 2 (juin 1983; Paris); 12 (juillet 1983; Paris); 7 (septembre 1983; Paris); 14 (décembre 1983; Paris).

Plusieurs de ces réunions ont eu lieu avec la participation de représentants de l'Union des Industries Chimiques, de l'Union des Physiciens, de l'Union des Professeurs de Spéciales, de Commissions Enseignement spécialisées (GFP par ex.).

3. Prochaines réunions (Paris)

Réunions programmées (janvier-avril 1984) :

- Groupes 10 et 11 : Problèmes didactiques spécifiques du 1^{er} cycle universitaire, échecs, hétérogénéité, etc.
- Groupe 4 : Didactique de la chimie théorique*.

* Organisée en collaboration avec la Division Enseignement de la Société de Chimie Physique.

- Groupe 5 : Didactique de la thermodynamique.

4. Stages annoncés pour 1984

4.1. Stages organisés

- 1 stage préparé par le Groupe 8 (Enseignement Assisté par Ordinateur) à Toulouse.
- 1 stage préparé par le Groupe 7 (Enseignement Assisté par Multimédia) à Bruxelles.

4.2. Stage à l'étude

- Le groupe 15A (thème éventuel : la pédagogie participative).

5. Cycle de conférences didactiques

(Cf. en Annexe 2, la note d'information à ce sujet).

- 1^{re} conférence (Pr. J. Weber, Genève) à Paris (P. et M. Curie) et Poitiers.
- 2 autres conférences prévues de février à juin 1984 à Paris, et d'autres universités.

6. Autres moyens « logistiques » mis à la disposition de travaux didactiques

- 6.1. Assistance en bilimétrie; analyse de données.
- 6.2. Annuaires* (et listes*) ReCoDiC (pour facilitation des collaborations interuniversitaires).
- 6.3. Subventions ReCoDiC (« fiches projets » disponibles sur demande).

7. Les secrétaires des Groupes ReCoDiC (tableau p. suiv.)

8. Soutien des activités du Réseau ReCoDiC

Les diverses activités du Réseau ReCoDiC bénéficient du soutien de la Direction des Enseignements Supérieurs, de la Mission Interministérielle MIDIST, de plusieurs universités, de certaines industries chimiques et leur Union l'UIC, etc.

9. Le Réseau ReCoDiC coopère

Avec toutes les organisations intéressées au développement de l'enseignement de la chimie : Commissions de spécialistes (GFP, CEFRAFOR, Comb. Inst., etc.); Divisions Enseignement des Sociétés de chimie (Soc. Chim. Fr., Soc. Chim. Phys., Soc. Chim. Belg., etc.); Associations professionnelles (Un. des Phys., Un. des Prof. Spé., etc.).

* Annuaires (et listes) d'inscrits par groupe ReCoDiC. Listes des équipes (ou laboratoires) travaillant en didactique de la chimie.

* Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie.

¹ Secrétaire Général du Réseau ReCoDiC, Laboratoire de Chimie XIII, Faculté des Sciences, 40, av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

1. Bibliographies sélectives par thèmes (mises au point critiques et graduées)	M. le Pr Kappenstein	Faculté des Sciences, Lab. Chimie V, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex
2. Chimie Universitaire et Information du Grand Public	Mme Thibault	Université Paris 6, Service DEUG-SSM1, Bât. F, 2 ^e étage, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex
3. Chimie et Enseignement médical	Mme Davous	Université Paris 6, Service DEUG-SSM1, Bât. F, 2 ^e étage, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex
4. Didactique de la chimie théorique	M. le Pr Sauvaitre	Faculté des Sciences, Département de chimie, avenue L.-Sallenave, 64000 Pau
5. Didactique de la thermodynamique	M. le Pr Onillon	Faculté des Sciences, Lab. chimie du solide, Domaine universitaire, 33405 Talence
6. Docimologie-Enseignement par objectif	Mme Berçot	Faculté des Sciences, Lab. chim. organique appliquée, avenue de Villeneuve, 66025 Perpignan Cedex
7. Enseignement Assisté par Multimédia (EAM)	Mme le Pr Wilmet	Université Libre de Bruxelles, Lab. chimie générale I, 50, avenue F.-Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgique
8. Enseignement Assisté par Ordinateur (EAO)	M. le Pr Luft	Faculté des Sciences, Centre Recherche Pédagogique CRPRD, Campus Valrose, 06034 Nice Cedex
9. Enseignement en chimie (et ingénierie didactique) dans la Coopération	M. Dumon	École Normale Supérieure Souissi, B.P. 773, Rabat Agdal, Maroc
10. Enseignement de la chimie aux étudiants étrangers des universités françaises	M. Kraemer	Faculté des Sciences, Lab. des hétérocycles de P et N, Bât. II, R1, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse
11. Enseignement de la chimie en 1 ^{er} cycle et « échec scolaire » (à l'université)		
12. Formation des Maîtres de sciences physiques	Mlle Germa	Faculté des Sciences, Lab. des hétérocycles de P et N, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex
13. Histoire des sciences et épistémologie en didactique de la chimie	Mme Goupil-Sadoun	Centre Alexandre-Koyré, 12, rue Colbert, 75002 Paris
14. Liaisons « enseignement chimie-industries »	Mme Duboc	Université Paris 6, Service Formation des Maîtres, Bât. F-635, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05
15A. Pédagogies dites directives et non directives	Mme Scheidecker	Faculté des Sciences, Lab. de chim. organique du fluor, Campus Valrose, 06034 Nice Cedex
15B. Relations enseignants-étudiants	M. le Pr Lepoutre	F.U.P.L., Laboratoire de chimie physique, 13, rue de Toul, 59046 Lille Cedex

Annexe 1 : Note d'information sur « Publications et documents en didactique de la chimie »

« Publications et documents en didactique de la chimie » est un supplément (réduction-offset) diffusé de façon apériodique, le plus souvent avec le Bulletin Général « ReCoDiC-Informations ».

Il s'agit d'un essai du Réseau ReCoDiC en vue de l'objectif suivant : recherche et évaluation de procédures légères de diffusion de publications et documents didactiques en langue française.

1. Cet « outil » (peu coûteux) ne signale les publications et études de synthèses que sous forme de synopsis, et diffuse également, uniquement sur demande, les textes in extenso correspondants et ceci au seul prix de la photocopie (cf. système du *Journal of Chemical Research*).

2. Cet « outil » permet l'inter-échange direct de tous les autres types de documents didactiques signalés par leur auteur (cours, textes TD, documents AV, etc.).

3. Cet « outil » ne concurrence pas, mais au contraire, vient compléter les services rendus par les Revues concernées en partie par la didactique de la chimie (*J. Eur. Sci. Ed.*, *Bull. Un. des Phys.*, *L'act. Chim.*, *Chim. Nouvelle*, etc.). La publication des informations dans Pub. et Doc. en Did. Chim. n'ayant qu'un caractère fonctionnel et non pas institutionnel, il a même été proposé (accepté par plusieurs revues) que *Pub. et Doc. en Did. Chim.* soit utilisée par ces revues comme un « vivier » de publications

didactiques, proprement dites (particulièrement utile, dans ce domaine).

Annexe 2 : Note sur le cycle des « Conférences ReCoDiC »

Objectif :

- Assurer à Paris et hors de Paris, en didactique scientifique, un contact personnel des enseignants-chercheurs intéressés, avec des spécialistes de compétence reconnue.

- Rendre accessible le texte complet de la conférence, dans le cas de toutes les personnes intéressées hors des universités accueillant les conférences.

Un essai dont les résultats seront évalués : peu de conférences seront organisées en 1983-1984. Un bilan de l'impact établi en fin d'année conduira à la décision de prolonger ou non cette tentative. Fonctionnement : Le réseau ReCoDiC fait appel pour ce cycle, à des conférenciers de renommée établie, à des scientifiques développant un secteur nouveau, ou à des responsables de « grands programmes » en didactique.

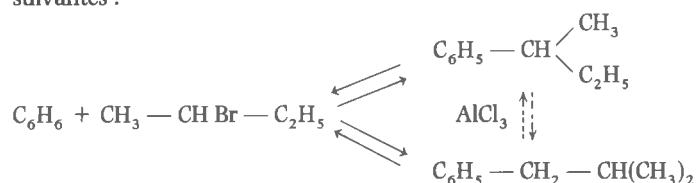
On recherche aussi systématiquement que possible, l'organisation de chaque conférence dans 2 universités : une Université hors région parisienne et une Université de Paris.

Les frais de déplacement des conférenciers sont pris en charge par les universités concernées et le réseau ReCoDiC. Les conférences ne donnent généralement pas lieu à rémunération.

Dosage par RMN du ^{13}C des butylbenzènes isomères préparés par alkylation de Friedel et Crafts

J.-P. Canselier ¹
J.-L. Boyer ¹

Les aspects quantitatifs (rendement, proportions d'isomères) de la préparation des butylbenzènes par action d'un halogénure de butyle sur le benzène ont été abordés il y a plus de vingt ans (1, 2). La réalisation de certaines de ces synthèses selon Friedel et Crafts a été proposée comme sujet de travaux pratiques (3), et l'optimisation du rendement en sec-butylbenzène (à partir du benzène et du bromo-2 butane) par la méthode du Simplex (4), a été décrite ultérieurement (5). La séparation et le dosage chromatographiques (CGL) des butylbenzènes isomères ont été mis au point (6); la spectrométrie de masse peut également être utilisée (7), mais la lecture des modes opératoires montre que la technique décrite le plus souvent est la spectrométrie infrarouge (1, 3, 5). A l'occasion de travaux pratiques de chimie organique (une manipulation répartie sur six séances de 4 heures) destinés à des élèves ingénieurs en 2^e année de l'I.G.C., il nous est apparu possible et intéressant de tirer parti de la RMN de ^{13}C pour doser des mélanges de sec-butylbenzène et d'isobutylbenzène obtenus par les réactions suivantes :



Après élimination du benzène par distillation et addition aux échantillons de petites quantités de CDCl_3 et de TMS, les spectres sont enregistrés sur un appareil Bruker WP 60 ou WH 90 (transformée de Fourier, découplage $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$). L'attribution complète des singulets observés a été effectuée d'après (8, 9) (tableau 1).

La RMN de ^{13}C mise en œuvre dans ces conditions est généralement réputée incapable de fournir des résultats analytiques quantitatifs : cela tient, d'une part, aux temps de relaxation T_1 très différents des noyaux de ^{13}C , temps souvent supérieurs à l'intervalle séparant deux impulsions dans les appareils à

transformée de Fourier, d'autre part, à l'effet Overhauser nucléaire (EON), variable, provenant de l'irradiation « large bande » des protons. En dernier lieu, l'excitation des noyaux de ^{13}C par la radiofréquence n'est souvent pas uniforme sur toute l'étendue du spectre (9). Pour pallier la première difficulté, on peut avoir recours à la repolarisation, en imposant un intervalle de temps au moins égal à $5T_1$ (temps de relaxation le plus long) entre deux impulsions (10); pour remédier à la seconde, on peut irradier les protons seulement pendant l'acquisition de l'interférogramme (11). Enfin, l'introduction dans l'échantillon d'une substance paramagnétique, telle que $\text{Cr}(\text{acac})_3$, réduit considérablement T_1 et supprime pratiquement l'EON (9). Des combinaisons de ces différentes techniques ont été appliquées à l'analyse d'hydrocarbures et notamment de coupes pétrolières (12, 13). Des conditions optimales d'utilisation des réactifs paramagnétiques ont été déterminées (14). Ces modifications du mode opératoire standard en RMN de ^{13}C ne vont cependant pas sans inconvénients : la longueur des expériences et le coût supplémentaire qui en résulte, la diminution du rapport signal/bruit lors de la suppression de l'EON, et plus particulièrement l'élargissement des raies, la perte de résolution et la contamination des échantillons due à la substance paramagnétique (15). La nécessité d'un étalonnage apparaît de toute façon.

Dans certains cas favorables (mélanges d'isomères de position (16) ou d'isomères cis-trans (17)), il est possible de s'affranchir de ces méthodes indirectes et de considérer les hauteurs ou les surfaces d'un ou de plusieurs pics par composé sur des spectres obtenus en mode normal. Avec les mélanges de butylbenzènes étudiés ici (isomères de chaîne et non de position de fonction ou de configuration), il serait dangereux de ne prendre en compte qu'un ou deux signaux par isomère. En revanche, toujours en mode normal, on peut tracer une courbe d'étalonnage (fraction de surface en fonction de la fraction molaire d'un isomère) à partir de mélanges connus en faisant intervenir la somme des aires de plusieurs signaux relatifs à chaque isomère, par exemple ceux de la partie aliphatique : la dispersion des points est alors réduite, mais les meilleurs résultats sont obtenus lorsqu'on additionne les aires de tous les signaux relatifs à un composé (tableau 2). La relation très

Tableau 1. Déplacements chimiques de ^{13}C dans les butylbenzènes (composés purs).

	δ (ppm) par rapport au TMS (étalon interne)						
	C ₁ ipso	C ₂ ortho	C ₃ méta	C ₄ para	C α	C β	C γ
iBu-C ₆ H ₅	141,6	128,2	129,1	125,7	45,6	30,3	22,4
sBu-C ₆ H ₅	147,6	127,1	128,3	125,9	41,8	31,3 (a) 21,9 (b)	12,2

(a) : CH₂, (b) : CH₃.

Tableau 2. Conditions d'étalonnage.

Spectromètre	ν (r.f. en MHz)	Nombre de balayages	Aires additionnées	ρ
Bruker WP 60	15,08	2 000	signaux aliphatiques	0,995
			tous signaux	0,997
Bruker WH 90	22,63	1 000	signaux aliphatiques	0,9986
			tous signaux	0,9991

¹ Institut du Génie Chimique, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex.

simple suivante est donc applicable :

$$\frac{\sum S_{sBu}}{\sum S_{sBu} + \sum S_{iBu}} = X_{sBu}$$

($\sum S_i$ désigne la somme des aires des pics relatifs à un isomère et x_{sBu} la fraction molaire du sec-butylbenzène).

Les exemples du tableau 2 illustrent la qualité de la corrélation. Le calcul de ρ (coefficient de corrélation) fait intervenir l'origine, six points expérimentaux et le point de coordonnées (1, 1). A plus basse résolution, les points sont en moyenne un peu plus éloignés de la bissectrice des axes.

En conclusion, les remarques suivantes nous paraissent importantes :

- Pour étudier la sélectivité en sec-butylbenzène dans des conditions satisfaisantes de reproductibilité et de rendement, il est recommandé de sublimer $AlCl_3$ immédiatement avant la synthèse; surtout en présence d'eau et à haute température le catalyseur est susceptible de favoriser l'interconversion des produits formés (7).
- Il arrive que les signaux C_2 de l'isobutylbenzène et C_3 du sec-butylbenzène, séparés dans les mélanges étalons, soient noyés dans celui du benzène résiduel, très proche; pour éviter toute interférence, on peut soit éliminer par distillation les premières gouttes de la fraction à haut point d'ébullition, puisque les deux isomères analysés ont la même volatilité, soit considérer les aires des seuls signaux aliphatiques.
- En raison de la grande toxicité du benzène (qu'on ne peut remplacer ici par le toluène ou par un autre alkylbenzène) et des propriétés cancérogènes éventuelles du bromo-2 butane (5), cette manipulation doit être effectuée avec les précautions d'usage, c'est-à-dire en particulier sous une hotte bien ventilée.

Bibliographie

- (1) R. M. Roberts et D. Shientong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 732.
- (2) K. L. Marsi et S. H. Wilen, *J. Chem. Educ.*, 1963, **40**, 214.
- (3) H. C. Dunathan, *J. Chem. Educ.*, 1964, **41**, 278; R. B. Smith et E. J. Billingham Jr., *J. Chem. Educ.*, 1968, **45**, 113.
- (4) S. N. Deming et S. L. Morgan, *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 278 A; C. L. Shavers, M. L. Parsons et S. N. Deming, *J. Chem. Educ.*, 1979, **56**, 307.
- (5) D. S. Amenta, C. E. Lamb et J. J. Leary, *J. Chem. Educ.*, 1979, **56**, 557.
- (6) J. Q. Walker et D. L. Ahlberg, *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 2022.
- (7) R. M. Roberts, Y. W. Han, C. H. Schmid et D. A. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 640.
- (8) E. Breitmaier et W. Voelter, ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2^e Edition, Verlag Chemie, Weinheim, 1978, p. 185.
- (9) F. W. Wehrli et T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, 2^e Edition, Heyden, Londres, 1978.
- (10) S. Gillet et J. J. Delpuech, *J. Magn. Res.*, 1980, **38**, 433.
- (11) R. Freeman, H. D. W. Hill et R. Kaptein, *J. Magn. Res.*, 1972, **7**, 327.
- (12) M. Kerkeni, P. Rubini et M. L. Bouguerra, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1977, p. 531.
- (13) S. Gillet, R. Rubini, J. J. Delpuech, J. C. Escalier et P. Valentin, *Fuel*, 1981, **60**, 221; *id.*, 226.
- (14) B. Thiault et M. Mersseman, *Org. Magn. Res.*, 1976, **8**, 28; S. Gillet, J. J. Delpuech, P. Valentin et J. C. Escalier, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 813.
- (15) T. H. Mareci et K. N. Scott, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 2130.
- (16) I. K. O'Neill et M. A. Pringuer, *Org. Magn. Res.*, 1974, **6**, 398.
- (17) J. P. Canselier et J. L. Boyer, 5th International NMR Conference, Exeter, Juillet 1981; J. L. Boyer, J. P. Canselier et V. Castro, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 1982, **59**, 458.

La Division de l'enseignement annonce la tenue des

Premières Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie

Dates : 26 et 27 avril 1984

Lieu : région de Grenoble, en formule « résidentielle »

Objectifs :

- permettre un large échange et une information réciproque entre enseignants de tous niveaux ayant réalisé des innovations ou des recherches à propos de l'éducation en chimie (enseignement, action auprès du public,...);
- valoriser l'innovation et la recherche en aidant, selon les cas, à la diffusion des travaux réalisés, ou à la mise au point de projets de recherche plus approfondie.

Modalités : Communications orales; communications par affiches; présentation de documents (il n'est pas prévu, pour ces Journées, de démonstrations expérimentales, mais des expériences, des manipulations, des didacticiels, etc. pourront y être présentés à l'aide de diapositives, de films ou d'enregistrements (vidéo).

Inscription : Les personnes qui envisagent de participer à ces Journées doivent faire parvenir la fiche de pré-inscription (n° de Janvier, p. 48) à l'adresse indiquée, impérativement avant le 20 février 1984. Seules les personnes pré-inscrites recevront les circulaires ultérieures (confirmation d'inscription, programme, indications pratiques).

Droits d'inscription : 150 F, à régler au moment de l'inscription définitive. (Frais de séjour inférieurs au « forfait administratif ».)

Les licences - maîtrises de chimie physique

R. Lissillour¹

Un groupe de travail animé par J. L. Rivail (Chimie théorique, Nancy), alors responsable de la Division Enseignement de la Société de Chimie Physique, avait établi, en 1977, un bilan* du fonctionnement des Maîtrises de chimie physique créées 10 ans auparavant. Treize Universités avaient été initialement habilitées à délivrer cet enseignement, mais, dès 1975, la diminution du nombre d'étudiants scientifiques avait obligé plusieurs établissements à abandonner cette filière au profit d'orientation plus classique. Sept ans après et, au moment où l'on note un certain regain de l'intérêt des étudiants pour les sciences et où le Ministère de l'Éducation Nationale propose un débat et prévoit une réforme profonde des DEUG, il paraît nécessaire de faire à nouveau le point de ce type d'enseignement dans l'Université française. Ce document constitue l'analyse des réponses à un questionnaire qu'ont reçu les différents responsables des licences et maîtrises de chimie physique dans le courant du dernier trimestre.

1. Rappel de la situation en 1977

Le bilan précédent notait que parmi les 13 Universités initialement habilitées, celles possédant un grand nombre d'étudiants et une tradition de chimie physique de qualité avait pu maintenir cet enseignement. De même, certaines écoles d'ingénieurs adoptent (pour tout ou partie) la formation proposée et permettent la continuité « d'une filière quelque peu élitiste s'adressant à un nombre restreint d'étudiants ».

Les programmes et horaires hebdomadaires d'un « enseignement de haut niveau voué essentiellement à la formation des chercheurs » pouvaient se résumer comme suit :

- C₁ « Liaisons chimiques et spectroscopie » : Mécanique quantique, liaisons chimiques, spectroscopie. Cours : 3 h, T.D. : 3 h, T.P. : 4 h.
- C₂ « Thermodynamique et cinétique chimique » : Thermodynamique chimique, Electrochimie, Cinétique, Cristallographie. Cours : 4 h, T.D. : 2 h, T.P. : 4 h pour la première année de licence, et
- C₃ « Chimie systématique » : Chimie minérale, chimie organique. Cours : 3 h, T.D. : 2 h, T.P. : 5 h
- et un C₄ optionnel pour la deuxième année de maîtrise.

On peut noter, certains le déplorait à l'époque, une tendance à l'accumulation des cours plus ou moins théoriques de chimie générale en première année au détriment de l'étude phénoménologique reportée en maîtrise.

L'évolution en baisse du nombre d'établissements et d'étudiants intéressés ne paraît pas, à l'époque, d'une extrême gravité et le contenu des programmes est jugé « tout à fait adapté à la formation des cadres industriels ». On note de même la bonne adaptation des programmes à la préparation du concours d'Agrégation. Toutefois, à la suite d'une enquête complémentaire effectuée par la Société de Chimie Physique (J. L. Rivail) auprès des industriels, le rapport

prévoit que le niveau optimal de formation est atteint à la suite :
● soit d'un doctorat de troisième cycle,
● soit de deux ans de spécialisation dans une école d'Ingénieurs.

Enfin, parmi les propositions du groupe de travail, on peut noter :
● une demande de revalorisation des T.P.,
● l'initiation au travail bibliographique,
● l'utilité de stages de longue durée (6 semaines minimum) en entreprise,
● l'enseignement de la langue anglaise...

2. Situation actuelle

2a. Les Universités

À la rentrée 1984, quatorze Universités sont intéressées à l'enseignement de la chimie physique (12 ont répondu au questionnaire). Une seule d'entre elles envisageant la fermeture de la filière, faute d'auditeurs, il faut donc noter un regain d'activité : ainsi plusieurs établissements, après une mise en sommeil de l'enseignement, ont obtenu de nouvelles habilitations (Rennes* 1981, Strasbourg 1982...) ou l'ont créé sous de nouvelles formes (Nantes 1982, MST matériaux...). Ainsi la chute des années 75 semble enrayée et le nombre d'Universités est sensiblement le même qu'au jour de la création de la filière.

2b. Les effectifs étudiants

Quant au nombre d'étudiants, le tableau ci-dessous résume les seuls résultats de l'enquête, interprétables sur quatre ans, concernant les Universités de Bordeaux, Paris VI, Paris Sud et Nancy.

Année		1980	1981	1982	1983
Nombre d'étudiants	Licence	153	113	139	175
	Maîtrise	60	108	93	105

On note une stabilité des effectifs avec une légère tendance à la hausse confirmée par l'analyse sur les deux dernières années pour les autres établissements. En fait, on peut dénombrer à la rentrée 1983 (pour 10 Universités) un nombre de 300 étudiants en Licence et 180 en Maîtrise.

L'examen du tableau précédent met en évidence un pourcentage moyen d'échec (ou d'évaporation?) entre les deux années de licence et maîtrise de 25 % qui semble supérieur à celui constaté pour d'autres types d'enseignement. D'autre part, le nombre total d'enseignés sur l'ensemble de l'Université met à nouveau en évidence un comportement quelque peu élitiste de l'enseignement sinon du recrutement que nous examinerons plus loin (cf. 2c).

* Licence-maîtrise de chimie physique des matériaux.

¹ Responsable de la Division Enseignement de la Société de Chimie Physique.

* « Les maîtrises de chimie physique : passé, présent et futur », *L'actualité chimique*, (1977), 9 (novembre), 56.

Enfin, la proximité d'écoles (ENSC) assure toujours la continuité et influence même le développement à tel point qu'à Lille, par exemple, seule la Maîtrise est enseignée alors qu'à Mulhouse les futurs ingénieurs ne suivent que l'enseignement de la Licence, les effectifs de Maîtrise demeurant alors squelettiques.

2c. Origine des étudiants

L'analyse en moyenne des réponses conduit à 55 % des étudiants titulaires du Deug A, 15 % du Deug B, de 15 à 20 % en provenance des IUT (+ 10 % d'origines diverses). Mais, il est assez illusoire de faire une telle statistique sur de faibles populations. Ainsi, il faut citer le cas d'Orsay où 40 % des étudiants sont élèves de l'École Normale Supérieure (préparation à l'Agrégation) ou ceux de Lille ou Mulhouse où 30 à 50 % sont élèves-ingénieurs et sont donc issus des classes de Mathématiques Spéciales. D'autre part, quelques universités recrutent à 90 % à l'issue du Deug A, alors que Rennes et Nantes, où la finalité professionnelle est peut-être plus nettement déclarée, sont amenées à accepter sur dossier de 50 à 70 % de leur promotion en provenance des différents IUT de la région. Cette dernière évolution n'est pas évidemment sans poser des problèmes quant au contenu et la forme de l'enseignement notamment en licence.

2d. Effectif idéal; numerus clausus

Une question était posée sur l'existence ou non d'un numerus clausus : mis à part le cas particulier de la MST, deux Universités se déclarent avoir été dans l'obligation de l'instituer. Ce problème conduit à la définition de l'effectif idéal d'une promotion : l'accord se fait sur un nombre voisin de la vingtaine d'étudiants (sauf une université à gros effectif qui propose un minimum de 50). Ce choix (20) est justifié par des problèmes matériels posés au niveau :

- des TP, souvent sur l'instrumentation de recherche en laboratoire,
- de l'organisation des stages de longue durée dans l'industrie (pour les rares Universités qui les rendent obligatoires dans le cursus, cf. 2f.),
- du placement ultérieur des étudiants.

2e. L'évolution des programmes depuis 1977

L'abandon de la notion de certificats (2 par an pour la Licence et la Maîtrise) a sans doute permis une plus grande souplesse dans le partage dans le temps des différents enseignements. Ainsi, les matières de caractère plus expérimental comme la chimie organique (de 20 à 25 % d'un enseignement annuel), la chimie minérale (et souvent « de coordination ») (20 à 30 %) sont enseignées soit en Licence, soit en Maîtrise ou même sur l'ensemble des deux années. De même, pour la mécanique quantique qui voit son pourcentage varier de 20 à 50 % selon les cas (la partie « spectroscopie » étant difficile à évaluer). L'électrochimie (10 %) est plutôt enseignée en Licence mais trois Universités y ajoutent un enseignement équivalent en Maîtrise. De même, pour la thermochimie et la cinétique chimique : de 25 à 30 % en Licence, plus 15 à 20 % en Maîtrise dans quelques cas. La cristallographie occupe en moyenne 10 % d'un enseignement annuel (essentiellement en Licence). Trois Universités prévoient de 10 à 20 % d'enseignement complémentaire de mathématiques alors que six établissements introduisent de 5 à 10 % d'informatique. D'autre part, la physique (essentiellement l'électronique) apparaît pour 10 % dans le cas de cinq Universités et même 50 % dans celui de Rennes où l'on enseigne la chimie et la physique des matériaux plutôt que la chimie-physique proprement dite. Enfin, rares sont les enseignements qui prévoient des séminaires obligatoires.

2f. Stages en entreprises - relation avec l'industrie

Suivant, sans doute, les propositions du précédent rapport, trois Universités (en plus de la MST) prévoient des stages en industrie (Lille, Nancy, Rennes). Ceux-ci, d'une durée de 6 à 8 semaines sont, dans la mesure du possible, organisés durant la totalité du dernier trimestre de Maîtrise. Ils sont intégrés à l'enseignement et le plus

souvent sanctionnés sous forme de rapport écrit et oral avec participation des responsables professionnels aux jurys. Une autre Université propose une Unité de Valeur optionnelle sous forme de stage d'environ 10 semaines.

Quant aux relations industrie-Université, quatre établissements (les trois précités et Grenoble) font état de collaborations suivies avec le milieu professionnel et font appel à des « enseignants extérieurs », le plus souvent sous forme de conférences. Sur ce point particulier, il paraît évident que l'organisation matérielle des stages oblige à la collaboration (acceptation par l'industriel et suivi par l'universitaire du stagiaire, recherche de financement, participation au jury, développement ultérieur du travail de stage...).

2g. Débouchés

Le résultat de l'enquête apparaît clairement et confirme les conclusions du rapport précédent. En effet, comme en 1977, il paraît « illusoire de viser une insertion professionnelle dès la fin du second cycle ». Ainsi, en moyenne, 60 % des étudiants de « Chimie-physique » s'inscrivent par la suite au DEA (jusqu'à 90 % pour une Université), les autres (à l'exception de ceux qui se présentent à l'Agrégation) entrent apparemment sans difficulté et généralement pour deux ans dans une école d'ingénieurs. Ainsi, cette filière apparaît toujours comme essentiellement vouée à la formation de chercheurs destinés tant aux laboratoires universitaires qu'industriels.

3. Développement futur

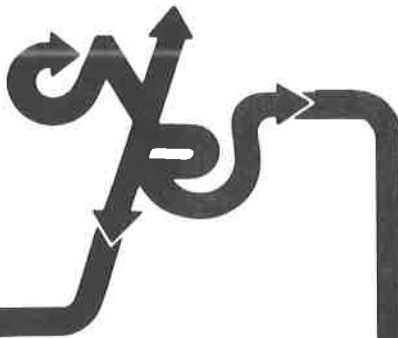
Si cette vocation principale à la formation de chercheurs est prise en compte, on ne peut prévoir, surtout en période où les postes sont rares, un accroissement important du nombre d'établissements disposés à développer ce type d'enseignement. Mais il est surtout intéressant de dégager une prévision des directions dans lesquelles cet enseignement de qualité se prépare à évoluer.

Ainsi déjà, plusieurs Universités se déclarent prêtes à développer l'informatique appliquée à la chimie et particulièrement le domaine de la microinformatique (problème de moyens ?). Pour celles qui ont fait un choix global ou optionnel de créneaux spécifiques (le terme science des matériaux apparaît à plusieurs reprises) le développement d'un enseignement plus technologique apparaît comme une nécessité. Dans certains cas, cette option d'une plus grande technicité se confirme au niveau du recrutement où l'on voit les meilleurs éléments issus des IUT former un pourcentage de plus en plus important des promotions. De plus, un nécessaire rapprochement avec la physique transparaît dans plusieurs réponses. Enfin, il est clair, au niveau du Ministère de l'Éducation Nationale qu'il existe une volonté de « faire évoluer les formations vers une plus grande professionnalisation »*. Cette « professionnalisation... passe notamment par un accroissement de la part des stages et de la participation des professionnels à la définition des formations et aux enseignements »*.

Cet ensemble de faits, tant sur le terrain qu'au niveau de la Direction des Enseignements, laisse prévoir un certain glissement de l'enseignement de la théorie vers la technique. Or, la caractéristique fondamentale de la filière chimie-physique a toujours été un enseignement théorique de haut niveau (préparation à la recherche) lié à une pratique expérimentale de pointe (beaucoup de T.P. se font en laboratoires de recherche). Il ne va pas sans doute être aisé de marier raisonnablement mécanique quantique et technologie, transformées de Fourier et technique de la céramique...

Cette mutation n'intéresse, dans l'immédiat, que certaines Universités, quelques-unes ont déjà fait des choix, et il est évident qu'une concertation au niveau national est nécessaire. Tous les enseignants responsables de la Licence et/ou de la Maîtrise de chimie-physique en sont convaincus.

(*) Circulaire ministérielle H953 DESUP 8 et 9-16 décembre 1983.



Cahiers népalais
GÉODYNAMIQUE
DES GRANDS VERSANTS
DE L'ANKHU KHOLA,
NÉPAL CENTRAL
Jean-Claude Thouret

• descriptions : milieu himalayen subtropical de mousson; étagement biogéographique, bioclimatique, pédologique et géodynamique; terrasses cultivées • classifications géodynamiques : formes, processus et mécanismes morphodynamiques; mouvements de terrain • approche géotechnique des zones d'instabilité récente, actuelle et potentielle dans les hauts pays sous-himalayens et dans le moyen pays népalais (édition bilingue : français-anglais)

21 × 27; 284 p.; broché
12 fig.; 21 tabl.; 15 phot.; 2 cart.;
29 pl. fig. ou phot.; 1 encart : carte géomorphodynamique
ISBN 2-222-03235-0; 170 F

Amérique latine,
Pays ibériques
AUX ORIGINES
DU RETARD ÉCONOMIQUE
DE L'ESPAGNE
XVI^e-XIX^e siècles
(ouvrage collectif)

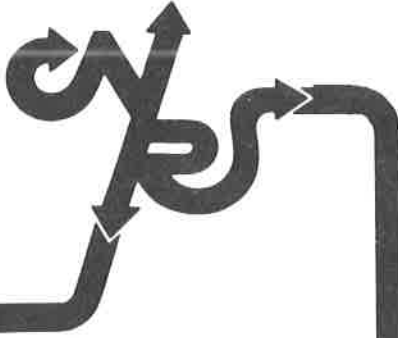
• comment la puissance hégémonique de la Renaissance et du Siècle d'or devient-elle le pays arriéré du XIX^e siècle ? • systèmes agraires traditionnels, révolution industrielle avortée du XIX^e siècle, résistances mentales pouvant entraver l'intégration de l'Espagne à la modernité européenne

16 × 24; 180 p.; broché
3 fig.; 11 tabl.
ISBN 2-222-03309-8; 87 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS

15 quai Anatole France 75700 Paris



Cahiers du quaternaire, n° 6
LES FAUNES
DU PALÉOLITHIQUE
SUPÉRIEUR
DANS LE SUD-OUEST
DE LA FRANCE
Françoise Delpech

• actualisation de la connaissance du milieu biologique pendant le Würm récent • les ongulés : écologie et paléoécologie, morphologie et biométrie • évolution des associations, implications chronoclimatiques

- méthodologie
- étude des gisements
- étude paléontologique
- étude paléoclimatique

intéresse : • géologues du quaternaire • paléontologistes • biologistes • écologistes • préhistoriens • paléthonologues • bibliothèques universitaires, publiques et privées

21 × 29,7; 456 p.; broché
72 fig.; 147 tabl.; 6 pl. phot.;
ISBN 2-222-03258-X; 200 F

BIBLIOGRAPHIE BIRMANE
1960-1970
Partie méthodique;
2^e fascicule
Denise Bernot

• bibliographie exhaustive citant les ouvrages à caractère pluridisciplinaire et international • fascicule-II : la partie méthodique de A à M; six autres paraîtront successivement

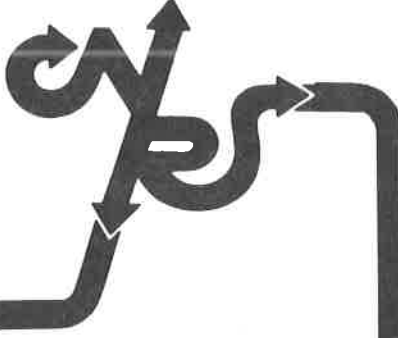
16 × 24; 326 p.; dos collé
ISBN 2-222-03242-3; 60 F

Rappel :
Bibliographie birmane 1960-1970
partie méthodique : 1^{er} fascicule
ISBN 2-222-03133-8; 50 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS

15 quai Anatole France 75700 Paris



GÉOCHIMIE ORGANIQUE
DES SÉDIMENTS MARINS
D'ORGON A MISEDOR

• bilan des missions Orgon pour ce 5^e et dernier ouvrage : pour chaque discipline, réflexion sur l'ensemble des résultats en abstrayant le plus possible les particularités locales de chaque campagne pour énoncer des conclusions générales • questions nouvelles posées, notamment la diagenèse : introduction au programme Misedor

- biologie et biochimie
- études générales
- géochimie organique
- conclusions

intéresse : • géologues • sédimentologues • océanographes • spécialistes en recherche pétrolière • biologistes • biochimistes • microbiologistes • chimistes organiciens • bibliothèques universitaires, publiques et privées

21 × 27; 484 p.; broché
160 fig.; 51 tabl.; 10 pl. phot.
ISBN 2-222-03278-4; 260 F

Rappel :
Orgon 1, mer de Norvège, ISBN 2-222-02136-7; 158 F
Orgon 2, Atlantique N-E, Brésil, ISBN 2-222-02300-9; 185 F
Orgon 3, Mauritanie, Sénégal, île du Cap Vert, ISBN 2-222-02587-7; 190 F
Orgon 4, Golfe d'Aden, mer d'Oman, ISBN 2-222-02881-7; 250 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS

15 quai Anatole France 75700 Paris

Parlez-vous correctement « chromatographie » ? Ce n'est pas certain ?



Alors, achetez sans tarder...

LE COMPENDIUM DE LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.

- Pour les Membres de la S.C.F. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la **Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris**, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (280-28 Paris W) à l'ordre de la Société Chimique de France. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.

Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

Prix : 120 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Il ne sera pas délivré de facture.

Note importante

Nous avons le plaisir d'informer nos abonnés qu'après accord avec la librairie **Technosciences**, qui réalise cette rubrique, ils bénéficieront de conditions particulières pour leurs achats. N'omettez donc pas de mentionner votre qualité d'abonné.

Technosciences, 103, rue Lafayette, 75010 Paris. Tél. : 878.24.39 et 285.50.44.

Pour le Benelux, s'adresser à S.T.B.C., 12, rue de Neufchâtel, 1060 Bruxelles, Belgique. Tél. : (02) 537.94.74 et 93.90.

Technosciences célèbrera, en juin prochain, son dixième anniversaire. Rappelons que cette librairie internationale est en mesure de procurer, dans tous les domaines scientifiques, techniques ou médicaux, tous les livres, documents ou abonnements de périodiques quelle qu'en soit la provenance.

Biochimie-Biologie**Microbiological Syntheses. Recent Advances**

Biotechnology Review n° 1

par S. Torrey

Ce livre passe en revue plus de 300 procédés microbiologiques pour la synthèse de diverses substances par des micro-organismes ou par des enzymes de micro-organismes. Il inclut également 30 méthodes de synthèse par génie génétique, l'un des domaines considérés comme les plus prometteurs de la recherche scientifique actuelle. Les quatre premiers chapitres concernent les produits obtenus par fermentation de souches sélectionnées. Les trois chapitres suivants traitent de la synthèse catalysée par les enzymes. Sont traités ensuite la synthèse des polysaccharides et le traitement des déchets par les micro-organismes. Les techniques de génie génétique forment le dernier chapitre.

Table des matières (nombre de procédés par sujets) :

1. Antibiotiques produits par des micro-organismes (61);
 2. Autres médicaments produits par fermentation de micro-organismes (36);
 3. Stéroïdes et divers produits biologiques (33);
 4. Produits chimiques organiques produits par fermentation (36);
 5. Production enzymatique de médicaments et produits organiques (27);
 6. Production enzymatique d'édulcorants naturels et synthétiques (28);
 7. Production d'éthanol et autres combustibles (26);
 8. Synthèse de polysaccharides (17);
 9. Procédés divers (27);
 10. Techniques de génie génétique (31).
- 1983, 338 p.

Peptides (En 6 volumes) Syntheses, Physical Data

par Wolfgang Voelter et Erich Schmid-Siegmann

Chaque année, l'information s'accumule de plus en plus dans le domaine de la chimie des peptides. Il s'agit donc de faire passer toute cette information de façon aussi concise que possible mais néanmoins facile à consulter. On attend beaucoup de l'utilisation du traitement informatique des données. Cet ouvrage en six volumes donne des instructions pour les synthèses de 3 000 acides aminés protégés, dipeptides, tripeptides, tétrapeptides et oligopeptides. L'information est suffisamment exhaustive pour permettre de réaliser les synthèses au laboratoire et le chimiste n'a pas besoin de parcourir une littérature surabondante. « Peptides » est un manuel de laboratoire qui donne l'information à la fois sous forme imprimée et par traitement informatique des données.

- Volume 1 : Acides aminés, 1983, 338 p. Donne des détails synthétiques pour la préparation d'acides aminés protégés par les groupes protecteurs les plus importants.
- Volume 2 : Dipeptides et acides aminés, 1983, 398 p. Donne le détail des synthèses de dipeptides et de leurs dérivés.
- Volume 3 : Tripeptides et fragments, 1983, 342 p.
- Volume 4 : Tétrapeptides et fragments, 1983, 288 p.
- Volume 5 : Oligopeptides et fragments, 1983, 155 p.
- Volume 6 : Index des sujets, 1983, 212 p.

Ce volume résume la formation des liaisons peptidiques, les formules empiriques, les masses moléculaires, les rotations spécifiques, les points de fusion de 3 000 acides aminés, dérivés d'acides aminés et de peptides et les références pour tous les composés décrits dans cet ouvrage.

Chimie analytique Analyse**High-Performance Liquid Chromatography in Forensic Chemistry (Chromatographic Science Series, volume 24)**

par Ira S. Lurie et John D. Wittwer

Cet ouvrage offre le premier examen complet de l'application de la chromatographie liquide haute performance (HPLC) à la science légale et donne un ensemble détaillé de principes, pratiques et applications permettant de réaliser des analyses à une vitesse plus rapide, une meilleure précision et à un coût réduit. Il sera utile à tous les scientifiques et techniciens travaillant dans les laboratoires de chimie légale ainsi qu'aux chimistes cliniciens, aux analystes et aux étudiants en chimie légale.

Table des matières : Principes de la chromatographie liquide haute performance. Équipement pour la HPLC. Chromatographie d'adsorption et usage de la silice. Utilisation de colonnes à phase liée à la surface en analyse de médicaments. Chromatographie d'exclusion : une revue pour le criminologiste. HPLC en toxicologie légale. Analyse d'explosifs et de matériaux apparentés. Analyse d'encre par HPLC.

1983, 456 p.

Chimie organique**Organic Synthesis Concepts, Methods, Starting Materials**

par J. Fuhrhop et G. Penzlin

Ce livre s'adresse aux étudiants avancés et aux chercheurs en chimie. Il essaie de transmettre la connaissance des concepts, méthodes, matières premières et de quelques molécules cibles importantes dans

la synthèse organique moderne. Il décrit également l'application de ces connaissances à l'analyse rétrosynthétique et à la conception de stratégies de synthèse. Parmi les concepts importants on trouve l'approche par synthons, les stratégies pour obtenir une régio- ou stéréosélectivité dans la formation de liaisons carbone-carbone et les conversions de groupes fonctionnels, et les stratégies pour réussir à faire des réactions thermodynamiquement défavorisées. Les critères de sélection des méthodes ont été leur généralité, leur simplicité et leur utilité didactique. Une liste de produits de départ commerciaux indique au chimiste en quoi l'industrie peut l'aider.

Table des matières :

Synthons dans la synthèse des chaînes carbonées et des carbocycles. Interconversions sélectives de groupes fonctionnels. Analyse rétrosynthétique de composés organiques simples. Méthodes pour la construction de molécules complexes; Références. Index.

1983, 355 p.

Phase Transfert Catalysis (2^e édition)

par E. Dehmlow et S. Dehmlow

La catalyse par transfert de phase qui a trouvé ses applications principales en synthèse organique, permet souvent d'effectuer des réactions plus rapidement, plus efficacement et de manière plus sélective; on peut également obtenir de meilleurs rendements et des produits plus purs. Ce livre donne une revue d'ensemble des travaux effectués dans ce domaine jusqu'à présent: principes physico-chimiques, applications à divers types de synthèses et description de procédés expérimentaux pour les applications les plus fréquemment utilisées. Dans cette seconde édition, le chapitre 3 a été complètement refondu et les sections concernant les catalyseurs chiraux ou supportés sur polymères, les réactions organométalliques ont été étendues. Le nombre des références a augmenté de plus de 50 %.

Domaines concernés: chimie organique, chimie analytique, biochimie, spectrométrie de masse.

Table des matières :

Paires d'ions et extraction des paires d'ions. Nature de la catalyse par transfert de phase. Paires d'ions en milieu organique. Extraction de paires d'ions de solutions aqueuses. Éthers-couronnes, cryptates et autres agents chélatants comme agents d'extraction. Mécanisme de la catalyse par transfert de phase. Catalyseurs supportés sur polymères. Applications pratiques de la catalyse par transfert de phase. Formation d'halogénures d'alkyle; préparation de nitriles; formation d'esters, de thiols et de sulfures; préparation d'éthers; N-alkylations, C-alkylation de liaisons C—H activées, alkylation d'anions ambidents;

isomérisations et échange H/D; additions sur des liaisons C—C multiples; additions aux liaisons C=O et C=N; β -éliminations; réactions d'hydrolyse; génération et conversion d'ylures de phosphonium et de sulfonium, substitution nucléophile aromatique; application de la catalyse par transfert de phase aux réactions organométalliques; α -éliminations; réactions de réduction et d'oxydation. Références. Index.

1983, 386 p.

Dictionnaires

Dictionary of Ceramic Science and Engineering

par Loran S. O'Bannon

Dans le domaine en expansion rapide de la recherche et de l'ingénierie des céramiques, il est nécessaire de disposer d'un dictionnaire spécialisé-ouvrage de référence donnant les listes des mots, termes, matériaux, procédés, produits utilisés dans les industries des céramiques et apparentées ainsi que quelques-uns des termes commerciaux les plus importants dans ce domaine. Ce livre remplit ce rôle de façon exhaustive. Domaines concernés: science des céramiques et des verres; science des matériaux; matériaux et appareils électroniques.

1983, 330 p.

Industrie

Surfactants in Textile Processing (Surfactant Science Series, volume 14)

par Arved Datyner

Cet ouvrage présente les principes et les applications quotidiennes des tensio-actifs dans le traitement du textile. Il sera utile aux chimistes de recherche et développement et aux techniciens travaillant dans les industries des tensio-actifs, des produits chimiques et des colorants pour le textile, des produits détergents et des cosmétiques. Table des matières :

Tensio-actifs. Généralités. Tensio-actifs ioniques. Tensio-actifs non ioniques. Tensio-actifs ion-polyéther. Tensio-actifs en solution aqueuse. Paramètres affectant la concentration micellaire critique et 'les micelles. Mouillage. Mouillage des surfaces plates. Surfaces rugueuses.

Mouillage par immersion. Déplacement d'air piégé. Vitesse de mouillage. Hydrophobicité. Subdivision des phases. Suspensions. Émulsions. Mousses.

Élimination des impuretés. Nettoyage du coton. Nettoyage de la laine. Nettoyage des fibres synthétiques.

Teinture. Agents de dépôt et tensio-actifs pour les colorants de faible solubilité. Problèmes de mousses en teinture.

Applications des mousses. Agents moussants. Teinture des mousses. Finissage des mousses.

Dépôts sur les surfaces de fibres. Lubrifiants. Agents adoucissants. Agents antistatiques. Produits hydrophobes. Agents antimicrobiens.

Procédés divers. Mercerisage. Feutrage. Obtention de textiles irrétrécissables.

Biodégradation des tensio-actifs. Tensio-actifs anioniques. Tensio-actifs non ioniques. Tensio-actifs cationiques.

1983, 232 p.

Phosphates and Phosphoric Acid

Raw Materials, Technology, and Economics of the Wet Process (Fertilizer Science and Technology series, volume 3)

par Pierre Becker

Cet ouvrage fournit une vue générale et une source d'information actuelle sur les progrès technologiques dans la production d'acide phosphorique. Insistant sur le nécessaire équilibre des considérations technologiques et économiques, il sera très utile dans les industries de la chimie et des engrais, en particulier pour les ingénieurs engagés dans le traitement des phosphates, les ingénieurs qui construisent les usines d'acides phosphorique et les responsables de la planification et du contrôle des programmes de fabrication. Il comprend des études de cas et des solutions aux problèmes de production et d'ingénierie les plus courants.

Table des matières

● Introduction à la chimie et à l'économie de la production d'acide phosphorique: L'acide phosphorique et sa technologie. Chimie de la production d'acide phosphorique utilisant le procédé par voie humide. Matières premières. Développements actuels.

● Chimie des procédés industriels: Réaction et cristallisation. Approche mathématique de la croissance cristalline et de la distribution de taille des cristaux; comparaison avec les résultats empiriques.

● Systèmes de traitement et calculs: Système de recyclage d'acide. Récupération des matériaux et de la chaleur. Perte de P_2O_5 . Fluor.

● Broyage de la roche: Le système réactionnel.

● Le système de filtration. Les systèmes de concentration de l'acide. Les impuretés de l'acide et les boues. Que faire avec du gypse? Corrosion. Investissements et coûts de fabrication. Appendice A: données sur les roches phosphatées. Appendice B: tableaux et diagrammes.

1983, 600 p.

Enzymatic Hydrolysis of Cellulose. Theory and Applications
Chemical Technology Review n° 218

par C. R. Wilke

Ce livre passe en revue la théorie et les applications de l'hydrolyse enzymatique de la biomasse cellulosique, matière première renouvelable pour les produits chimiques et l'énergie. Ce sujet a présenté un grand intérêt durant les récentes crises de l'énergie mais il peut présenter un intérêt encore plus grand si les techniques du génie génétique sont appliquées à la conversion de la cellulose en sucres. Cette étude détaille l'état de l'art et les procédés industriels potentiels; un chapitre est consacré aux systèmes de fermentation de haute productivité pour la production de l'éthanol.

Table des matières :

1. Théorie de l'hydrolyse enzymatique;
2. Production de cellulase et de xylanase;
3. Hydrolyse de résidus agricoles;
4. Procédés d'hydrolyse enzymatique;
5. Fermentation à haute productivité d'éthanol;
6. Économie de l'éthanol.

193, 164 pages.

Foam Flotation. Theory and Applications
(Chemical Industries Series, volume 11)

par Ann N. Clarke et David J. Wilson

Cette monographie apporte une remise à jour dans ce domaine et présente de nombreuses informations non publiées jusqu'à présent. Elle sera utile aux ingénieurs en chimie de l'environnement; aux chimistes analystes, physicochimistes et scientifiques des matériaux utilisant les techniques de séparation; aux hydrométallurgistes, aux chimistes des colloïdes; aux responsables des organismes de protection de l'environnement et aux responsables des usines de traitement des eaux usées. « Foam Flotation » pourra également intéresser les étudiants dans ces domaines.

Table des matières :

Introduction. Précipiter et adsorber les colloïdes en flottation: une revue des travaux à l'échelle du laboratoire. Quelques aspects de mécanique des fluides de la flottation des particules. Aspects théoriques de la flottation des très petites particules. Considérations sur la conception des colonnes. Élimination de solvant. L'avenir. Appendice A: revue de la littérature. Appendice B: études liées au traitement des eaux usées et autres applications à grande échelle.

1983, 432 pages.

Industrial Water Treatment and Processes. (Developments since 1978)
Chemical Technology Review n° 217

par M. J. Collie

Ce livre traite de plus de 250 procédés relatifs aux divers aspects du traitement des eaux industrielles. Des critères de qualité de l'eau de plus en plus sévères ces dernières années, accroissent l'intérêt de ces procédés. Il s'agit de traiter les effluents industriels et les eaux usées; on indique ici les agents chimiques et les méthodes de traitement utilisées pour cela. Certains de ces traitements ont des applications spécifiques à une industrie papetière, textile alimentaire ou chimique; d'autres sont d'un usage plus général.

Table des matières (nombre de procédés par sujet):

1. Inhibiteurs d'entartrage et de corrosion (59);
2. Floculants, coagulants et adsorbants (43);
3. Biocides (25);
4. Élimination et récupération de métaux (30);
5. Déshydratation du charbon et des boues minérales (13);
6. Agents d'aide à la flottation et procédés de flottation (II);
7. Traitement des eaux usées (77).

1983, 319 pages

Hydrogenation of Fats and Oils

par H. W. B. Patterson

Ce livre explique la chimie de l'hydrogénation des glycérides et son effet sur leur stabilité et leur texture. Il donne des indications sur la production d'un grand nombre d'huiles modifiées à partir de nombreuses huiles et graisses disponibles commercialement. Les sujets abordés comprennent: les réactions et les techniques d'hydrogénation; la conception des usines; l'hydrogène et la qualité des catalyseurs ainsi que les méthodes et précautions nécessaires à leur manipulation et leur conservation; des considérations sur l'économie et la sécurité; un important glossaire.

Le livre contient beaucoup d'informations pratiques qui seront utiles aux équipes de recherche et de développement et de production mais aussi à ceux qui abordent le domaine de la chimie industrielle pour la première fois.

Table des matières :

1. La réaction d'hydrogénation;
2. Techniques de l'hydrogénation;
3. L'usine d'hydrogénation;
4. Hydrogène;
5. Catalyseurs;
6. Méthodes d'hydrogénation;
7. Sécurité;
8. Contrôle de qualité;
9. Glossaire de termes techniques de l'hydrogénation.

Références. Index.

Commentaires...

Progress in Filtration and Separation

édité par R. J. Wakeman,
Elsevier Scientific
Publishing Company.

Le troisième tome d'un ouvrage périodique est destiné à faire l'état de l'art sur les acquis scientifiques de la filtration et de la séparation.

En fait, ce livre s'adresse aux scientifiques et ingénieurs de haut niveau mathématique mais il faut souligner qu'il existe un fossé important entre le développement théorique mathématique et le caractère trivial mais concret des résultats expérimentaux.

Le premier chapitre présente une théorie « multiphasique » de la filtration permettant de traiter le cas d'une phase constituée par un liquide Newtonien dans un milieu solide qui est lui soit élastique, soit non déformable, soit soluble dans la phase liquide. Cette approche résolument anti-empirique gagne en généralité ce qu'elle perd en applicabilité.

Le deuxième chapitre traite des aspects théoriques de l'hydrocyclone. Il n'existe pas de résultats expérimentaux mais seule est présentée une étude très poussée de style mécanique des fluides sur ordinateur.

Le troisième chapitre décrit les procédés de filtration et de séparation par diélectrophorèse à haute intensité et haut gradient. On trouve ici un équilibre entre les aspects pratique et théorique ce qui sera utile aux praticiens.

Le quatrième chapitre concerne le séchage de matériels poreux par énergie électromagnétique générée aux fréquences radio ou micro-ondes. Il comporte un bon équilibre entre les aspects pratique et théorique et constitue en fait un article indépendant et très intéressant.

En conclusion, on peut dire qu'il existe relativement peu de rapport entre les sujets abordés dans chaque chapitre que ce soit pour le fond ou pour la présentation. Il n'est pas évident que le contenu de l'ensemble de l'ouvrage intéresse le même lecteur qu'il soit théoricien, expérimentateur ou praticien. C'est toutefois une bonne référence à conserver dans une bibliothèque.

• Domaines concernés : recherche et développement, production dans l'industrie des huiles et graisses; chimie industrielle; technologie et production alimentaire.

1983, 304 pages

Textile Wet Processes. Volume 1. Preparation of Fibers and Fabrics.

par Edward S. Olson

Voici le premier d'une série de trois volumes qui va présenter l'ensemble des traitements des textiles par voie humide : préparation, coloration et finissage. Ce volume traite de la préparation des fibres et des tissus. Les traitements des textiles par voie humide doivent être considérés avant tout comme une industrie chimique : il s'agit de reconnaître et de comprendre les interactions entre des produits chimiques organiques et minéraux avec des polymères simples et complexes; il est donc important pour ceux qui entrent dans ce domaine ou qui le pratiquent d'avoir de solides connaissances fondamentales de cette chimie. Cet ouvrage donne les bases scientifiques puis décrit la pratique actuelle et l'équipement qui y est associé; il traite des fibres et des tissus naturels et synthétiques; il est illustré de photographies, de schémas, de figures et de tableaux. Résumé de la table des matières

1. Considérations générales;
2. Calculs utiles pour les traitements par voie humide;
3. Adoucissement de l'eau;
4. Récupération de l'eau, de l'énergie et des produits chimiques;
5. Préparation des tissus en polyester/coton et en coton;
6. Fixage à la chaleur;
7. Roussissure;
8. Désensimage;
9. Décapage;
10. Blanchiment;
11. Agents physiques de blanchiment;
12. Mercerisage;
13. Traitement par voie humide pour la laine.

1983, 205 p.

Polymères

The Strength and Stiffness of Polymers. (Plastics Engineering Series, volume 4)

par Anagnostis E. Zachariades et Roger S. Porter

Cet ouvrage examine en profondeur les relations entre structure moléculaire et propriétés d'utilisation et détaille les

techniques et les méthodes nécessaires à la conception et à la production de matériaux à haute performance pour des applications spécifiques. Ce livre qui permet une meilleure compréhension théorique et fournit des bases pratiques pour le traitement des polymères à haute résistance, intéressera tous les scientifiques et ingénieurs concernés par les problèmes structuraux et morphologiques, les relations structure-propriétés et le traitement des polymères.

Table des matières : extrusion de thermo-plastiques à l'état solide. Fibres de polyéthylène et de polyéthylène téréphtalate préparées par cristallisation en coulée dans des filières convergentes. Propriétés des polymères semi-cristallins étirés. Ultraétirage de polymères semi-cristallins : changements morphologiques et propriétés mécaniques. Études rhéo-optiques sur les dispersions mécaniques α et β de polyéthylène haute densité. La théorie de la déformation des polymères vitreux amorphes : application aux petites déformations. Structure et propriétés des polyesters aromatiques de l'acide *p*-hydroxybenzoïque. Fibres aramides : structures, propriétés et applications. Relations structure-propriétés dans les fibres de poly *p*-phénylènebenzobisthiazole.

1983, 368 p.

Handbook of Plastics Flammability and Combustion Toxicology.

Principles, Materials, Testing, Safety, and Smoke Inhalation Effects.

par Arthur H. Landrock

Ce livre réunit, en un seul volume, l'information concernant le traitement technique des problèmes d'inflammabilité des plastiques et de toxicologie de la combustion. Dans le débat actuel sur les dangers inhérents à l'usage des plastiques pour les matériaux de construction, il apportera certainement des données pratiques et opportunes. Cet ouvrage aborde de nombreux sujets; il comprend un index de 2 500 entrées qui couvre les termes, auteurs et noms mentionnés dans le texte. Des références sont données à la fin de chaque chapitre. Une grande variété de plastiques courants aussi bien que spécialisés sont étudiés; on donne leurs caractéristiques techniques et on discute des additifs pour augmenter la sécurité au feu. Ce livre intéressera les chimistes, ingénieurs chimistes, toxicologues, fabricants de plastiques et de retardateurs chimiques de combustion, constructeurs, architectes, responsables de la lutte contre le feu, compagnies d'assurance.

Résumé de la table des matières :

1. Introduction;
2. Définition des termes;

3. Combustion des plastiques;
 4. Retardateurs de combustion;
 5. Comportements au feu de différents types de plastiques (sécurité);
 6. Effets de l'émission de gaz toxiques et de fumées (toxicologie de la combustion);
 7. Méthodes de test;
 8. Organismes de réglementation et organismes consultatifs;
 9. Sources d'information;
- Appendice; index.

1983, 308 p.

Solar Energy Phase Transfer Catalysis Transport processes

Advances in Polymer Science, volume 55

Table des matières :

• Conversion de l'énergie solaire par les polymères fonctionnels. Cet article décrit les fonctions des polymères et des assemblages moléculaires pour la conversion de l'énergie solaire, y compris les modèles de conversion photochimique, les processus élémentaires de la conversion tels que la séparation de charge, le transfert d'électron et la catalyse de la décomposition de l'eau ainsi que les cellules solaires. C'est la première revue qui résume les résultats de ce domaine, indiquant les tendances des recherches futures et des applications. (103 réf.).

• Catalyseurs par transfert de phase supportés sur polymères. Mécanismes de réaction.

Cette revue traite des catalyseurs polymères synthétiques en chimie préparative. Les catalyseurs par transfert de phase supportés sont des polymères insolubles possédant des groupes fonctionnels liés par covalence et actifs comme catalyseurs pour des réactions entre anions et substrats organiques neutres. Les groupes fonctionnels peuvent être des ions ammonium quaternaire ou phosphonium; des éthers couronnes, des cryptates, des polyéthylène glycols greffés ou des analogues de solvants aprotiques dipolaires. Le polymère le plus souvent utilisé est le polystyrène mais on emploie aussi des gels de silice et des alumines. Les réactions ont lieu dans des mélanges triphasiques. Une analyse des paramètres expérimentaux qui affectent l'activité catalytique et les mécanismes d'action est présentée (100 réf.).

• Transport rapide de polymères en solutions concentrées.

L'article discute du transport rapide des polymères en termes de processus de diffusion ou liés à la diffusion. Le but est d'introduire de nouvelles observations sur les phénomènes de diffusion-convection en chimie des polymères. Il intéressera en particulier les biophysiciens, les biochimistes et les physiologistes (75 réf.).

1983, 170 p.

Le chromatographe en phase gazeuse DI 700 de Delsi

Le chromatographe en phase gazeuse DI 700, développé par Delsi Instruments, est un appareil entièrement piloté par microprocesseurs, avec dialogue en langage clair. Le four du DI 700 est à large ouverture frontale. Il accepte tous les types de colonnes avec un raccordement aisé.



La platine analytique est démontable. Située à la partie supérieure du four, elle reçoit les injecteurs et les détecteurs verticaux, facilement interchangeables. Elle reçoit également les vannes d'introduction et de commutation. Une rampe pneumatique regroupe jusqu'à 12 organes de réglage ou de régulation (électronique en option).

Renseignements : Delsi Instruments, 51, rue de Verdun, 92150 Suresnes. Tél. : (1) 506.52.22.

Le spectromètre Raman Ramalog

L'appareil est constitué d'un double monochromateur piloté par le processeur spécialisé Datamate. Le balayage en longueur d'onde, le contrôle des détecteurs, moteurs pas à pas et acquisitions des données sont entièrement programmés, ou programmables, et automatiques.



Pour une ultime rejection de la lumière parasite, un troisième monochromateur peut être ajouté à l'ensemble.

Pour les mesures avec détecteur multicanaux, le Triplemate élimine la lumière parasite avec un double monochromateur et un troisième monochromateur qui projette une image spectrale plane sur un détecteur vidicon ou barrette de photodiodes.

Les réseaux interchangeable automatiquement déterminent plusieurs bandes spectrales.

Les deux systèmes Ramalog et Triplemate acceptent diverses sources de lumières, lampes ou lasers et la microsonde Raman « Micramate » qui isole une surface d'analyse jusqu'à 1 micron.

Renseignements : Instrumat, avenue des Andes, Z.A. de Courtabœuf, B.P. n° 86, 91943 Les Ulis. Tél. : (6) 928.27.34.

Le système d'automatisation de laboratoire PALM de Philips

Le nouveau système PALM (Philips Automated Laboratory Management) d'automatisation de laboratoire de Philips est basé sur un concept matériel/logiciel, totalement intégré, couvrant tous les aspects de l'opération d'analyse, depuis la préparation de l'échantillon jusqu'à la gestion et l'archivage de l'information.

De conception modulaire, il peut être adapté pour satisfaire des besoins correspondant à des applications précises, tout en gardant la souplesse de permettre des extensions ou des modifications ultérieures. Il utilise comme processeur principal un mini-ordinateur de la famille DEC PDP 11 auquel on peut connecter un choix

extensif d'appareils d'analyse et de périphériques d'entrée/sortie. On peut également relier l'ordinateur à un plus grand complexe de traitement de données au moyen du logiciel réseau standard de DEC ou le connecter en ligne à une unité centrale en vue d'un archivage centralisé ou d'une commande automatique d'installation.

PALM a été principalement développé pour la commande de processus industriels et pour les applications d'assurance qualité, mais les mêmes critères s'appliquent aux laboratoires de recherche et développement. Ce système est caractérisé par :

- la préparation automatisée des échantillons,
- un logiciel complet et détaillé,
- et la souplesse d'utilisation.

La disponibilité rapide des résultats urgents et autres informations est assurée par la division du traitement des données en deux sections distinctes, contenues sur des bases distinctes, active (concernant jusqu'à 4 000 échantillons) et passive de données. On peut déduire de l'information archivée toute une variété, pratiquement sans limite, de rapports, permettant aux gestionnaires d'observer les tendances des matériaux et des processus, de surveiller le rendement du laboratoire et d'avoir un contrôle précis des coûts.

Le système PALM comprend un certain nombre de routines de génération de formulaires standards. Elles peuvent être complétées par l'un quelconque des logiciels existant chez DEC. Les programmes étant écrits en Fortran 77, les utilisateurs expérimentés peuvent facilement créer le logiciel correspondant à leurs propres besoins.

Renseignements : Philips, 50, avenue Montaigne, 75380 Paris Cedex 08. Tél. : (1) 256.88.00.

Pour la mesure des particules : le Coulter® Modèle N 4

C'est un appareil automatique, piloté par microprocesseur, qui permet la mesure des particules comprises entre 3 nm et 3 000 nm.

Quatre types de mesure sont effectués : le diamètre moyen, le poids moléculaire, la déviation standard et le coefficient de diffusion.



Le N 4 utilise les principes du mouvement Brownien et de spectroscopie d'autocorrélation de lumière laser diffusé à 90°. L'autocorrélation s'effectue sur 32 canaux (en équipement standard) et sur un système d'échantillonnage (sample time) variable et programmable.

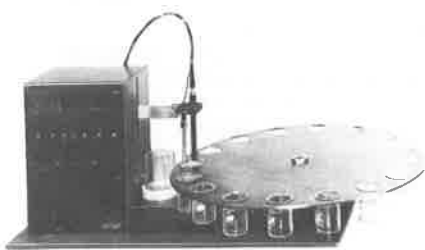
La cuve de mesure peut être thermostatisée dans une gamme de température comprise entre 0 °C et 90 °C à $\pm 0,1$ °C par programmation.

Les résultats affichés sur écran, sont du type numérique ou graphique.

Renseignements : Coultronics, 14, rue Legendre, Margency, B.P. n° 5, 95580 Andilly. Tél. : (3) 416.10.30.

Le passeur d'échantillons PE-Processeur

C'est un passeur d'échantillons à seize pots, extensible à trente-deux pots, qui est commandé par un microprocesseur et équipé d'un système de lavage automatique des sondes entre deux mesures successives.



Deux modes de fonctionnement :

- fonctionnement autonome, avec commande manuelle d'un cycle standard complet ou de chacune des opérations de base de ce cycle;

- fonctionnement par commande extérieure, par entrée-sortie numérique (liaison RS 232), permettant une grande souplesse d'utilisation ou par commande « tout ou rien », pour l'exécution d'un cycle standard entier.

La commande extérieure du passeur PE-Processeur peut être réalisée à partir du TT-Processeur, titrateur automatique à microprocesseur effectuant l'asservissement de la

vitesse d'addition du réactif et le traitement des courbes suivant plusieurs procédés micro-informatiques originaux, ou par tout autre ensemble de titrage automatique.

Le système est muni d'une tête plongeante, mue à la descente par gravité, ce qui élimine tout risque de bris d'électrodes si un obstacle se trouve présent sur le chemin de ces dernières.

Renseignements : Solea, 72 à 78, rue d'Alsace, 69100 Villeurbanne. Tél. : (7) 868.01.22.

Le Soxtec HT 2 pour l'extraction universel

Tecator lance un nouveau Soxtec HT pour les dosages par extraction dans les produits solides ou semi-solides.

Le nouveau Soxtec HT 2 est un appareil 2 postes qui est constitué d'un module d'extraction et d'un module bain-marie. Le module d'extraction est conçu pour travailler indépendamment sur 2 échantillons qui peuvent être de volumes très variés.

La technique d'extraction, brevetée, accélère énormément la vitesse d'extraction par rapport au Soxhlet classique et permet la récupération du solvant sur l'appareil. Ces solvants peuvent avoir des propriétés et des points d'ébullition très différents.

Le module bain-marie assure le chauffage à distance du module d'extraction, ce qui réduit les risques d'explosion.

Renseignements : Tecator SA, 2, rue de l'Oratoire, 75001 Paris. Tél. : (1) 260.24.24.

L'AVS 400, pour la mesure de la viscosité

Schott-Geräte GmbH (Groupe Schott) présente l'AVS 400 pour la mesure de

la viscosité. Cet appareil traite, mesure, calcule, décode tous les paramètres.

Il mémorise le nombre de mesures souhaitées et la constante du viscosimètre utilisé, calcule aussi bien la valeur moyenne du temps d'écoulement que la viscosité absolue, ou relative, et imprime le résultat. L'AVS 400 est donc, à la fois, un chronomètre à quartz, une calculatrice et une imprimante. Il donne la dimension correspondante à toutes les grandeurs de mesures imprimées et évite ainsi toute erreur de proportion.

Renseignements : Schott France, 6, rue des Bateliers, 92110 Clichy.

Mettler LabPac, une nouvelle optique du pesage en laboratoire

L'instrument de base est constitué par une balance Mettler PE qui, en dehors des fonctions propres à la nouvelle conception matérialisée par des « Pac », sert à effectuer des pesages ordinaires. Le LabPac proprement dit est constitué par le module d'entrée de fonction GE305 muni de quatre codeurs de fonction pour les applications suivantes : affichage du poids total net, détermination du pourcentage, pesée en pourcentage, pesée d'animaux, détermination de la moyenne (\bar{x}) et de l'écart type (s), affichage des résultats en unités non métriques.

La balance est programmée sur l'application correspondant au codeur de fonction utilisé. Les manipulations sur la balance sont extrêmement simples grâce à la touche unique; le module d'entrée de fonction est commandé au moyen de trois touches. La sortie de données unidirectionnelle (interface à boucle de courant et RS232C) autorise la transmission fiable des données à des périphériques tels qu'imprimantes, calculatrices, etc.

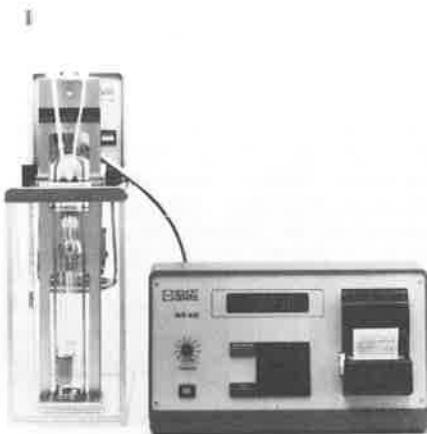
Le LabPac et les nouvelles balances PE se distinguent aussi par leur rapport prix/performance destiné à apporter au personnel de laboratoire une aide précieuse pour les opérations de routine.

Renseignements : Sofranie S.A., 18-20, avenue de la Pépinière, 78220 Viroflay.

Les nouvelles ultracentrifugeuses L8 M

Beckman vient de commercialiser une nouvelle génération d'ultracentrifugeuses à microprocesseur L8 M, en version 55 000, 70 000 et 80 000 t/min.

Les L8 M sont animées par un moteur à induction à fréquence contrôlée, piloté par microprocesseur qui permet à la fois une régulation de vitesse très précise (à moins



de 20 tours près de la vitesse de consigne dans toute la gamme 1 000 à 80 000 t/min) et une accélération douce et rapide de 30 à 40 % supérieure à tous les modèles existants. Ce moteur étant intégré dans la chambre sous vide « une exclusivité Beckman », l'absence d'un joint d'étanchéité élimine l'une des causes majeures d'usure des moteurs conventionnels.

Un nouveau panneau de contrôle comporte des indicateurs numériques visualisant clairement les valeurs instantanées ou les consignes de tous les paramètres de centrifugation y compris du vide régnant dans la chambre de rotor, ainsi que du temps de centrifugation écoulé ou restant et de $\omega^2 t$. Le programme de centrifugation et les pentes d'accélération et de décélération choisis sont mémorisés par clavier numérique et éventuellement verrouillé.

Deux programmes séquentiels ou un départ retardé peuvent être prévus. Enfin, pour la répétition exacte des centrifugations de routine, un nombre illimité de programmes peut être stocké dans des modules enfichables.

Renseignements : Beckman Instruments France, 52-54 chemin des Bourdons, 93220 Gagny. Tél. : (1) 388.96.96.



distribution, au contrôle des courants gazeux au cours du raffinage et de la fabrication des dérivés du pétrole, au contrôle de la production des gaz comprimés en bouteilles et au contrôle des feux des fours dans les industries de l'acier, du verre et de la céramique.

Le contrôleur des gaz UOP « Monirex » utilise un nouveau senseur (oscillateur fluide à cavité) sensible, précis, fiable et stable, qui est contenu dans une unité opérationnelle antidéflagrante. Cette unité ne comporte aucun élément mobile et ne nécessite aucun branchement.

A mesure que varie la composition du gaz, la fréquence de résonance de l'oscillateur varie. Un microprocesseur corrèle la fréquence de ce signal à la pression et à la température d'entrée et émet un train d'impulsions numériques vers une unité d'affichage montée sur panneau et située à distance, qui comporte un second microprocesseur. Cette dernière unité fournit un affichage numérique en temps réel, des signaux d'alerte et un signal de contrôle analogique de 4 à 20 mA.

Selon l'application, l'appareil peut afficher la masse moléculaire, la masse spécifique ou la densité du courant gazeux; sa capacité calorifique par unité de masse ou de volume; l'indice de Wobbe pour le gaz naturel ou le pourcentage en hydrogène des gaz de reformage.

Renseignements : Universal-Matthey Products (France) S.A., 3, rue Largillière, 75016 Paris. Tél. : (1) 524.62.97.

Installation pilote de laveur à gaz à co-courant

Sulzer construit des laveurs à gaz à co-courant pour l'absorption chimique par voie humide de gaz polluants et pour la séparation des poussières. Étant donné que les états de marche tels que, par exemple, les concentrations et la grosseur des particules, ne peuvent souvent pas être définies exactement, Sulzer propose une installation pilote permettant de déterminer

ces données en exploitation. L'installation pilote est conçue pour un volume de gaz de 2 500 à 6 500 m³/h et elle est construite en acier inoxydable. Un programme d'essais expérimentaux est établi sur la base des spécifications, garantissant un dimensionnement adéquat des installations industrielles.

Renseignements : CCM-Sulzer, 51, boulevard Brune, 75014 Paris Cedex. Tél. : (1) 539.22.44.

Quelques nouveautés du dernier Salon du laboratoire

- Le titrateur automatique de chlorures dans les PVC, présenté par Solea, permet l'évaluation des concentrations en produits stabilisants à partir du dosage des ions Cl⁻ libres.

- Le Z-Computeur est un ensemble micro-informatisé universel pour mesures électrochimiques, incluant le tracé automatique des diagrammes d'impédance. L'ensemble comprend une unité centrale électronique type Z-Computeur et une unité micro-informatique (calculateur et imprimante).

Solea, 72-78, rue d'Alsace, 69100 Villeurbanne. Tél. : (7) 868.01.22.

- Un piège à oxygène inusable pour gaz vecteur de chromatographie, l'Anoxy-CIL, qui peut fonctionner en continu ou par intermittence et se régénère par le passage d'un courant d'hydrogène.

Ets C.I.L., 35, rue Jean-Louis Faure, B.P. 88, 33220 Sainte-Foy-la-Grande. Tél. : (57) 46.00.44.

- Le Cytofluoromètre ATC 3000 est un nouvel analyseur trieur de cellules en flux hautes performances, fruit d'une collaboration étroite entre le CEA (Département d'Électronique et d'Instrumentation nucléaire de Saclay) et la société O.D.A.M. O.D.A.M., 34, rue de l'Industrie, 67160 Wissembourg. Tél. : (88) 94.99.32.

- Varian a présenté un nouveau système clinique pour la détection et le dosage de la néoptérine (ptéridine dérivé du GTP qui apparaît dans le cas où survient une stimulation lymphocytaire) dans les urines. Le système est basé sur la chromatographie en phase liquide haute performance.

Varian S.A., quartier de Courtabœuf, B.P. 12, 91941 Les Ulis. Cedex. Tél. : (6) 907.78.26.

- En complément au spectromètre PV 8020 conçu pour l'analyse des fontes et des aciers, Philips présente un nouveau système spécialement adapté aux nécessités analytiques de l'industrie de l'aluminium et qui peut mesurer simultanément jusqu'à 20 éléments dans un échantillon.

Compagnie Française Philips, 50, avenue Montaigne, 75380 Paris Cedex 08. Tél. : (1) 256.88.00.

Le fluorimètre de Turner Designs

Le fluorimètre portable continu proposé par Turner Designs permet d'effectuer presque toutes les procédures d'essai fluorimétrique publiées dans la littérature technique.

La mesure peut se faire manuellement ou automatiquement, avec commutation sur une sensibilité plus élevée quand la lecture descend au-dessous de 20 % de la pleine échelle.

La stabilité est remarquable puisqu'une variation d'alimentation de 210 à 250 V ne provoque pas de variation supérieure à 0,5 % de la pleine échelle. D'autre part, le fluorimètre peut être alimenté par une batterie.

L'appareil est prévu de telle sorte que le photomultiplicateur réponde selon la séquence suivante : absence de lumière, faisceau de référence de la source, fluorescence de l'échantillon.

Renseignements : Techmaton, 20, quai de la Marne, 75019 Paris. Tél. : (1) 200.11.05.

Mesure de la composition des gaz « en ligne »

Un nouvel instrument de mesure micro-informatisé pour le contrôle continu de la composition des courants gazeux est annoncé par Universal-Matthey Products (France) S.A. Ses applications s'étendent à la production du gaz naturel et à sa

● Le nouveau module ICM-II et les nouvelles colonnes HS grande vitesse de Techmation.

L'ICM-II (Ion Chromatography Module) est un détecteur de conductivité et un détecteur électrochimique en série ou indépendants de 2^e génération qui utilisent des colonnes à grande vitesse (HS) avec cartouche de protection.

Techmation, 20, quai de la Marne, 75019 Paris. Tél. : (1) 200.11.05.

● J. T. Baker a présenté une gamme complète de colonnes HPLC Bakerbondtm, phase greffée de silicagel sphérique de 5 microns avec des pores d'un diamètre de 60 Å.

J. T. Baker, P.O. Box 1, Deventer Holland.

● Les fours VolcaTM de Prolabo : une gamme de quatre appareils fonctionnels et

esthétiques, conçue en deux versions (fours à moufle et fours à tube) répondant aux différentes exigences du laboratoire.

Prolabo, 12, rue Pelée, 75011 Paris. Tél. : (1) 355.44.88.

● Coultronics commercialise un nouvel automate biochimie : le DacosTM. C'est un système à transfert séquentiel et informatisé, avec balayage spectral multifaisceaux. Coultronics, 14, rue Legendre, Margency, B.P. n° 5, 95580 Andilly. Tél. : (3) 416.10.30.

Dans les sociétés

● A la suite d'un récent accord, Spex

Industries a confié la distribution de sa production en France à la société Instrumat qui assure la vente, l'assistance à l'utilisation et la maintenance.

Instrumat, avenue des Andes, Z.A. de Courtabœuf, B.P. n° 86, 91943 Les Ulis. Tél. : (6) 928.27.34.

● Les sociétés françaises Delsi, Girdel, Intersmat annoncent leur regroupement sous le nom de Delsi Instruments.

Ces trois filiales du groupe Giravions Dorand confirment ainsi leur vocation sur le marché de l'instrumentation scientifique. Autre filiale du groupe, la Société Nouvelle Nermag place dorénavant ses produits sous le label commun Delsi Instruments créé à l'occasion de ce regroupement.

Delsi Instruments, 51, rue de Verdun, 92151 Suresnes Cedex. tél. : (1) 506.52.22.

Un ami nous a quitté.

La Rédaction de *L'actualité chimique* a ressenti avec une profonde émotion l'annonce de la disparition brutale de Michel Vacher, survenue le 31 décembre 1983. Elle s'associe au deuil cruel qui frappe ainsi sa famille et ses nombreux amis, collaborateurs à la Société Perkin-Elmer Instruments. Elle tient à leur présenter le témoignage de ses condoléances émues pour la mémoire de l'ami que nous avons perdu.

Rappelons en quelques lignes ce que fut la carrière de Michel Vacher. Entré le 1^{er} août 1967 en qualité d'ingénieur des services techniques, il fut plus particulièrement chargé de l'Absorption Atomique avec démonstrations au laboratoire et assistance technique auprès de la clientèle. Il devient, par la suite, l'unique responsable de la technique « Absorption Atomique » au sein du Groupe et fut nommé le 7 septembre 1981, Directeur National des Ventes en Spectroscopie Atomique et Émission Plasma de Perkin-Elmer.

LE CENTRE DE PERFECTIONNEMENT DES INDUSTRIES CHIMIQUES

annonce l'organisation d'un cycle de perfectionnement pour ingénieurs

CINÉTIQUE CHIMIQUE APPLIQUÉE

du lundi 12 au vendredi 16 mars 1984 à NANCY

Programme :

- Définition et mesure de la vitesse d'une réaction.
- Programme d'expérimentation.
- Analyse stœchiométrique, graphe réactionnel.
- Analyse cinétique, lois de vitesse expérimentales.
- Théorie du complexe activé.
- Mécanismes des réactions radicalaires.
- Catalyse homogène et enzymatique.
- Cinétiques de polymérisation.
- Cinétique et catalyse hétérogènes.
- Couplage avec des phénomènes de transport et de transfert.
- Cinétique thermochimique et corrélations.
- Étude de cas.
- Travaux pratiques sur ordinateur.

Conférenciers :

E. BROWN (Le Mans), G. M. CÔME, J. VILLERMAUX (Nancy), J. E. GERMAIN (Lyon), B. TORCK (I.F.P. Rueil), G. WATELLE (Dijon).

Les demandes de renseignements complémentaires sont à adresser au :

CENTRE DE PERFECTIONNEMENT DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Bâtiment E.N.S.I.C., rue Henri-Déglin, 54042 NANCY CEDEX

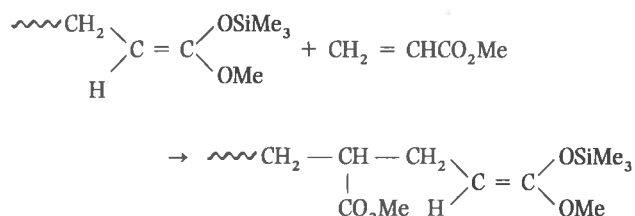
Tél. : (8) 335.05.04

Polymères vivants acryliques avec centres actifs protégés *

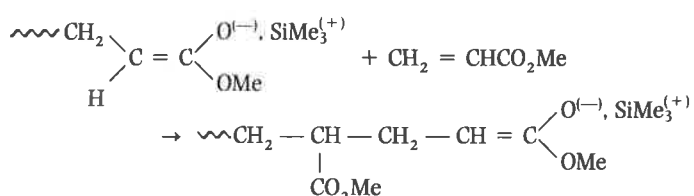
P. Sigwalt ¹

Nous avons signalé (L'actualité chimique, oct. 83, p. 63) l'annonce par Du Pont de Nemours de la mise au point d'un nouveau procédé de polymérisation ionique. Nos lecteurs trouveront ici une brève analyse technique du Professeur P. Sigwalt du brevet européen déposé par Du Pont. On retiendra que dans son enquête, le European Patent Office a signalé deux documents « considered to be relevant » : un brevet anglais 1 057 998 (Kurashiki rayon) et un brevet français 2 158 843 (Stannicarbon).

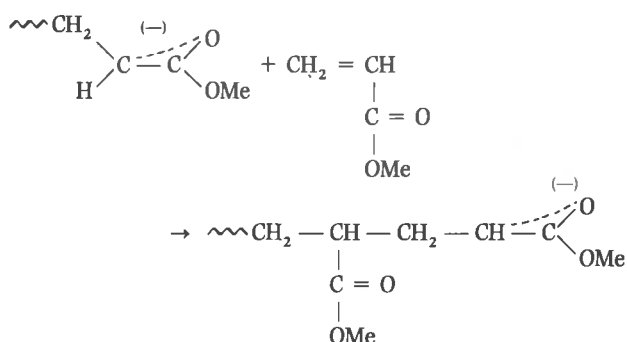
Cette nouvelle méthode appelée « group transfer polymerization » (2,3) est en fait une polymérisation de type anionique, mais dans laquelle l'anion n'apparaît pas : la propagation s'effectue par fixation du monomère sur le « carbanion protégé » en donnant un groupement actif identique :



Le groupement actif est un énolate de triméthylsilyle (dérivé de la fonction ester dans le cas des dérivés acryliques). La réaction peut être considérée comme faisant intervenir l'anion énolate :

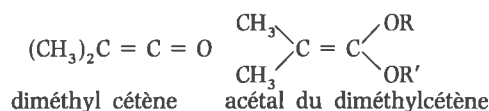


et est analogue à une simple propagation carbanionique

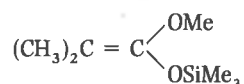


L'activation anionique par un réactif (catalyseur) nucléophile (tel que HF_2^-) serait due à l'activation du $\text{Si}^{\delta+}$ par coordination avec lui, puis au transfert du Si après sa coordination au carbonyle du monomère...

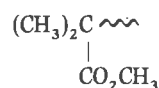
Les acétals silylés du diméthylcétène ont été employés comme amorceurs, et la réaction d'amorçage est alors identique à la propagation :



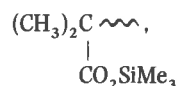
Avec l'acétal mixte de méthyle et de triméthylsilyle,



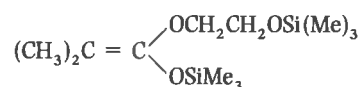
le groupement terminal initial est



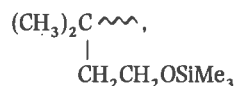
Si l'acétal est celui de bistriméthylsilyle, le groupement initial sera



transformable aisément en extrémité carboxylique. Avec



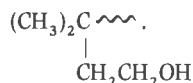
le groupement terminal sera du type



¹ Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université Pierre et Marie Curie.

* Références 1 à 4.

transformable en



Comme il est possible de réaliser des couplages de chaînes croissantes à l'aide de réactifs divers (dihalogénures par exemple), on peut donc préparer des polymères bifonctionnels.

Applications possibles

Le grand avantage de cette méthode, si on la compare aux polymérisations anioniques des acrylates, est d'être réalisable au voisinage de la température ordinaire et en solution concentrée. Dans la demande de BE 0068 887 A1 sont donnés divers exemples :

1. Copolymérisations, soit statistiques, soit séquencées, entre des acrylates et méthacrylates d'alkyle.
2. Copolymérisation séquencée avec le diacrylate de la polycaprolactone.
3. Copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec des esters réactifs : méthacrylates de glycidyle ou d'allyle, acrylate de sorbyle...

Les exemples des types 1 et 2 peuvent être intéressants pour la synthèse de copolymères statistiques difficiles à préparer et surtout pour celle de copolymères séquencés divers, et des applications peuvent être envisagées dans les domaines des dérivés acryliques polyphasés résistant aux chocs, dans celui des élastomères, additifs aux huiles améliorant l'index de viscosité, etc...

Les exemples des types 3 seront particulièrement intéressants en ce

qui concerne la synthèse d'oligomères ou polymères réticulables dans le domaine des peintures et revêtements.

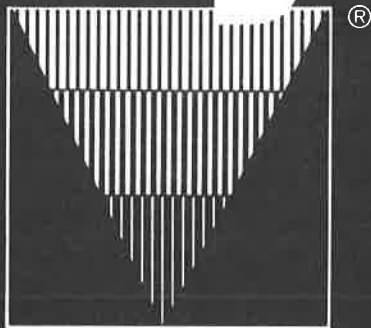
Les polymérisations des cétones vinyliques et de l'acrylonitrile sont revendiquées dans le brevet, mais aucun exemple n'est donné. Cependant, la polymérisation du N,N diméthylacrylamide et celle du méthacrylonitrile sont décrites, mais ont donné des polymères polymoléculaires (« polydispersés ») de faibles masses moléculaires. Pour les dérivés acryliques, des polymères de distributions resserrées ont été préparés, mais leurs masses moléculaires ne dépassent pas quelques milliers. Un exemple est cependant donné d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de butyle de $M_n = 22\ 000$ et $M_p = 24\ 500$.

Les avantages de cette méthode sont évidents si on la compare aux polymérisations anioniques classiques des dérivés acryliques dont les carbanions sont très instables, ce qui oblige à travailler à basse température. Cependant, il faut toujours opérer dans des conditions anhydres (l'eau hydrolyse les acétals de triméthylsilyle), et le contrôle de la réaction d'amorçage — qui conditionne la synthèse de polymères vivants de masses moléculaires quelconques et contrôlées — semble présenter certaines difficultés. Les résultats déjà obtenus seront certainement considérablement améliorés lorsqu'on connaîtra mieux les mécanismes de la réaction de propagation et des réactions de terminaison éventuelles.

- (1) *Chemical and Engineering News*, 1983, p. 27, sept. 5.
- (2) Demande de brevet européen n° 0068887, déposée le 29-6-1982 (Du Pont de Nemours).
- (3) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. S. Farnham and V. Rajanbabu. *ACS Polymer Preprints*, 1983, 24, (2), 52.; v. aussi *Polymer Preprints*, Bucarest 1983, sect. I, p. 162.
- (4) D. Y. Sogah and O. W. Webster, *ACS Polymer Preprints*, 1983, 24, (2), 54; v. aussi *Polymer Preprints*, Bucarest 1983, sect. I, p. 164.

Analytica

84



9e Salon
International et
Congrès International

Munich
10-13 avril 1984
Terrain des Expositions



Forum Mondial
de l'analytique
biochimique et
instrumentale

Heures d'ouverture:
de 9h00 à 18h00
mercredi 11 avril:
de 9h00 à 20h00

Coupon - Analytica 84 - Veuillez nous adresser la documentation.

Chambre Officielle de Commerce
Franco-Allemande
18, Rue Balard
F-75015 Paris

Analyse 19
Analyse spectrale 12
Analyse thermique 14, 22
Biochimie, biologie 2, 8
Biotechnologie 9
Chimie analytique 19
Chimie minérale 1
Chimie organique 2, 3, 8, 20, 23
Chimie physique 5, 17

Corps gras 10
Corrosion 11
Cryogénie 18
Énergie 6, 13
Enseignement 15
Expositions 6, 9, 24, 25, 26
Industrie 3 bis, 4, 6, 7, 10, 11, 13, 17, 24, 25, 26

Matériaux 3 bis
Membranes 21
Nickel 11
Pharmacologie 16
Publication 27
Soufre 23
Thermodynamique 17

* Cette rubrique rassemble des informations qui appellent, éventuellement, une participation ou une demande du lecteur : appels d'offres, colloques, congrès, formation continue, prix, salons, etc. Consulter également la rubrique F.F.C.

1. Cycle de séminaires de chimie minérale

Les séminaires ont lieu à l'Université Paris-Sud, centre d'Orsay, bâtiment 410, dans la salle des conférences de l'Institut de Chimie Moléculaire, à 16 h 30.

Mercredi 29 février 1984, Dr. P. Colombari (École Polytechnique, Palaiseau) : *Adaptation des matériaux à la microionique (couches minces et procédés sol-gel)*.

2. Séminaires de l'ENSCP

Les réunions ont lieu à 16 h (Amphithéâtre A) à l'ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

• **Judi 1^{er} mars 1984** : Dr. H. P. Husson (Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette) :

Équivalents de dihydropyridines pour la synthèse totale d'alcaloïdes.

• **Judi 29 mars 1984** : Dr. M. Lequan (ENSCP) :

Conducteurs électroniques organiques. Progrès récents.

• **Judi 19 avril 1984** : Dr. J. Seyden-Penne (Université Paris-Sud Orsay) :

Comparaison de différents équivalents d'acyles nucléophiles comme réactifs lors de la formation de liaisons carbone-carbone.

• **Judi 3 mai 1984** : Dr. A. Vessières-Jaouen (ENSCP) :

Les récepteurs hormonaux : méthodes de détection des récepteurs. Intérêt du dosage.

3. Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les réunions ont lieu dans la salle de conférences (rez-de-chaussée) du Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, Paris (5^e), à 17 heures.

• **Mardi 6 mars 1984**, Professeur E. Negishi (Purdue University, USA) : *Aspects of palladium-catalysed allylation.*

• **Mardi 13 mars 1984**, Dr. A. Heumann (CNRS, Université d'Aix-Marseille) : *Transformations sélectives en synthèse organique via les complexes π -allyliques du palladium.*

3 bis. Jicable 84

Ces Journées d'études internationales sur les câbles d'énergie à isolant synthétique se tiendront, à Versailles, du 5 au 10 mars 1984. Elles sont organisées par la Société des Électriciens, des Électroniciens et des Radioélectriciens (SEE), la Société de Chimie Industrielle (SCI), l'Électricité de France (EDF), le Syndicat Professionnel des Fabricants de Fils et Câbles Électriques (SYCABEL), le Groupement des Industries de Matériels d'Équipement Électrique et de l'Électronique Industrielle Associée (GIMELEC), le Syndicat des Entrepreneurs de Réseaux, de Centrales et d'Équipement Industriel Électriques (SERCE) et le Groupement des Industries Électroniques (GIEL); L'Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE, Section françai-

se) et l'IEEE Electrical Insulation Society ont accordé leur parrainage à cette manifestation.

Parmi les thèmes traités : les câbles, matériaux et composants, influence de l'eau, comportement amélioré au feu. Langues de la conférence : français et anglais, avec traduction simultanée. Des visites techniques sont également au programme.

Renseignements : Jicable 84, 11, rue Hamelin, 75783 Paris Cedex 16. Tél. : (1) 505.14.27.

4. Journées nationales de l'ANVAR

Sur le thème innovation, stratégie, modernisation. Ces Journées se dérouleront les 15 et 16 mars 1984, à Lille.

Pour tous renseignements : Journées Nationales de l'ANVAR, 43, rue Caumartin, 75436 Paris Cedex 09. Tél. (1) 266.93.10.

5. X^e Journée d'étude des équilibres entre phases

La dixième journée d'étude des équilibres entre phases se tiendra le 23 mars 1984 à l'hôtel de ville de Tours.

Pour tous renseignements, s'adresser au Professeur R. Ceolin, Faculté de Pharmacie, 2 bis. bd Tonnelle, 37032 Tours.

Commémoration du cinquantième de la découverte de la radioactivité artificielle par Frédéric et Irène Joliot

Dans le cadre des manifestations régionales pour la Commémoration du cinquantième de la découverte de la radioactivité artificielle, le Comité d'organisation régional (Centre) vous invite à une journée scientifique organisée avec le concours du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, de l'Association pour le Développement de l'Innovation Scientifique et Technique (ADIST Centre), du GAMS et de la SCF.

Le thème de la réunion qui aura lieu le **14 mars 1984**, dans l'Auditorium du BRGM, avenue de Concy, 45100 Orléans-La Source est le suivant :

Les radioisotopes dans la recherche, la technologie et l'industrie, bilan et perspectives.

Des conférences seront présentées par MM. Dutreix (Villejuif), Tousset (Lyon), Hours (Saclay), Kellushohn (Orsay) et Schapira (Orsay). Une visite du cyclotron du CNRS est prévue.

Pour tous renseignements, prendre contact **avant le 25 février** avec J.-L. Debrun, Groupe GARNAC, Service du Cyclotron, CNRS, 3 A, rue de la Férellerie, 45045 Orléans Cedex. Tél. : (38) 63.19.09.

6. Exposition internationale sur la mesure thermique de l'énergie

Cette exposition est patronnée par le Ministère de l'Industrie et de la Recherche, avec le soutien des Ministères de l'Éducation nationale, des Relations extérieures et de la culture, de l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, de la Société Chimique de France, de la Société Française des Thermiciens et du GAMS. Elle est organisée par le Conservatoire National des Arts et Métiers et le Commissariat à l'Énergie Atomique et se tiendra à Paris, du **18 avril au 18 juin 1984**, au Musée National des Techniques, 270, rue Saint-Martin (CNAM).

De nombreux organismes de recherches et Grandes Écoles participent également à cette manifestation ainsi que la plupart des constructeurs d'appareils actuels.

L'exposition recouvrira toute l'histoire des mesures thermiques des origines, milieu du XVII^e siècle, à nos jours.

Une collection unique au monde d'appareils de mesure, 80 pièces environ, toutes originales, sera présentée et illustrée avec des documents d'époque.

Renseignements : P. Barberi, H. Tachoire, DGI/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : (6) 908.33.51.

7. 1^{re} Journée nationale de la couleur

Cette Journée organisée par le Centre Français de la Couleur a pour objectifs :

- de faire le point sur les différents aspects du concept « couleur » et de ses applications industrielles;
- de présenter les approches complémentaires du concept « couleur » dans le cadre artistique, sociologique, psychologique et médical;

- de présenter une maquette de la « banque de couleur », véritable lien indispensable à cette science carrefour qu'est la couleur.

Parallèlement aux conférences, quelques stands d'exposition seront mis à la disposition des industriels pour présenter du matériel et (ou) des affiches.

Elle se tiendra le **26 avril 1984**, à l'hôtel Intercontinental, rue de Castiglione, à Paris (1^{er}).

Pour tous renseignements : Centre Français de la Couleur, M. J. Boudard, 43, rue Cuvier, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 587.38.98.

8. Conférence EUCHEM

Cette conférence se tiendra, du **7 au 9 mai 1984**, à Port-Camargue (Hérault), Hôtel Le Chabian, et aura pour thème :

« *L'apport de la chimie organique à l'étude des problèmes biologiques* ».

Les conférences plénières seront données par MM. : P. Dervan (Caltec), A. Eschenmoser (Zurich), A. Fersht (Londres), J. Knowles (Harvard), A. Menez (Saclay), D. Mansuy (Paris), D. Oesterhelt (Munich), I. Rose (Philadelphie), A. Walsh (M.I.T.), G. Whitesides (Harvard).

Des communications par affiches sont prévues. Les résumés doivent être adressés au Professeur A. Marquet, Laboratoire de chimie organique biologique, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75005 Paris.

Hébergement.

Les participants seront logés à l'hôtel Le Chabian. Le prix total pour la durée de la conférence, comprenant la chambre et tous les repas sera de 1 300 F (chambre seule) et de 1 000 F (chambre double).

L'enregistrement des participants aura lieu le dimanche 6 mai après-midi.

Un transport par autocar sera organisé le dimanche après-midi à partir de l'aéroport et de la gare S.N.C.F. de Montpellier. Le retour sera de même assuré le jeudi matin.

Inscriptions.

Les demandes d'inscription doivent être envoyées *le plus rapidement possible* au Professeur A. Marquet, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75005 Paris. Les droits d'inscription sont fixés à 500 F.

9. Biotech Europe

Cette Conférence internationale et l'Exposition se tiendront, du **15 au 17 mai 1984**, au Wembley Conference Centre de Londres, Angleterre.

Renseignements : Biotech Europe, Online Conference Ltd, Pinner Green House, Ash Hill Drive, Pinner HA5 2AE, Middlesex, Grande-Bretagne.

10. Les corps gras végétaux et animaux en cosmétologie

Un symposium est organisé sur ce thème, par l'Association Française pour l'Étude des Corps Gras (AFECG) et la Société Française de Cosmétologie (SFC), les **16, 17 et 18 mai 1984** à Bordeaux.

Les thèmes suivants ont notamment été retenus :

- Corps gras végétaux inhabituels.
- Corps gras modifiés.
- Relation entre la composition des corps gras et leurs propriétés.
- Composition et activité des insaponifiables.
- Émulsions (émulsions 100 % végétales, microémulsions...).
- Additifs (antioxygènes, antimousses...).
- Contrôle de qualité des corps gras.
- Tests d'innocuité.
- Tests d'objectivation.

Les frais d'inscriptions sont fixés à 2 000 F. Pour obtenir le programme et des informations complémentaires, s'adresser à l'AFECG, 10/A rue de la Paix, 75002 Paris. Tél. : (1) 296.50.29.

11. Le nickel « chimique » dans l'industrie

Deux Journées sur ce thème, les 17 et 18 mai 1984, se tiendront dans la salle de conférence du CETIM à Senlis.

Le programme a été établi par le Bureau et le Conseil d'administration de l'Association pour le Développement du Nickel Chimique (ADENIC). La volonté des organisateurs a été de donner la parole à des utilisateurs du procédé qui aborderont, de façon technique et économique, les conditions d'utilisation du nickel « chimique » dans le secteur d'activité. Il est destiné à donner la vue la plus large possible des applications existantes et potentielles du nickel chimique dans l'industrie.

Renseignements : ADENIC, 126 bd Péreire, 75017 Paris. Tél. : (1) 227.22.02.

12. 7^e Séminaire RMN Bruker

Le 7^e séminaire RMN aura lieu, du 21 au 24 mai 1984, au Centre de Rencontres du Liebfrauenberg (Bas-Rhin).

Le thème retenu est le suivant :

De la mesure à l'interprétation des grandeurs observables en RMN, déplacements chimiques, constantes de couplages, relaxations en régime statique et dynamique, effet Overhauser nucléaire.

D'autre part, une Table ronde est envisagée qui portera sur : *La stratégie d'attaque d'une identification structurale par les méthodes de RMN 2 dimensions.*

Les personnes intéressées sont priées de s'inscrire au : Secrétariat du Séminaire RMN, Sadis Bruker Spectrospin, B.P. N. 67160 Wissembourg.

Le prix de ce séminaire tout compris est de 2 000 F (H.T.), soit 2 372 F (TTC).

13. Rencontre annuelle de la Société Française des Thermiciens

La Rencontre S.F.T. 84, qui se tiendra à Toulouse, les 28, 29 et 30 mai 1984, traitera : « des mesures thermiques, application aux systèmes et aux processus industriels : diagnostic, contrôle et conduite ».

Cette rencontre est organisée avec le concours de l'ONERA-CERT (Centre d'Étu-

des et Recherches de Toulouse); elle se tiendra dans les locaux de l'École Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace.

Renseignements : Secrétariat S.F.T., 43, rue Vineuse, 75116 Paris. Tél. : (1) 704.26.73.

14. Conférence mondiale d'analyse thermique

Elle tiendra, les 4-5 juin 1984, à Amsterdam, Pays-Bas.

Renseignements : Professeur J. M. Vergnaud, UER Sciences, Université de Saint-Étienne, 23, rue du Docteur-Paul-Michelon, 42023 Saint-Étienne.

15. L'ingénierie pédagogique dans l'enseignement supérieur

Un colloque est organisé sur ce thème par le Bureau d'ingénierie pédagogique du CEFI et répond au désir de la Conférence des Grandes Écoles de favoriser la réflexion pédagogique des enseignants des Écoles.

Ce colloque propose aux enseignants et responsables pédagogiques de l'enseignement supérieur (Université, Grandes Écoles, IUT) une occasion d'échanges et de réflexion collective sur l'ingénierie pédagogique des formations initiales et continues. Il s'agit de faire le point sur les pratiques, les méthodes et les savoirs qui permettent de rationaliser le travail des enseignants et des formateurs en centrant cette recherche d'efficacité sur l'apprentissage des étudiants.

Les points plus particulièrement abordés sont les suivants :

- Conception et planification pédagogique.
- Mise en œuvre des actions de formation.
- Suivi et évaluation de la formation.

Il aura lieu à Paris, les 13 et 14 juin 1984.

Pour tous renseignements : Mme Peyrichoux BIP/CEFI, 58, rue de Lisbonne, 75008 Paris. Tél. : (1) 359.92.12.

16. Journées PIRMED 1984

Deux Journées organisées par le CNRS, dans le cadre du PIRMED (Programme Interdisciplinaire de Recherche sur les Bases Scientifiques des Médicaments), se dérouleront les 14 et 15 juin 1984, dans la salle de conférences du CNRS, 15, quai Anatole France, 75007 Paris.

Pour tout renseignement (inscriptions, programme, etc.), s'adresser au secrétariat du PIRMED, 282, boulevard Saint-Germain, 75007 Paris. Tél. : (1) 550.49.35.

17. 3^e Conférence internationale de thermodynamique des solutions de non électrolytes

La 3^e Conférence internationale de thermodynamique des solutions de non électrolytes (3 CITSNE) se tiendra, du 2 au 5 juillet 1984, à l'Université de Clermont-Ferrand 2, Campus des Cézeaux, à Aubière. Cette Conférence fait partie du Cycle de conférences parrainées par la Société Chimique de France (Groupe thermodynamique expérimentale), la Real Sociedad Española de Física y de Química (Grupo Especializado de Termodinámica) et de la Sociedad Portuguesa de Química. Le programme scientifique comprendra des conférences plénières, des conférences principales, des communications courtes ainsi que des présentations par affiches, sur les sujets suivants :

1. *Thermodynamique des solutions : mélanges organiques et mélanges hydro-organiques.*
2. *Thermodynamique des solutions de tensioactifs (ioniques et non ioniques); milieux micellaires et microémulsions.*
3. *Thermodynamique des solutions à températures et pressions élevées.*
4. *Progrès récents en techniques expérimentales, y compris en thermochimie.*
5. *Application à des problèmes techniques et industriels. Besoin de données. Domaines importants.*
6. *Traitement de données. Banques de données.*
7. *Propriétés de transport à travers des membranes en solutions.*

La date limite pour la réception des résumés (200 à 300 mots) est fixée au 1^{er} mars 1984. La seconde circulaire donnant des précisions sur la présentation de ces résumés, et d'autres renseignements utiles, sera adressée à toutes les personnes ayant répondu à la première circulaire ainsi qu'à toute personne qui en fera la demande à l'adresse ci-dessous.

Pour tous renseignements, s'adresser à : Jean-Pierre E. Grolier (3 CITSNE), Laboratoire de thermodynamique et cinétique chimique, Université de Clermont-Ferrand 2, B. P. 45, F-63170 Aubière, France. Tél. : (73) 26.41.10 (postes 39.45 et 39.56).

18. ICEC 10

La 10^e Conférence internationale de cryogénie se tiendra du 31 juillet au 3 août 1984 à Espoo (Finlande).

Renseignements : ICEC 10 Secretariat, Low Temperature Laboratory, Helsinki University of Technology, 02150 Espoo 15, Finlande.

19. Euroanalysis V

Organisée par la Société Chimique de Pologne, l'Académie des Sciences de Pologne et la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes, cette Conférence se déroulera, du 26 au 31 août 1984 à Cracovie.

Pour tous renseignements : Euroanalysis V, Secretary General, Professor Zygmunt Kowalski, Academy of Mining and Metallurgy, 30-059 Cracow, Al. Mickiewicza 30, Pologne.

20. 5^e Conférence internationale de synthèse organique

Cette conférence se tiendra à l'Université de Fribourg (RFA) du 27 au 30 août 1984, sous le patronage de l'IUPAC.

Les thèmes retenus sont les suivants :

- Méthodologie moderne en synthèse organique;
- Métaux de transition en synthèse organique;
- Processus enzymatiques en synthèses organique;
- Hydrates de carbones en synthèse organique.

Pour tous renseignements : Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abt. Tagungsorganisation, P.O. Box 90 04 40, D-6000 Frankfurt am Main 90, RFA.

21. École d'été sciences et technologie des membranes

Une école d'été internationale concernant la science et la technologie des membranes se tiendra, du 3 au 7 septembre 1984, au Centre d'Études Nucléaires de Cadarache. L'objet de cette première école d'été, organisée par la Société Européenne de la Science et de la Technologie des Membranes, est de présenter les récents progrès dans les trois domaines suivants :

- Préparation des membranes;
- Caractérisation des membranes;
- Phénomènes de transfert au travers des membranes.

La présence de spécialistes des barrières minérales fera que cet aspect de la science des membranes sera plus particulièrement développé. Un après-midi sera consacré à la visite de l'usine d'enrichissement isotopique du Tricastin.

Pour toutes informations complémentaires, contacter le secrétariat de l'École d'été : Mmes F. Lefevre ou M. Limone, DESICP/DGI, Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : 908.43.10.

22. 3^e Symposium européen sur l'analyse thermique et la calorimétrie

Ce Symposium se tiendra à Interlaken, Suisse, du 9 au 15 septembre 1984. Les séances porteront sur la chimie inorganique et la métallurgie, les sciences de la terre, la chimie organique et les polymères, les sciences biologiques, les sciences médicales et pharmaceutiques, les applications industrielles ainsi que la théorie et les instruments.

Pour tous renseignements, s'adresser à : Dr. E. Marti, Im Langen Loh 181, 4054 Bâle, Suisse.

23. XI^e Symposium international sur la chimie organique du soufre

Ce symposium se déroulera, du 10 au 15 septembre 1984, à Lindau (RFA).

Pour tous renseignements : Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abt. Tagungsorganisation, Postfach 90 04 40, D-6000 Frankfurt am Main, RFA.

24. Phirama 84

Phirama 84, Salon de la recherche et des technologies avancées, aura lieu, pour la 14^e fois, du 24 au 27 octobre 1984, dans le Parc des Expositions de Marseille.

Pour tous renseignements : SAFIM, Parc Chanot, B. P. 2, 13266 Marseille Cedex 8. Tél. : Mme Collin, (91) 76.16.00.

25. Chinachem 84

Cette exposition internationale des industries chimiques et pétrochimiques se tiendra, du 12 au 17 novembre 1984, au Centre des expositions de Tianjin (Chine). Elle est patronnée par le Ministre de l'industrie chimique, la China Petrochemical Corporation, le Tianjin Chemical Industry Bureau et la Tianjin Petrochemical Industry Corporation.

Renseignements : Lool Ease Enterprise Ltd., Suite 306 Dominion Centre, 43-59 Queen's Road, East Hong Kong.

26. Achema 85

Le Rassemblement international des Arts Chimiques, 21^e Congrès-Exposition de la Dechema se tiendra, du 9 au 15 juin 1985, à Francfort-sur-le-Main.

Renseignements : Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatenwesen c.v., Theodor-Heuss-Allee 25, D-6000 Frankfurt am Main 97.

27. Publications de l'ECETOC

ECETOC (Centre d'Ecologie et de Toxicologie de l'Industrie Chimique Européenne) vient de publier deux nouveaux documents :

- « Identification et évaluation des effets des produits chimiques sur la reproduction et le développement des mammifères » (monographie n° 5) :

ECETOC a établi cette monographie pour fournir des lignes directrices aux scientifiques non spécialisés dans ce domaine, aux administrateurs et aux personnes travaillant sur le sujet et étant à l'interface entre l'industrie et le gouvernement.

Après une brève description des différentes étapes du cycle de la reproduction des mammifères, est relaté l'état des études de laboratoire pour l'évaluation des effets des produits chimiques sur la reproduction et le développement.

On insiste sur les méthodes recommandées en ce moment par les divers organismes réglementaires mais sont également mentionnées les techniques nouvelles ou en développement.

- « Évaluation expérimentale des phototransformations des produits chimiques dans l'atmosphère » (rapport technique n° 7, faisant suite au rapport n° 3 intitulé : « Évaluation des méthodes d'essai de photodégradation des produits chimiques dans l'environnement ») :

Une approche séquentielle de l'évaluation est recommandée. La première étape est d'estimer les constantes de vitesse et, à partir de cela, l'importance relative des différentes voies de phototransformation. La constante de vitesse de la réaction prédominante est alors déterminée expérimentalement et la demie-vie du produit chimique dans l'atmosphère est calculée. Une évaluation détaillée des méthodes de détermination de la constante de vitesse de réaction avec les radicaux hydroxyle ou l'ozone, montre que certaines d'entre elles répondent aux critères nécessaires et sont adaptées à leurs objectifs.

Aucune technique expérimentale adéquate n'est actuellement disponible pour la détermination des constantes de vitesse de phototransformation directe. Les principes de cette détermination figurent dans ce rapport.

Ce rapport intéressera les scientifiques et les techniciens de l'industrie et les autorités administratives qui sont concernés par la réglementation et les essais sur les produits chimiques.

Des copies peuvent être obtenues auprès du Dr. W. J. Bontinck, ECETOC, av. Louise 250, bte 63, B-1150 Bruxelles.

Objectif « Chimie fine »

Appel d'offres 1984

L'objectif « Chimie fine » est constitué cette année de quatre A.T.P. intitulées respectivement :

- I. Valorisation des matières végétales par voie chimique (Présidente : Mlle Rivière).
- II. Messagers chimiques (Président : M. Descoins).
- III. Synthèse de matériaux originaux (Président : M. Livage).
- IV. Catalyse hétérogène et chimie des solutions, chimie du solide et chimie de coordination (Président : N. Naccache).

Les quatre comités d'A.T.P. correspondants sont coiffés par un Comité d'objectif présidé par M. F. Mathey et incluant les quatre présidents des Comités d'A.T.P. Tout laboratoire voulant soumettre un projet entrant dans le cadre d'une des A.T.P. enverra au C.N.R.S. (à l'attention de Mme Couronne, Bureau administratif du Département Chimie) un résumé de deux pages maximum en 30 exemplaires décrivant la nature du projet et le situant par rapport au contexte scientifique. Une première sélection sera effectuée par le Comité d'A.T.P. On demandera alors aux laboratoires, dont les projets auront été retenus en première lecture, de rédiger une demande complète en utilisant les formulaires habituels.

Les différents comités effectueront ainsi leurs sélections définitives accompagnées de propositions de financement. Puis le Comité d'objectif harmonisera les différentes propositions en tenant compte

du financement globalement disponible et des qualités respectives des diverses sélections. Les décisions finales seront prises par la Direction scientifique du Département Chimie sur la base des avis du comité d'objectif.

Le Comité d'objectif désire attirer, à nouveau, l'attention des laboratoires sur les points suivants :

1. Le comité souhaite soutenir des opérations d'envergure : durée supérieure ou égale à 2 ans, financement supérieur ou égal à 150 kF.
2. En fonction de la qualité et du nombre des projets correspondant aux quatre A.T.P., les A.T.P. existantes pourront, à l'avenir, être réorientées ou supprimées et de nouvelles A.T.P. créées.
3. Tout projet réellement novateur entrant dans le cadre général de l'objectif « Chimie fine » mais ne pouvant trouver sa place dans aucune des A.T.P. proposées peut faire l'objet d'une demande d'aide spécifique à la Direction du Département Chimie.

Calendrier

- Date limite de dépôt des pré-projets : 1^{er} mars 1984;
- Première sélection : semaine du 16 au 20 avril 1984;
- Date limite de dépôt des projets : 1^{er} juin 1984;
- Décision finale : fin juin.

I. Valorisation des matières végétales par voie chimique

Le présent appel d'offres a pour but d'inciter les chimistes à mettre leur expérience au service de recherches visant à utiliser la matière première végétale (terrestre ou aquatique) comme source de produits carbonés : glucides (amidon, cellulose, hemicellulose, saccharose, inuline...) lignines, tannins ou autres polyphénols, substances disponibles en quantités moins importantes mais susceptibles de conduire à des produits dont l'intérêt économique ou fondamental devra être souligné.

Les objectifs visés tendront :

- à retrouver par dégradation et transformation des produits directement substituables à ceux préparés par l'industrie pétrochimique;
- à réaliser cette substitution de façon indirecte par l'obtention de nouveaux composés susceptibles de mieux répondre aux besoins actuellement satisfaits par les produits issus de la pétrochimie;

- à conduire à de nouvelles substances à haute valeur ajoutée.

Seront particulièrement encouragées les recherches tendant soit à développer des méthodes analytiques visant à une meilleure connaissance de la structure et des propriétés chimiques, physiques et mécaniques des polymères et oligomères naturels ainsi que de leur mode d'association (pour cela la mise en œuvre de modèles pourra être prise en compte), soit à étendre les possibilités d'utilisation des polymères naturels (solvants, polymères modifiés pour l'obtention de nouveaux matériaux, propriétés filmogènes, composites, adhésifs, gels...).

Le Comité d'A.T.P. souhaite que des spécialistes des polymères s'intéressent à ces problèmes et est prêt à favoriser leur collaboration avec des équipes possédant déjà une expérience dans le domaine des matières végétales.

II. Messagers chimiques

Cette A.T.P. a pour but de sensibiliser les chimistes aux problèmes posés par les biologistes concernant la nature et le rôle des messagers chimiques en agronomie.

Le but des recherches proposées serait d'aboutir à une meilleure connaissance à la fois sur le plan structural, synthétique et physiologique de ces messagers en vue d'une valorisation des

agrosystèmes. Cette valorisation implique une amélioration de la qualité des productions végétales et la définition de stratégies nouvelles de protection des plantes.

Les thèmes suivants seront privilégiés :

1. Messagers chimiques intervenant dans les relations interspécifiques (Le thème « phéromone » déjà soutenu depuis de nombreuses années ne sera pas retenu dans le cadre de ce présent appel d'offres).
2. Substances chimiques intervenant dans les processus de développement des plantes et des animaux.
3. Mécanismes de reconnaissance moléculaire des produits phytosanitaires. Une attention particulière sera accordée aux projets visant à l'analyse et la synthèse de métabolites et à l'approche structurale des sites d'action.

III. Synthèse de matériaux originaux

Cette A.T.P. a pour objectif de susciter des innovations dans l'élaboration de matériaux nouveaux. Ceci concerne aussi bien le domaine des solides ionocovalents que celui des composés moléculaires. Dans cette optique, une collaboration entre chimistes venant d'horizons divers est fortement encouragée.

Dans le thème « matériaux nouveaux », le comité désire susciter des projets portant sur :

- l'invention de matériaux (iono-covalents ou moléculaires) originaux ne faisant pas partie des grandes familles classiques;
- l'élaboration de matériaux « mixtes » contenant simultanément des entités moléculaires et des groupements iono-covalents (les matériaux composites sont exclus);
- des matériaux se présentant sous une forme ou une texture rigoureusement contrôlées de façon à être plus particulièrement adaptés à une finalité précise;
- des systèmes moléculaires polymétalliques (homo ou hétéro) présentant des interactions entre les divers centres métalliques (les composés binucléaires modèles étant exclus);
- des systèmes moléculaires présentant des propriétés réellement

4. Recherche et synthèse de nouveaux métabolites microbiens d'intérêt phytosanitaire non antibiotique comme par exemple les avermectines et leurs analogues structuraux.

Le Comité d'A.T.P. donnera la préférence aux projets co-présentés par des équipes de chimistes et de biologistes et présentant un caractère novateur au point de vue de l'isolement, de l'identification et de la synthèse des molécules mises en jeu.

On souhaite de plus que ces projets associent également des équipes du C.N.R.S., des Universités et de l'I.N.R.A. Tout projet qui n'entrerait pas exactement dans les thèmes proposés ci-dessus mais répondant aux objectifs généraux de l'A.T.P. pourra également être examiné.

originales et ne faisant pas partie des grandes familles relevant des autres A.T.P.

Pour le thème « voies de synthèse originales », le comité souhaite :

- élargir l'éventail des méthodes de synthèse en développant, en particulier les techniques de « Chimie douce » telles que : l'intercalation-désintercalation, les réactions acido-basiques, la polymérisation inorganique...;
- améliorer la connaissance des processus intervenant au cours de ces synthèses, en particulier en ce qui concerne le passage de la solution au solide (procédés sol-gel...);
- développer la synthèse raisonnée d'espèces moléculaires présentant des propriétés non-usuelles résultant d'interaction entre molécules.

Cette A.T.P. est complémentaire des autres actions menées par le C.N.R.S., la M.S.T. le M.I.R. et le P.I.R.M.A.T. dans le domaine des matériaux. Son objectif se situe en amont de ces actions.

Le Comité ne prendra pas en compte les projets susceptibles d'être soutenus dans le cadre de ces autres actions.

IV. Catalyse hétérogène et chimie des solutions, chimie du solide et chimie de coordination

Le Comité d'A.T.P. favorisera les projets communs présentés par des équipes ayant des spécialités et compétences complémentaires. Les recommandations exprimées dans cet appel d'offres ne sont pas limitatives. Le comité d'A.T.P. examinera avec attention toute proposition originale ouvrant une voie intéressante dans le domaine de la catalyse.

Le Comité d'A.T.P. désire favoriser les projets portant sur

l'élaboration des catalyseurs, les recherches de base sur les mécanismes de formation du matériau en relation avec ses propriétés catalytiques, la chimie de l'activation et les recherches de base sur des catalyseurs hétérogènes et/ou homogènes obtenus par des voies classiques ou par des techniques de préparation nouvelles. Le but recherché par cette action incitative serait de dégager des concepts de base applicables en catalyse hétérogène et en catalyse homogène.

Il devient absolument nécessaire que vous rédigiez vos manuscrits en respectant la symbolique et la terminologie édictées par l'IUPAC (publiées dans le « Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques »).

Le polyéthylène a cinquante ans *

En 1932, dans les laboratoires de recherche d'I.C.I. à Winnington, E. W. Fawcett et R. O. Gibson entreprenaient une série de travaux afin d'établir si l'application d'une haute pression permet d'obtenir des réactions qui normalement ne se produisent pas.

Utilisant des appareils qui avaient été achetés pour d'autres travaux, ils ont pu dans un premier temps explorer les effets en milieu liquide, de pressions de 1 000 à 3 000 atm, à des températures atteignant environ 180 °C. Il a fallu plusieurs mois à Fawcett et Gibson pour mettre au point des techniques appropriées de manipulation des gaz. Les premières expériences ont été réalisées avec des mélanges d'éthylène et d'oxyde de carbone, qui ont réagi pour donner un polymère solide d'acroléine. Mais, lors d'une de ces expériences, le conduit transportant l'huile sous pression a rompu au niveau d'un joint qui s'est retrouvé immergé dans l'huile chaude du thermostat. Il y a eu dans tout le laboratoire des éclaboussures d'huile chauffée à 170 °C.

De toute évidence, il était trop dangereux de poursuivre des travaux sur des gaz hautement comprimés dans un laboratoire ouvert. Aussi, pendant l'aménagement d'installations permanentes plus adéquates, ils ont installé leurs équipements, à titre provisoire, dans des cabines blindées laissées libres depuis l'arrêt des travaux sur l'hydrogénation du charbon.

Le matériel utilisé était le plus simple qui soit. Il se composait uniquement de trois unités principales : une pompe à huile, un compresseur de gaz primaire et une chambre de réaction en acier, reliés en série auxquels s'ajoutaient un cylindre de gaz éthylène, un manomètre et les tuyauteries de raccordement.

La pompe à huile, actionnée à la main, pouvait fonctionner à des pressions allant jusqu'à 2 000 atm. L'accroissement initial de pression dans l'appareil est obtenu grâce à un levier long à action de pompage. Lorsque cela devient trop difficile, la presse à vis, qui agit sur le même piston, est actionnée au moyen de la roue à rayons. Le compresseur de gaz primaire, conçu par Dr. A. Michels et réalisé à Amsterdam, est connu sous le nom de « compresseur à

main ». Dans ce système, le gaz en provenance d'un cylindre peut être comprimé au-dessus du mercure à des pressions atteignant 600 à 800 atm en utilisant comme source de pression l'huile fournie par la pompe à huile.

La chambre de réaction en acier a un volume interne total de 150 ml. Elle a été immergée dans un bain d'huile chauffée. Les gaz ont été confinés, au-dessus du mercure, dans un tube d'essai inversé, comme le montre la figure. Les gaz en provenance du compresseur à main ont pénétré dans la chambre de réaction à travers un tube en U capillaire, métallique. Lors de ces premières expériences, la chambre de réaction était également utilisée comme « compresseur secondaire » : la pression exercée sur les réactifs a été au niveau final souhaité en introduisant de l'huile à haute pression fournie par la pompe à huile, pour forcer le mercure à remonter dans le tube d'essai.

Comment a été obtenu le premier polyéthylène

La figure est une représentation schématique de l'appareil monté. La chambre de

réaction a été assemblée et la charge de benzaldéhyde introduite dans le tube d'essai inversé. Puis, le compresseur de gaz primaire et l'espace réservé à la réaction dans la chambre de réaction ont été remplis d'éthylène à la pression de 100 atm, l'éthylène arrivant du cylindre à travers les canalisations de gaz. La pompe à huile a été ensuite utilisée pour appliquer l'huile sous pression au piston de mercure du compresseur primaire, entraînant une compression de l'éthylène dans la chambre de réaction à environ 700 atm. Puis, la vanne située sur la conduite de gaz arrivant à la chambre de réaction a été fermée et l'huile à haute pression en provenance de la pompe a été appliquée à la chambre de réaction de manière à porter la pression à l'intérieur du tube d'essai au niveau désiré. La pression maximale pouvant être obtenue avec ce système est légèrement inférieure à 2 000 atm.

Toutes les vannes ont été actionnées à la main, et les contacts électriques des pistons de mercure ont été utilisés pour avertir d'une baisse de niveau du liquide. La

* De *Plastics Today*, 1983, n° 17 (été/automne)

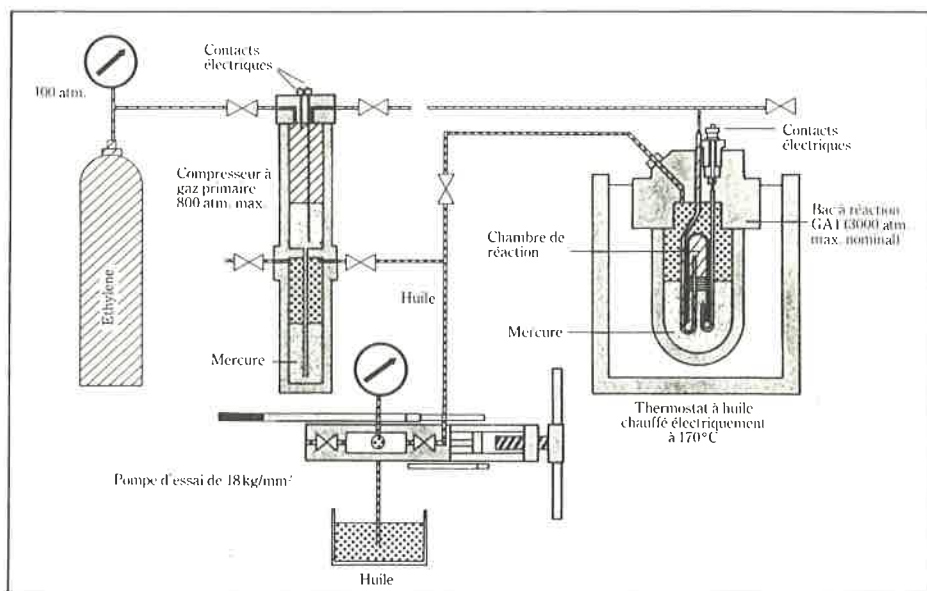


Schéma de l'appareil de 1933

pression d'huile a été obtenue en actionnant manuellement la pompe à huile. Le vendredi 24 mars 1933, le benzaldéhyde et l'éthylène ont été introduits dans l'appareil. La température du mélange étant de 170 °C, la pression a été portée à 1 900 atm ce soir-là et l'appareil est resté ainsi toute la nuit. Le lendemain matin, la pression était encore élevée (supérieure à 1 800 atm) mais il s'était produit sans aucun doute une certaine perte de gaz. La pression a été augmentée à nouveau, atteignant plus de 1 900 atm et l'appareil a été laissé ainsi pendant tout le week-end. Le lundi matin 27 mars, on a constaté que la pression avait chuté à la suite d'une fuite survenue en un point du circuit d'huile et que tout le benzaldéhyde contenu dans le tube s'était mêlé à l'huile. Mais, en démontant la chambre de réaction, Fawcett a remarqué que l'extrémité du tube en U métallique de la chambre de réaction était recouverte d'une substance

cireuse. C'est ainsi que Gibson a pu inscrire dans son carnet de notes sa première description du polyéthylène: « substance solide cireuse trouvée dans le tube de réaction ».

La première tonne produite

Les expériences ultérieures n'ont pas abouti en raison du matériel inadéquat et de problèmes de sécurité. Il a fallu deux ans avant que les travaux puissent reprendre pour de bon et que la première quantité « importante » (8,5 grammes) de polyéthylène soit produite.

En juillet 1937, ce fut la première production continue de polyéthylène dans une chambre de réaction d'une capacité de 1 litre.

En 1938, on a adopté une chambre de réaction de 9 litres. Conçue par W.R.D. Manning, elle était équipée d'un

agitateur interne à commande électrique et alimentée en éthylène par un compresseur mis au point par le Dr A. Michels; on peut voir ces deux éléments de matériel au Science Museum de Londres.

Le compresseur utilisait une version automatique de la méthode d'Amagat, c'est-à-dire que le gaz était comprimé par un piston de mercure lui-même pressurisé par l'huile. Ce compresseur avait un débit de 5 kg/h d'éthylène à une pression de 1 500 atm. La température de réaction était de 250 °C et, dans ces conditions, environ 30 % de l'éthylène a été converti en polymère. Le mélange de réaction a été éliminé de façon continue grâce à une vanne de fond et a été séparé du polyéthylène qui a été coulé en bloc; l'éthylène non soumis à la réaction a été renvoyé vers le circuit de compression. C'est sur ce matériel qu'a été produite, en décembre 1938, la première tonne de polyéthylène.

Accord Ministère de l'E.N.-CNRS

M. Bernard Decomps, Directeur de la Recherche au Ministère de l'Éducation Nationale et M. Pierre Papon, Directeur général du Centre National de la Recherche Scientifique ont signé, le 13 janvier 1984, un protocole d'accord entre le Ministère et le CNRS.

Les liens entre les établissements d'enseignement supérieur (en particulier les universités) et le CNRS sont anciens et étroits. Ils ont abouti, au fil des années, à une imbrication des sites de recherche, des équipes et des activités, qu'il s'agisse de laboratoires universitaires associés au CNRS ou de laboratoires propres du CNRS implantés sur les campus.

Mais les relations de coopération ou de voisinage entre institutions relevaient plus de la pratique coutumière que de textes précis, à part les conventions d'association. Une charte commune apparaît désormais indispensable. Le Ministère de l'Éducation Nationale et le CNRS ont donc convenu de signer un protocole d'accord sur ce point.

Nouveau statut du chercheur applicable au début de 1984

Ce statut, qui sera fixé par un « décret-cadre unique », définit le cadre général du « métier de la recherche » et les règles qui régiront les carrières des personnels. Il vise à faciliter au maximum la mobilité de tous, tant entre organismes qu'entre les instances de recherche publiques et les entreprises, afin de valoriser au mieux les résultats de la recherche. Ce nouveau statut, prévoit la titularisation immédiate et directe de toutes les personnes concernées et son application coûterait une charge supplémentaire de 10 à 15 millions de francs en 1984.

Au CNRS

M. M. Fayard Directeur du Département de la chimie

Par arrêté du Ministre de l'Industrie et de la Recherche paru au J.O. le 13 janvier 1984, M. Michel Fayard, Professeur à l'Université de Paris VI et à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Directeur du Centre d'études de chimie métallurgique du CNRS à Vitry, est nommé Directeur scientifique du département chimie du CNRS. Il succède à ce poste à M. Raymond Maurel qui dirige ce secteur depuis 1977.

Né le 12 février 1928, à Mios dans la Gironde, Michel Fayard est ancien élève de l'École Normale Supérieure. En 1955, il est reçu à l'agrégation de sciences physiques et devient successivement professeur au lycée de Chartres et au lycée Louis le Grand à Paris.

Il commence sa carrière de chercheur au CNRS en 1957 et devient Docteur ès sciences en 1962 après avoir présenté une thèse portant sur les phénomènes ordre-désordre dans les oxydes mixtes du fer et du nickel sous la direction du Professeur Chaudron.

Maitre de conférences à la Faculté des Sciences de Paris en 1965, Michel Fayard est nommé Professeur à l'Université de Paris VI et à l'École Nationale Supérieure de Chimie en 1970. Il acquiert très vite une notoriété nationale et internationale qui lui vaut la responsabilité du secrétariat de la Division de chimie physique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée de 1963 à 1972.

Directeur des études à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris en 1975, Michel Fayard prend la direction du Centre d'études de chimie métallurgique de Vitry (laboratoire propre du CNRS) en 1978. Il y développe en particulier la métallurgie structurale et crée un nouvel axe de recherche sur les alliages amorphes. Son laboratoire entretient actuellement des relations constantes avec de grandes Universités étrangères, notamment aux USA, en Angleterre, en Allemagne, aux Pays-Bas, en Pologne, en Union Soviétique.

L'enseignement de M. Fayard dans une école d'ingénieurs, la direction d'un grand laboratoire de métallurgie, l'ont conduit à une réflexion approfondie sur les relations entre la recherche fondamentale et l'industrie. C'est ainsi que son laboratoire a noué des relations contractuelles de longue durée avec de grandes entreprises : Pechiney Ugine Kuhlman, Sollac, Usinor, Creusot-Loire.

Michel Fayard a longtemps représenté la communauté scientifique au sein d'instances comme le Comité National et le Comité scientifique du CNRS ou le Comité Consultatif des Universités.

Il est l'auteur d'un ouvrage intitulé « Structure électronique des atomes et des molécules simples » publié chez Hermann en 1969.

Prix de l'Académie des sciences (chimistes)

Grands prix

Prix Charles-Léopold Mayer (220 000 F).
Le prix est également partagé entre M. le Professeur **Michel Lazdunski**, Directeur du Centre de Biochimie au CNRS à Nice et **M. Vittorio Luzzati**, Directeur de recherche au CNRS au Centre de génétique moléculaire de Gif-sur-Yvette, qui ont apporté des contributions originales et majeures concernant la compréhension de l'organisation structurale et des mécanismes moléculaires qui sont à la base du fonctionnement des membranes excitables.

Prix Léon Velluz (120 000 F).
Le prix est également partagé entre MM. **Robert Bucourt**, ancien Directeur du Centre de recherches Roussel-Uclaf, **René Heymes**, cadre supérieur au laboratoire de recherche chimiques de Roussel-Uclaf, **Gérard Nominé**, Directeur de recherches France de Roussel-Uclaf et **Edmond Toromanoff**, Coordinateur des recherches chimiques, responsable du secteur Pharmacie de Roussel-Uclaf, pour leurs recherches dans la série des céphalosporines, antibiotiques apparentés aux pénicillines.

Prix fondé par l'État: Grand Prix des sciences chimiques et naturelles (40 000 F).
Le prix est également partagé entre MM. **Jean-Charles Schwartz**, Directeur de recherche à l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale et **Bernard Roques**, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, particulièrement pour un travail en commun conduisant à deux importantes découvertes: découverte des enzymes qui dégradent les enképhalines, neuromédiateurs que l'organisme fabrique et qui peuvent agir à la manière de la morphine pour influencer notre humeur et notre sensibilité à la douleur, et synthèse d'inhibiteurs de ces enzymes, inhibiteurs qui s'opposent, par conséquent, à la dégradation naturelle des enképhalines et peuvent entraîner par là-même un effet anti-douleur.

Prix de la Commission Chimie

Prix Jecker (6 500 F).
Le prix est décerné à **M. Marcel Bertrand**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques à Marseille, pour ses élégantes synthèses de produits naturels terpéniques pour lesquelles il a apporté de nouvelles méthodes utilisant souvent des allènes. La médaille Berthelot a été décernée à **M. Marcel Bertrand**, (lauréat du prix Jecker).

Prix L. La Caze (5 000 F).
Le prix est décerné à **M. Jacques Simon**, Chargé de recherche au CNRS, pour ses travaux sur une nouvelle classe de substances formant des phases organisées originales, les « annélides ».

Prix Cahours, Houzeau (5 000 F).
Le prix est décerné conjointement à MM. **Jean Gauthier-Lafaye**, **Jean Jenck**, **Robert Perron**, ingénieurs-chimistes au Centre de recherches Rhône-Poulenc, pour leur travaux relatifs à la fixation du monoxyde de carbone sur le méthanol, le propène et chlorure de benzyle.

Prix Émile Jungfleisch (10 000 F).
Le prix est décerné à **M. Sylvestre Julia**, Directeur de recherche au CNRS, pour l'ensemble de ses travaux en synthèse organique, notamment dans le domaine des composés cyclopropaniques, des carbènes, des stéroïdes et des réarrangements moléculaires.

Prix Rochat-Juliard (4 500 F).
Le prix est décerné à **M. Gérard Béranger**, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, pour ses études sur la réactivité chimique vis-à-vis de l'oxygène des métaux et alliages à base Fe ou Ni et surtout des métaux exotiques Ti, Zr, par des méthodes originales: analyse nucléaire de l'oxygène, diffusion sous champ électrique et émission acoustique.

Prix en hommage à la mémoire des savants français assassinés par les Allemands en 1940-1945: Raymond Berr, Gabriel Florence et André Wahl (6 000 F).
Le prix est décerné à **M. Jean G. Riess**, Professeur de chimie minérale, pour l'ensemble de ses travaux sur la chimie des dérivés du phosphore et d'autres métalloïdes, et, en particulier, sur les dérivés fluorés utilisables comme substituts du sang.

Prix du docteur et de Mme Henri Labbé (6 000 F).
Le prix est décerné à **M. Pierre Rémy**, Maître de recherche au CNRS, pour ses travaux sur les interactions des acides ribonucléiques de transfert avec les enzymes ou facteurs du système de biosynthèse des protéines.

Prix Charles Dhéré (7 000 F).
Le prix est décerné à **M. Hervé Rochat**, Professeur de chimie biologique, Faculté de Médecine de Marseille, pour ses travaux sur la structure des neurotoxines de venin de Scorpion et de Serpent, et ses relations avec le pouvoir toxique et les propriétés immunologiques de ces molécules.

Prix Paul Pascal (10 000 F).
Le prix est décerné conjointement à **M. Roger Parsons**, Directeur de laboratoire au CNRS, pour ses travaux sur la double couche électrochimique et les interfaces aux électrodes et **M. Robert Guillaumont**, Professeur à l'Université Paris-Sud, pour ses recherches sur le protactinium et plus généralement pour son étude comparative des propriétés des éléments 5 F et 4 F.

Prix Lespiau (10 000 F).
Le prix est décerné à **M. François Le Goffic**, Professeur à l'Université Pierre-et-Marie-Curie, pour ses travaux de pharmacologie moléculaire sur les mécanismes chimiques de la résistance des microorganismes aux antibiotiques.

Prix Grammaticakis-Neumann (7 000 F).
Le prix est décerné à **M. Bhupesh Das**, Maître de recherche au CNRS, pour ses travaux sur l'application de la spectrométrie de masse à l'élucidation des structures de molécules organiques complexes.

Prix Généraux (2^e Division)

Prix Janine Courrier (20 000 F).
Le prix est décerné à **Mme Hélène Richard-Foy**, Maître de recherche au CNRS, pour ses travaux sur la purification, la structure et l'immunologie des récepteurs hormonaux.

Applications de la science à l'industrie

Prix Ivan Peychés (20 000 F).
Le prix est décerné à **M. Claude Guillemet**, Directeur du service Propriétés des verres de Saint-Gobain, pour ses travaux sur la trempe chimique et la fragilité des verres.

Prix Aniuta Winter-Klein (17 000 F).
Le prix est décerné à **M. Jean-François Sadoc**, Maître-Assistant à la Faculté d'Orsay, pour sa théorie originale de la structure des verres métalliques.

Fonds Paul Doistau-Émile Blutel

- Un prix de 4 000 F est décerné à **M. Jean Rossier**, Maître de recherche (INSERM), pour ses travaux sur les enképhalines.
- Un prix de 4 000 F est décerné à **M. Pierre Clément**, Directeur du Centre de recherche de la Société Kodak-Pathé, pour son ouvrage sur les montgolfières et sur les débuts de l'aéronautique.
- Un prix de 4 000 F est décerné à **M. Jacques Dunoguès**, Maître de recherche au CNRS, pour ses travaux concernant la chimie organique du silicium.

Prix de l'Institut sur proposition de l'Académie des Sciences

Prix d'Aumale (3 000 F).
Le prix est décerné à **M. Pierre Braustein**, Maître de recherche au CNRS, pour ses remarquables travaux dans le domaine de la chimie de coordination et les applications qu'ils promettent.

Le PVC dans l'Europe de l'Ouest *

Le PVC, est le polymère le plus largement utilisé en Europe après le polyéthylène basse densité. Il est très dépendant de l'industrie de la construction, un des secteurs les plus durement touchés par la récession, et a connu de nombreuses difficultés.

La demande ayant diminué considérablement, les fournisseurs se sont retrouvés trop nombreux pour un niveau d'activité réduit; les prix ont chuté de façon alarmante tandis que les coûts augmentaient et, sur les marchés étrangers, les exportations en provenance d'Europe de l'Ouest se sont trouvées confrontées à une rude concurrence des Etats-Unis. Dans le même temps, les importations en provenance d'un certain nombre de pays, notamment d'Europe de l'Est, se sont considérablement accrues.

Après avoir traversé la période la plus difficile qu'ils aient jamais connue, les fabricants européens de PVC commencent enfin à donner des signes d'optimisme et sont convaincus d'être sur la voie de la reprise.

Voici, en quelques chiffres, la situation actuelle du PVC et les perspectives à long terme dans l'Europe de l'Ouest.

La capacité de production (en milliers de tonnes/an, pour 1983, des principaux producteurs de PVC en Europe de l'Ouest est la suivante :

Solvay (Belgique, France, Allemagne Fédérale, Italie, Espagne, Autriche): 880, Enichemica (Italie): 835, ICI (Royaume-Uni, Allemagne Fédérale, Suisse): 565, Chloé (France): 550, Hüls (Allemagne Fédérale): 410, Wacker (Allemagne Fédérale): 350, LVM (Pays-Bas, France): 340, BASF (Allemagne Fédérale): 280, Shell (Pays-Bas, France): 275, Hoechst (Allemagne Fédérale): 250, 7 autres producteurs: 620.

En 1982, le bilan de l'offre et de la demande de PVC, en Europe de l'Ouest, a été (entre parenthèses les estimations pour 1984), en millions de tonnes de l'ordre de :

Capacité effective (90 % de la capacité nominale): 5,0 (4,8),
Consommation: 3,55 (4,1),
Bilan du commerce extérieur: 0,1 (0,1),
Production: 3,65 (4,2),
Pourcentage de capacité totale: 73 % (88 %).

On peut prévoir que, pour 1990, la consommation de PVC (rigide et plastifié), en Europe de l'Ouest, se répartira en pourcentage, entre les principaux domaines d'application de la façon suivante (par

comparaison nous donnons, entre parenthèses, les chiffres pour 1980):

PVC rigide, (62) 65 % :

Canalisations et équipements: (28,5) 30,

Profilés: (13,5) 15,5,

Films: (8) 8,

Feuilles: (2) 2,

Bouteilles: (6,5) 6,5,

Disques: (2) 1,5,

Divers: (1,5) 1,5,

PVC plastifié, (38) 35 % :

Revêtements des fils et câbles: (10) 9,5;

Films et feuilles: (9) 8,5;

Revêtements de sols: (5,5) 4,5;

Canalisations et profilés: (4) 4;

Revêtements: (4) 3,5;

Autres applications en pâte: (2,5) 2,5;

Divers: (3) 2,5;

La chimie russe à la 2^e place mondiale

Le plan quinquennal soviétique (1981-1985) prévoit une augmentation de 30 à 33 % de la fabrication des produits chimiques et pétrochimiques. Il est envisagé de porter, en 1985, à 36-37 millions de tonnes la production d'engrais minéraux, à 6-6,25 millions de tonnes celle de résines synthétiques et de matières plastiques, à 1,6 million de tonnes celle de fibres et de fils artificiels. La capacité unitaire des installations de production d'ammoniac, d'acide sulfurique, et d'éthylène a augmenté considérablement et bientôt celle du méthanol (750 000 t/an).

Le nucléaire moins cher que le charbon ?

Selon un rapport de l'O.C.D.E., les centrales nucléaires européennes et japonaises produiront, en 1990, une énergie électrique qui sera de 30 à 75 % moins chère que celle des centrales thermiques au charbon. Seules les centrales thermiques au charbon situées aux Etats-Unis et au Canada, à proximité de gisements facilement exploitables, pourraient, dans l'avenir, concurrencer l'énergie électronucléaire sur le plan des coûts de production.

Le nucléaire assurera 59 % de la production d'électricité en 1984

En 1984, la progression de la consommation d'électricité devrait se poursuivre à un rythme modéré (+ 3,8 %), mais supérieur à celui des années précédentes (+ 1,1 % en 1982, + 2,3 % en 1983), selon les prévisions d'EdF.

Le nucléaire, qui représentait déjà près de la

moitié de la production d'électricité en 1983 (49,8 % contre 39,5 % en 1982), dépassera largement cette barre en 1984 (58,8 %).

La disponibilité du parc de centrales nucléaires, qui avait accusé une baisse en milieu d'année, est remontée à 69,4 % en novembre. Pour les onze premiers mois de 1983, elle s'établit à 66,3 %.

La part de la production thermique classique, qui était encore de 35 % en 1982, est tombée à 27,8 % en 1983: elle ne sera plus que de 22,7 % en 1984. En raison de la décroissance du charbon (de 22,2 % en 1982 à 16,6 % en 1984), mais plus encore de celle du fuel et du gaz (de 8,7 % en 1982 à 2,9 % en 1984).

A noter: la très nette augmentation des exportations d'électricité, avec un solde des échanges extérieurs qui passe de 4 à 15 milliards de kWh en deux ans.

EdF décidé à aider les chimistes à s'équiper

EdF va mettre 400 millions de francs à la disposition des industriels de la chimie pour les aider à s'équiper. Il est vrai que, dans le secteur de la chimie, EdF considère qu'elle n'occupe pas la place qui devrait lui revenir. 2^e consommateur énergétique français avec 11 % de la consommation totale, la chimie n'enregistre qu'un taux de pénétration de 34 % pour l'électricité inférieure à la moyenne nationale industrielle (39 %).

Des chimistes allemands luttent contre la pollution

La chimie ouest-allemande a investi l'année dernière 671 millions de DM pour la protection de l'environnement (+ 7 % par rapport à 1981). Les dépenses de fonctionnement sont évaluées à 2,8 milliards de DM (+ 2 % par rapport à 1981). L'effort anti-pollution de la chimie allemande correspond ainsi à environ 2 % de son chiffre d'affaires.

Rhône-Poulenc arrêtera la production de cellophane en 1985

Rhône-Poulenc Films a confirmé sa décision d'arrêter la production de pellicules celluloseuses de l'usine de Mantes au début 1985. Après avoir décidé de centrer ses activités sur le film polyester et cédé à Courtaulds le leadership dans le film polypropylène, Rhône-Poulenc va donc mettre un terme à la carrière de la célèbre cellophane.

* Source: *Plastics Today* n° 17, été/automne 1983.



PHIRAMA 84

14^e Salon de la recherche
et des technologies avancées

- Electronique industrielle
- Contrôle, mesure et régulation
- Equipement et matériels de laboratoire
- Energie et industrie.

24 au 27 octobre 1984
Marseille. Parc Chanot

Réservez votre stand
dès maintenant!

Renseignements :
Foire Internationale de Marseille-SAFIM Parc Chanot
13266 Marseille Cedex 8-Tél.(91) 76.16.00

NOMENCLATURE GUIDES FROM IUPAC

NOMENCLATURE OF ORGANIC CHEMISTRY

"The Blue Book"

1979 edition, edited by **J RIGAUDY**, *Université Pierre et Marie Curie, Paris, France*, and **S P KLESNEY**, *DOW Chemical Company, Midland, MI, USA*

This revised edition of the organic chemist's "bible" contains comprehensive and detailed recommendations of the IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry. **The Blue Book** is an essential reference work in the organic chemist's personal library. His institutional library will find it indispensable as well.

580 pp
0 08 022369 9 hardcover

1979 (Reprinted 1982)
US\$39.00

Organizations which are affiliated with IUPAC (and individuals who belong to them) may purchase the book for US\$30.00 providing they send their order and payment directly to Pergamon Press, noting the affiliation.

NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY

"The Red Book", and
HOW TO NAME AN INORGANIC SUBSTANCE (2 volume set)

Originally published in 1971 and reprinted in 1981, IUPAC's **Red Book** contains the definitive rules for naming inorganic and organometallic compounds. **How to Name an Inorganic Substance**, published in 1977, is the chemist's guidebook to correct and efficient use of the nomenclature rules. A unique table of atoms and substituent groups provides quick and systematic access to the right rules for naming a particular compound.

2 volume set
0 08 021999 3 flexicover

122+36 pp

1977
US\$28.00

COMPENDIUM OF ANALYTICAL NOMENCLATURE

"The Orange Book"

Edited by **H M N H IRVING**, *University of Leeds, UK*; **H FREISER**, *University of Arizona, USA*, and **T S WEST**, *Macaulay Institute for Soil Research, Aberdeen, UK*

This book incorporates all the approved recommendations of IUPAC's Analytical Chemistry Division. Subjects covered include statistical nomenclature, determination of pH, ion exchange chromatography, ion-selective electrodes, mass spectrometry, thermal analysis, extraction and most aspects of analytical spectroscopy.

"IUPAC is to be commended for undertaking this important and useful work and for making its results available at a reasonable cost."

Journal of the American Chemical Society

232 pp
0 08 022008 8 hardcover
0 08 022347 8 flexicover

1978
US\$41.00
US\$25.00

MANUAL OF SYMBOLS & TERMINOLOGY FOR PHYSICO-CHEMICAL QUANTITIES & UNITS

"The Green Book"

1979 edition, edited by **D H WHIFFEN**, *University of Newcastle-upon-Tyne, UK*

The Green Book has traditionally been the chemist's authority on the correct use of symbols and units. It includes definitions, units and symbols for quantities in chemistry and physics, as well as mathematical symbols, symbols for spectroscopy, pH measurements and reaction rates, and symbols for elementary particles.

"It is obviously an important reference not only for physical chemists, but for chemists in most other branches."

Journal of the American Chemical Society

44 pp
0 08 022386 9 flexicover

1979
US\$11.00

Prices are subject to change without notice. Sterling prices are available for UK and Eire customers on request.



PERGAMON PRESS

Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, UK Fairview Park, Elmsford, New York 10523, USA

PVC : accord définitif entre Norsk Hydro et Kemanobel

La firme norvégienne Norsk Hydro reprend officiellement les activités PVC en Suède de Kemanobel. Il s'agit d'une unité de 85 000 t/an située à Stenungsund et d'une unité de 25 000 t/an située à Sundsvall. La capacité de PVC de Norsk Hydro en Norvège, en Grande-Bretagne et en Suède va donc atteindre 300 000 t/an.

Création de CdF Chimie AZF (Azote et Fertilisants)

Le traité de fusion entre la société APC, Azote et Produits Chimiques, et la société Générale des Engrais SA a été approuvé, avec effet rétroactif au 31 août 1983.

Aux termes de ce traité, la GESA apporte à APC, l'ensemble de ses activités industrielles et commerciales et de ses titres de participation.

Dans le même temps, la Société Rhodanienne des Engrais, dont le capital était détenu en totalité par APC et GESA, est également apportée à APC.

Le nouvel ensemble résultant de ces deux opérations prend la dénomination sociale CdF Chimie Azote et Fertilisants, avec le sigle CdF Chimie AZF.

La constitution de CdF Chimie AZF achève le regroupement au sein d'une entité unique de la totalité des moyens industriels et commerciaux du groupe CdF Chimie dans le secteur des engrais mis en place depuis le début de 1983.

CdF Chimie AZF, premier producteur français d'engrais, réalise un chiffre d'affaires de 6 milliards de francs et emploie 6 000 personnes.

Atochem : premier équilibre financier fin 1986 ?

Les dirigeants de la chimie d'Elf Aquitaine ont confirmé le pari de redresser au bout de 3 exercices l'équilibre financier de Atochem, devenu depuis la restructuration de la chimie « publique », le premier pôle chimique français.

Pari difficile mais jouable, estiment ces mêmes dirigeants si l'environnement externe le permet :

- réajustement des prix des matières plastiques en France sur ceux de l'Europe,
- ajustement à la baisse de la note d'électricité d'Atochem,
- valorisation maximale et meilleure intégration « pour les marchés » des différentes composantes d'Atochem : Rousselot, Ceca, Texasgulf, M. and T. Chemicals et Sanofi.

Le groupe Elf Aquitaine entend désormais améliorer l'équilibre entre chimie de base et

chimie de spécialités. La S.N.E.A va donc investir 800 à 900 millions de francs par an pendant trois ans dans sa chimie. Le budget recherche et développement pour l'ensemble Chimie-Santé va totaliser 2 milliards de francs dont 800 millions de francs pour Sanofi et 400 millions de francs pour Atochem.

Accord de coopération Cerchar-CCMRI (Chine)

Un protocole de coopération scientifique et technique vient d'être signé entre le Centre d'Études et Recherches de Charbonnages de France (Cerchar) et le Central Coal Mining Research Institute de Chine (CCMRI). Ce protocole prévoit l'échange de chercheurs, des résultats de recherches et des documents techniques, et doit concourir à élever le niveau scientifique et technique des deux centres de recherches. Cinq domaines de coopération ont été définis (en particulier sur l'utilisation du charbon); un comité de coordination est chargé de mettre cette coopération et ces échanges en application, et d'en fixer chaque année le programme exact.

Sedagri : projet de restructuration

Dans le cadre de la restructuration de la chimie, Sedagri est rattachée à Rhône-Poulenc Agrochimie depuis le 1^{er} octobre 1983. Des aménagements ont été mis en œuvre à compter du 1^{er} janvier 1984. Sedagri modifiera sa raison sociale et devient la Compagnie Méditerranéenne de Produits Chimiques (CMPC), filiale à 100 % de Rhône-Poulenc Agrochimie, son siège restant à Montpellier. La CMPC aura pour mission de poursuivre l'ensemble des activités de l'actuelle société Sedagri, à l'exclusion de la commercialisation des produits phytosanitaires.

Une nouvelle société sera créée et reprendra la dénomination de Sedagri. Elle assurera la commercialisation exclusive des produits phytosanitaires banals, nécessaires à l'agriculture française. La nouvelle Sedagri sera détenue à 50/50 par la CMPC et par des intérêts agricoles, représentés notamment par l'Union Nationale des Coopératives Agricoles d'Approvisionnement.

Percée technologique de Rousselot au Japon

Rousselot jette une tête de pont dans le Sud-Est asiatique en concrétisant deux accords avec d'importantes firmes japonaises.

1. La vente, avec l'aval du gouvernement

japonais, d'une licence de fabrication de colle thermofusible (hot-melt) à une importante firme japonaise : Mitsui-Toatsu Chemicals Inc.

2. La conclusion d'un joint venture avec la firme japonaise Alpha-Techno aux termes de laquelle sera constituée en France une société franco-japonaise d'importation puis de fabrication de colle cyanoacrylate avec un capital initial de 6 MF.

A l'issue de ces deux accords, le Groupe Rousselot consolide et améliore ses positions en étant présent sur tous ses marchés et en se positionnant en France comme le premier fabricant de colle cyanoacrylate. Rappelons que le groupe est 1^{er} producteur mondial de gélatine et 1^{er} producteur européen de protéines animales.

Contrôlé à parts égales depuis 1977 par Total et Elf, Rousselot est, depuis novembre 1983 par l'intermédiaire d'Ato, filiale à 67 % de Elf.

Rhône-Poulenc : fabrication d'acide salicylique au Brésil

La Division chimique de Rhodia S.A., filiale brésilienne du groupe Rhône-Poulenc, démarrera prochainement la construction d'une unité de fabrication d'acide salicylique à Paulinia (Sao Paulo). La capacité finale de cette nouvelle unité, qui consommera le phénol fabriqué sur place, sera de 4 000 t/an. Le projet prévoit un montant d'investissements de 10 millions de dollars qui se réalisera sur plusieurs années.

Le projet de Rhodia S.A. s'insère dans la stratégie internationale de Rhône-Poulenc et dans sa politique de développement de la chimie organique fine, en particulier sur les produits en aval du phénol. Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques est le premier fabricant européen d'acide salicylique. La capacité de son unité de production, en France (usine de Roussillon), est de 13 000 t/an.

Rappelons que l'acide salicylique est la matière première de base, utilisée par l'industrie pharmaceutique, pour fabriquer des produits analgésiques et antipyrétiques. Il est également utilisé en parfumerie ainsi que pour la fabrication de colorants et de phytosanitaires.

Un nouveau producteur de méthionine : Unirhodia (Brésil)

Le Brésil, troisième pays pour la production de poulets de chair, est un important marché pour la méthionine. La société Unirhodia (50 % Rodhia SA) a inauguré une unité d'une capacité nominale de 15 000 t/an.

Avec ses deux usines en France (Commen-try et Roussillon) et l'unité brésilienne d'Unirhodia, Rhône-Poulenc confirme sa position de premier producteur mondial de méthionine. La capacité combinée des différentes unités de production du groupe est maintenant supérieure à 100 000 tonnes/an de méthionine.

Le procédé Stauffer pour le dichlorure d'éthylène

Stauffer Chemical Company a reçu le prix Kirkpatrick Chemical Engineering Achievement Award, pour 1983, pour les développements d'un processus amélioré permettant des économies importantes d'énergie dans la fabrication du dichlorure d'éthylène (EDC).

La clef du processus Stauffer est un réacteur qui emploie la chaleur de réaction de l'éthylène et du chlore pour faire bouillir l'EDC impur. La vapeur d'EDC produite passe du réacteur directement dans une colonne de distillation qui donne de l'EDC d'une pureté élevée.

La technologie du processus Stauffer est complètement différente du processus conventionnel de production d'EDC dans lequel de l'eau ou de l'air de refroidissement évacue la chaleur de réaction du réacteur, l'EDC brut est soutiré sous forme liquide et ensuite lavé, neutralisé et distillé. Chacune de ces opérations demande un apport substantiel d'énergie.

Le processus Stauffer, appliqué par Kemanord, donne un rendement en matière brute de près de 99 % pour l'EDC pur à 99,99 %. Dans le réacteur à thermosiphon de Stauffer, l'action du gaz fait monter l'EDC impur qui décrit une boucle en parcourant trois zones distinctes, dans les deux premières, qui forment la partie montante, l'éthylène et le chlore sont mélangés, dissous et réagissent presque complètement.

La vaporisation de l'EDC commence seulement dans la troisième zone. La réaction est pratiquement complète et le rendement en matière brute très élevé.

Un hydrocraqueur aux Pays-Bas

La société Total Raffinaderij, filiale de la Compagnie Française des Pétroles (CFP) et de Dow Chemical Co. (U.S.A.), a confié au Groupe Lurgi, à Francfort/Main, la construction d'une installation d'hydrocraquage de 1,5 Mt/an à Vlissingen, d'après le procédé Union-Oil.

L'installation se compose d'une distillation sous vide, d'un hydrocraqueur avec fractionnement, d'une production d'hydrogène, d'un lavage aux amines, d'un traitement des gaz, d'un stripping des eaux acides et d'une production de 143 t/j de soufre.

L'unité transformera des fractions d'huiles

lourdes, provenant du raffinage de bruts, en produits légers commercialisables. La production comprendra des gaz liquéfiés, des essences, du kérosène, des distillats moyens et du soufre. Une partie de cette production alimentera l'unité d'éthylène de Dow Chemical à Terre Neuve.

Nouveau procédé Mitsubishi pour le malonitrile

Mitsubishi Gas (Japon) développe un nouveau procédé de fabrication qui consiste à faire réagir le chlorure de cyanogène sur l'acrylonitrile, et la firme japonaise espère pouvoir fabriquer plusieurs centaines de tonnes par an. Le malonitrile trouve des débouchés dans la vitamine B1 et dans la chimie fine.

L'unité d'ammoniac de Geleen bientôt opérationnelle

La nouvelle unité de Geleen (Pays-Bas), qui représente un investissement de 300 millions de florins hollandais, devrait démarrer prochainement. Elle appartient à UCAM, une filiale commune 2/3-1/3 de UKF et de Société Carbochimique. C'est UKF (filiale de DSM) qui sera le responsable opérationnel.

Un pilote d'acétone-butanol-éthanol dans les Landes

Technip va construire le premier pilote d'ABE (acétone-butanol-éthanol), tiers-solvant lors de l'addition de méthanol aux hydrocarbures pour la carburation automobile. La plate-forme expérimentale sera installée à Soustons et elle devrait être opérationnelle en 1986. Le projet de Soustons doit être suivi de 2 autres : un dans le Nord (production de 10 t/j de mélange ABE) et un à Clamecy (gazéification du bois à l'oxygène sous pression pour la production de méthanol).

Akzo construira aux U.S.A. une unité de catalyseur pour craquage fluide

Il s'agit d'une unité de 40 000 t/an qui représente un investissement de 20 millions de florins. Elle sera implantée sur le site de Bayport et le démarrage est prévu pour 1985. Akzo entend ainsi être en mesure de satisfaire une demande qui augmente rapidement aux Etats-Unis (50 % du

marché mondial). Parallèlement, la firme néerlandaise va porter de 20 000 à 30 000 t/an la capacité de son unité d'Amsterdam.

La production française des peintures trop disséminée

Un rapport, réalisé par le groupe de stratégie industrielle du Plan, met l'accent sur la vulnérabilité de l'industrie française des peintures. Si la moitié du marché intérieur est occupée par 2 sociétés en R.F.A. (Hoechst et BASF), 4 en Grande-Bretagne (I.C.I., B.J.N., International Paint et Crown), il faut rassembler 8 groupes en France pour atteindre une part de 45 % (Ripolin-Duco-Georget, Corona, Valentine, Astral-LeFranc-Silkens, La Seigneurie, Blanche-Soudée, I.P.A., International Celomer). La vulnérabilité au niveau des tailles critiques se double d'une vulnérabilité liée à l'évolution de la rentabilité. Le ratio résultat net/chiffre d'affaires est passé de 2,3 % en 1979 à 0,5 % en 1982; en 1983, il est négatif sous les effets conjugués du blocage des prix et de la chute de la demande.

Celanese crée une division carburants oxygénés

L'objectif poursuivi par Celanese Chemical (U.S.A.) consiste à développer les ventes de méthanol utilisé comme carburant. Les activités de la nouvelle division seront concentrées sur 3 applications : moteurs diesel, turbines et énergie municipale.

Pechiney renonce à la fibre de carbone

Associés pour la production de fibres de carbone au sein d'une filiale commune (la SEFC), Pechiney et Hercules annoncent l'abandon de leur projet de coopération « dont la poursuite n'est pas justifiée sur le plan économique ». Hercules se retirera de SEFC, dont « tout le personnel recevra une affectation nouvelle », tandis que Pechiney disposera du terrain et de l'usine de Pont-de-Claix.

Nouvelle production de gallium

Sumitomo Chemical Co. compte développer une production de 100 t/an de gallium « primaire » à partir des bauxites, en vue de sa purification ultérieure et de son

utilisation en informatique et semi-conducteurs. L'autre producteur japonais Dowa Mining extrait le métal depuis le zinc. Jusqu'ici Sumitomo importait de Chine ou de Tchécoslovaquie du gallium dit « quatre neuf » soit 99,9999 % pour le transformer en gallium « six neuf » 99,999999 % forme utilisée pour la fabrication des arséniures de gallium (composant en micro-informatique et optoélectronique).

L'antimoine : élément « perlitissant » en fonderie ?

Une recherche menée depuis trois ans par le Centre Technique de la Fonderie montre que l'antimoine peut avantageusement remplacer le cuivre, le nickel-chrome ou l'étain comme métal perlitissant utilisé jusqu'à présent en fonderie de fonte. Ces éléments non carburigènes entrent dans la composition de la fonte à structure perlitique (fonte grise et à graphite sphéroïdal) utilisée dans la construction mécanique et l'industrie automobile. A qualité mécanique égale, l'antimoine coûte moins cher, d'autant plus que 80 % de ce métalloyde peuvent être recyclés par refusion des pièces. Le procédé de fabrication est le même pour l'antimoine ou les trois autres éléments; il faut néanmoins assurer une ventilation efficace pour chasser les oxydes et hydrures toxiques.

L'extraction du N-oxyde d'indicine de l'héliotrope

Les chercheurs de Monsanto ont mis au point un nouveau procédé pour l'extraction en grande quantité d'une substance chimique qui semble offrir d'intéressants développements dans le traitement du cancer. Il s'agit du N-oxyde d'indicine, extrait de l'héliotrope indien, une mauvaise herbe vénéneuse davantage connue pour ses ravages sur le bétail.

Le nouveau procédé fait appel à une colonne d'absorption pour extraire le N-oxyde d'indicine et remplace l'alcool isopropylique utilisé précédemment par l'eau. Outre son coût inférieur, cette méthode offre une plus grande efficacité: le N-oxyde d'indicine extrait n'étant plus exposé à des valeurs extrêmes de pH, il n'est plus nécessaire de le neutraliser.

Fibres optiques : des progrès pour les verres fluorés

Le minimum d'atténuation pour une fibre en verre fluoré à 2,5 microns de longueur d'onde viendrait d'être abaissé par Nippon Telegraph and Telephone de 12 à 4 décibels par km. Et le japonais promet 1 dB dans un

an. Ce sera encore très supérieur au 0,16 dB/km à 1,5 micron qu'atteignent les fibres de silice en laboratoire, mais ces progrès rapides sont prometteurs. De son côté, la PME rennaise, Le Verre Fluoré, inventeur de ce matériau, demeure la seule au monde à commercialiser des fibres de ce type. Elle espère diviser par 10 l'atténuation de 1 000 dB/km de ses fibres. Applications prévues à la transmission de puissance de laser de 2,8 microns, 3,8 microns ou 5 microns. A ces longueurs d'onde la silice est très opaque. Aux Etats-Unis, Corning Glass, qui a déjà produit un verre à base de fluorure de béryllium, vient de déposer un brevet pour un procédé de vaporisation du verre fluoré. Un procédé de ce type pourrait faire encore progresser la transparence de ce matériau vers sa limite théorique, 10 à 100 fois inférieure à celle de la silice.

Les hommes, les entreprises

A compter du 1^{er} janvier 1984, M. Alain Madec, a pris les fonctions de Directeur délégué auprès du Président du Directoire de Roussel-Uclaf.

La nomination de M. Alain Madec au Directoire de Roussel-Uclaf sera proposée au Conseil de Surveillance du 6 avril 1984.



ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MARSEILLE

STAGES DE PERFECTIONNEMENT POUR INGENIEUR-CHIMISTE

PROGRAMME 1984

- | | |
|---|---|
| ○ Les bases de la chimie inorganique
Application en Synthèse Organique et en Catalyse Homogène | Dates : 12-15 mars 1984 |
| ○ Chromatographie en phase liquide
Application aux molécules d'intérêt biologique | Date : 21-23 mars 1984 |
| ○ Les fluides non-newtoniens : Les techniques de la Rhéologie appliquée | Date : 25-27 avril 1984 |
| ○ Utilisation des micro-organismes et enzymes en chimie organique.
Applications industrielles | Date : 28-30 mai 1984 |
| ○ L'informatique appliquée au service de la chimie
Initiation, BASIC, Applications en Statistiques et Calcul Numérique | Dates : 17-20 avril,
9-11 mai,
23-25 mai 1984 |

SERVICE FORMATION CONTINUE

Centre de Saint-Jérôme - Rue Henri-Poincaré - 13397 MARSEILLE Cédex 13 - Tél. (91) 98.39.01

- Société Chimique de France
- Société de Chimie Industrielle

Société Chimique de France

Réunions

Division Chimie organique

Journée de Printemps

Mercredi 14 mars 1984

La Journée de la Division se tiendra dans l'amphithéâtre A de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P. et M. Curie, Paris 5^e.

Les conférences suivantes seront présentées :

9 h 15, Présentation.

- 9 h 30, M. A. Pelter (Professeur à l'Université de Swansea) : *Organic synthesis involving boron stabilized carbanions and organoborates.*

- 11 h, M.B. Waegell (Professeur à l'Université d'Aix-Marseille) : *Formation de liaisons carbone-carbone catalysées par le palladium et le nickel.*

- 14 h 15, M. G. Jaouen (Professeur à l'Université P. et M. Curie) : *Approche organométallique, en synthèse et analyse, dans la série stéroïde.*

- 15 h 30, M. M. Cristau (Maître de Recherche au C.N.R.S., Université de Montpellier) : *Utilisation de groupes phosphorés en inversion de polarité (Umpolung). Application à la synthèse organique.*

- 17 h, M. H. J. Bestmann (Professeur à l'Université d'Erlangen Nürnberg) : *Nouveaux aspects de la chimie des ylures du phosphore.*

Division Chimie du solide

R.C.P. « Composés lamellaires »

La Division organise la dernière réunion de la R.C.P. « Composés lamellaires », au Croisic, les 15 et 16 mars 1984.

En plus des séances de communications orales et par affiches, quatre conférences sont prévues présentées par : S. Lefrant P. Bernier (Nantes, Montpellier); G. Fatseas (Nantes), Dr. Gautier (Strasbourg), Dr. Thomas (Cambridge).

Il est encore possible d'accueillir des participants ne désirant pas communiquer (le programme est désormais complet).

Le nombre de places étant limité les personnes intéressées sont invitées à se faire inscrire le plus tôt possible auprès de P.

Palvadeau, Laboratoire de chimie des solides, L.A. 279, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex.

Matériaux supraconducteurs

Organisées sous le patronage de la Société Chimique de France (Division Chimie du solide) et de la Société Française de Physique (Division Physique de la matière condensée), des Journées « Matériaux supraconducteurs » auront lieu à l'Université de Rennes, les 13, 14 et 15 juin 1984.

Pour tous renseignements contacter Mme C. Perrin, Laboratoire de chimie minérale B, L.A. CNRS 254, Campus de Beaulieu, avenue du Général-Leclerc, 35042 Rennes Cedex. Tél. : (99) 36.48.15.

Journées de l'état solide

Bordeaux, 26, 27 et 28 juin 1984

Les Journées de l'état solide 1984 auront lieu dans les locaux de l'Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, à Talence. Elles débiteront le mardi 26 juin, à 8 h 45 et se termineront le jeudi 29 juin à 13 h. Un formulaire d'inscription figure ci-après. Le programme scientifique comprend six conférences plénières par Mme Gaume (Lyon), MM. Goodenough (Oxford), de Jongh (Leiden), Simon (Stuttgart), Guillaumont (Orsay) et Pouchard (Bordeaux). En ce qui concerne les communications orales, les organisateurs suggèrent de les limiter à une seule par Centre de recherches, compte tenu du nombre restreint de possibilités. Deux demi-journées seront consacrées à des séances de

communications par affiches. Parallèlement, une exposition aura lieu sur le thème « Aquitaine, terre d'innovation ».

Ces journées couvriront l'ensemble de la chimie du solide, avec une place particulière réservée aux matériaux pour l'énergie et les techniques avancées d'élaboration. Une session sera également consacrée au thème « Radiochimie et chimie du solide ».

Une Table ronde sur les grandes orientations de la chimie du solide ainsi que sur les préoccupations actuelles des chercheurs aura lieu le mercredi 27 juin en fin d'après-midi. Une réception à la Mairie de Bordeaux est prévue le mardi soir et un buffet le mercredi soir.

Le Comité d'organisation local est constitué par MM. J. Darriet, J.-M. Réau et A. Tressaud (Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence Cedex) et M. S. Régnier (Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux-Gradignan).

Changement de date

Colloque sur le fluor et les matériaux fluorés

Bordeaux, 15, 16, 17 novembre 1984

Pour des raisons d'harmonisation, le colloque sur le fluor et les matériaux fluorés prévu pour le mois de mars est reporté au mois de novembre (15, 16, 17).

Rappelons que les thèmes du colloque englobent différents aspects de la chimie du fluor ainsi que l'élaboration, la caractérisation et les propriétés des matériaux fluorés et leurs applications biologiques et industrielles.

Le programme scientifique comporte des conférences et des communications (orales et par affiches), en particulier sur les thèmes suivants :

1. l'ion fluoronium et les milieux superacides;
2. les super-oxydants fluorés;
3. les lasers;
4. les matériaux fluorés inorganiques;
5. les matériaux fluorés organiques.

Les Actes du Colloque seront imprimés en un fascicule spécial.

Pour tous renseignements, s'adresser à Pham. V. Huong, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence. Tél. : (56) 80.84.50 (poste 254).

Sections régionales (Comptes rendus de réunions)

Section Alsace-Strasbourg

Séance de communications du jeudi 19 janvier 1984

Laboratoire de chimie organique physique, ERA 265, Dép. Chimie, Strasbourg :

- Transport du mercure par des ligands macrocycliques. Approche des systèmes physiologiques, par E. Bacon, L. Jung, J. M. Lehn.
- Étude de complexes d'anions par la RMN du ^{35}Cl , par J. P. Kintzinger, J. M. Lehn, A. Zahidi.
- Réduction électrochimique et photochimique de la molécule de dioxyde de carbone, par J. Hawecker, J. M. Lehn, R. Ziessel.
- Chemical approach to artificial cells based on the mechanistic study of electron transport, par N. Takako¹ and I. Tabushi (¹ Kyoto University, Japon).
- Biomimetic chemistry : Remote oxidation of steroids, par D. Hager¹ and R. Breslow (¹ Columbia University, N.Y., USA).
- Cryptates binucléaires de métaux de transition, par A. Carroy, J. M. Lehn.
- Towards redox catalysis using N donor complexes of ruthenium (II), par C. O'Connell¹ and J. M. Kelly (¹ Trinity College, Dublin, Ireland).
- Réactivité des complexes dioxygène du cobalt et de l'iridium, par M. Gubelmann¹, A. F. Williams (¹ Université de Genève, Suisse).
- Cryptates d'anions, par B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn.
- Complexes d'anions : catalyse de la réaction d'hydrolyse d'ATP, par M. W. Hosseini, J. M. Lehn, M. P. Mertes.
- Synthèse de méthylène dioxacoumarines. Étude par RMN en présence de réactifs de déplacement chimique, par J. C. Rodriguez Ubis¹

(¹ Université Autonome de Madrid, Espagne).

- Chromatographic resolution of α -acetoxyaldehydes, par P. Potvin¹ and G. Just (¹ Mc Gill University, Canada).

Département Science des matériaux, E.N.S.C., Strasbourg :

- Influence de la température du bain fondu sur l'obtention, par hypertrempe, de verre dans le système $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, par C. Martin, C. Chaumont, J. P. Sanchez et J. C. Bernier.
- Transitions de type « verre de spin » dans les aluminosilicates ferreux, par A. Schnell, C. Chaumont, J. P. Sanchez et J. C. Bernier.
- Comportement en traction de composites élémentaires Nb-NbSi₂ et Nb-NbAl₃, par J. Guille.
- Interactions d'échange dans des entités binucléaires orbitalement dégénérées d¹-d¹ ou d²-d², par M. Drillon, G. Pourroy et J. C. Bernier.
- Synthèse de poudres fines de titanates de baryum, par J. L. Rehspringer, J. C. Bernier et P. Poix.

Laboratoire de stéréochimie, ERA 687, E.N.S.C., Strasbourg :

- Induction asymétrique en série benchrotène, par J. Suffert, A. Solladié.
- Synthèse chirale de la vitamine E, par G. Moine, G. Solladié.
- Ethers d'énols : synthèse et applications, par J. B. Ousset, J. R. Falck, C. Mioskowski.

- Induction asymétrique utilisant un groupement sulfoxyde chiral, par C. Greck, C. Fréchou, G. Demailly, G. Solladié.
- Nouvelle famille de cristaux liquides, par R. Zimmermann, R. Bartsch, G. Solladié.

Laboratoire de Chimie minérale, ERA 468, E.N.S.C., Strasbourg :

- Transport de métallates de métaux précieux à travers une membrane liquide, par P. Elisoamiadana, M. Tromp, M. Burgard et M. J. F. Leroy.
- Extraction liquide-liquide de nitrates alcalino-terreux par le dicyclohexyl-18-couronne-6, par T. Delloye, M. Burgard et M. J. F. Leroy.
- Transport d'acylpyrazolonates de cuivre à travers une membrane liquide, par Z. Lakkis, J. P. Brunette et M. J. F. Leroy.
- Extractions synergiques et sélectives de Li^+ et Mg^{2+} , par M. Pléa, J. P. Brunette, G. J. Goetz et M. J. F. Leroy.
- Extraction synergique de l'indium : aspects spectroscopiques, par M. Taheri, G. J. Goetz, J. P. Brunette et M. J. F. Leroy.
- Extraction du cobalt et du nickel par les chélatants acides en présence d'éthers-couronnes, par M. Lakkis, J. P. Brunette, J. Alstad et M. J. F. Leroy.
- Détermination des métaux-traces par fluorescence X à dispersion d'énergie. Application à l'analyse en phase organique ou aqueuse, par F. Rastegar, R. Heimbürger, E. Maier, C. Ruch et M. J. F. Leroy.
- Extraction et transport de UO_2^{2+} et de Th^{4+} par le dicyclohexyl-18-couronne-6 dans le dichloroéthane, par L. Jurdy, M. Burgard et M. J. F. Leroy.

Laboratoire d'électrochimie et de chimie physique du corps solide, ERA 468, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- Étude in-situ de la formation de complexe de surface par électrochimie et spectroscopie RAMAN, par A. El Hajbi, N. Alonso Vante, P. Chartier, G. Goetz, R. Heimbürger, M. J. F. Leroy.
- Comportement des cations métalliques en tant qu'additifs à une électrode de plomb poreuse vis-à-vis de la réduction de O_2 en milieu sulfurique, par A. Sehili, P. Chartier, H. Nguyen Cong.
- Structure et photoréponse des couches « spray » déposées sur substrats de diverses natures, par J. Ebothé, H. Nguyen Cong, P. Chartier.
- Résonance électrique induite dans des cellules photoélectrochimiques par modulation de l'illumination, par J. P. Petit, N. Alonso Vante, P. Chartier.
- Stabilités de cryptates d'ammonium en milieu organique, par C. Boudon, M. Gross, F. Kotzyba-Hibert, J. M. Lehn.
- Réduction électrochimique de U^{IV} (*acac*)₄, par E. Graf, A. Giraudeau, M. Gross.
- Effets de solvant sur la réduction électrochimique de clusters anioniques mixtes Fe, Ru, Co, par R. Jund, P. Lemoine, M. Gross, J. Rosé, P. Braunstein.
- Comportement redox de clusters tétramétalliques du Co et du Rh à ligands tripodes, par J. Rimmelin, P. Lemoine, M. Gross, A. Bashoun, J. A. Osborn.

Laboratoire de spectrométrie de masse moderne, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- Transfert de charge sélectif : système $\text{N}_2^+ + \text{N}_2$, par E. Constantin et P. M. Guyon, Université Paris Sud.
- Formation et décomposition des ions N_3^+ , par E. Constantin et A. C. Brenton, J. H. Beynon, Univ. College of Swansea (G.B.).
- Ionisation chimique : étude d'une réaction de substitution, par E. Constantin, P. Traldi et Y. Nakatani, G. Ourisson.
- Identification des voies de fragmentation par la méthode B/E, par E. Constantin et M. Schiavon, Nancy.
- Étude par spectrométrie de masse de quelques macropolycycles, par F. Kotzyba-Hibert, J. M. Lehn et E. Constantin, P. Traldi.
- Acides aminophosphoniques. Ionisation chimique et impact électronique. Identification, étude de la fragmentation et des réactions ion-molécule, par E. Constantin, P. Traldi et E. Neuzil, Université de Bordeaux II.

Laboratoire de chimie organique des substances naturelles, L.A. 31, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- Études chimiques et biochimiques de médicaments traditionnels, par A. Amman, H. Hietter, G. Schmitt, E. Trifilieff, A. Day, B. Luu, G. Ourisson.
- Chimie et physico-chimie des protéines lipophiles. Protéolipides et transports-ioniques, par G. Helynck, P. Lepage, G. Skalidis, E. Trifilieff, A. Van Dorssalaer, O. Sorokine, B. Luu.
- Chimie et biologie animale. L'hormone de mue des insectes, par C. Hetru, A. Burger, T. Haag, Y. Nakatani, B. Luu.
- Propriétés élastiques des bicouches lipidiques. Influence du cholestérol des hopanoïdes et des caroténoïdes, par G. Wolff, P. Bissere, A. Milon, A. M. Albrecht, Y. Nakatani, G. Ourisson.
- Structure de la pyoverdine Pa, siderophore de *Pseudomonas aeruginosa*, par S. Wendenbaum, P. Demange, A. Dell, J. M. Meyer, M. Abdallah.

Laboratoire de géochimie organique, L.A. 31, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- Régiospécificité inattendue en photochimie d'hydrindanones, par J. M. Trendel et P. Albrecht.
- Identification de nouveaux hopanoïdes aromatiques et soufrés dans les sédiments et les pétroles, par G. Hussler, J. Valisolalao, P. Albrecht.
- Nouveaux terpènes tricycliques d'origine microbienne dans les sédiments et les pétroles, par D. Heissler, R. Ocampo, P. Albrecht.

Laboratoire de chimie des porphyrines, L.A. 31, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- Rhodium (II) carboxylates très encombrés, par H. J. Callot et F. Metz.
- Synthèses et réarrangement des porphyrines N substituées, par R. Cromer.

Laboratoire de chimie organique appliquée à la pharmacologie moléculaire, L.A. 31, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- Synthèse d'analogues photosensibles d'opiacés, par J. L. Galzi, M. Goeldner, C. Hirth.

Laboratoire de physico-chimie des hydrocarbures, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- Mécanisme de conversion du méthanol en hydrocarbure, par P. Rimmelin, H. Taghavi, J. Sommer.
- Détection et dosage d'hydrocarbures dans l'environnement : Diffusion sélective des hydrocarbures dans un milieu poreux, par P. Rimmelin, P. Muller, J. Kontaratos, J. Sommer et L. Zilliox, B. Ramanantsoa, P. Muntzer.

Laboratoire de chimie organique appliquée, E.N.S.C., Strasbourg :

- Photooxygénation sensibilisée de phéromones, par C. Tanielian, R. Mechin, M. Esch.
- Production d'oxygène singulet à partir de la désactivation de l'état singulet excité du rubrène, par C. Tanielian, C. Wolff.
- Interactions du tryptophane avec l'oxygène singulet et les états excités du rose bengale, par C. Tanielian, H. Muller, L. Golder.

Laboratoire de chimie organique appliquée, ERA 826, E.N.S.C., Strasbourg :

- Isosynthèse. Synthèse d'isobutane à partir de CO-H_2 et CH_3OH , par R. Kieffer, J. Varela, G. Cherry.
- Réactions CO-H_2 . Intervention des espèces formyle dans la synthèse des alcools, par A. Kiennemann, J. P. Hindermann, R. Breault, A. Chakor-Alami.

Laboratoire de chimie physique et électroanalyse, ERA 166, E.N.S.C., Strasbourg :

- *L'électrode de verre à Na⁺ dans le carbonate de propylène : Étude de la complexation de U(VI) par des éthers-couronnes*, par P. Fux, J. Lagrange et P. Lagrange.
- *Complexes aminocarboxyliques de l'uranyle et du peroxouranyle*, par M. Brighli, J. Lagrange et P. Lagrange.
- *A 23 187 et N-méthyl A23 187 : Complexation du calcium et du magnésium*, par D. W. Boyd, A. M. Albrecht-Gary et G. Jeminet.
- *Regeneration and recycling of coenzyme NAD and enzymes in F.I.A. determination of glucose with glucose dehydrogenase*, par P. Roehrig, C. M. Wolff et J. P. Schwing.
- *Deux exemples de dosages par mesures cinétiques*, par A. M. Albrecht-Gary et C. M. Wolff.
- *Cinétique de précipitation des tripolyphosphates de calcium*, par S. Rakotomavo, J. Meullemeestre, F. Vierling, J. P. Schwing.

Laboratoire d'électrochimie appliquée, ERA 166, E.N.S.C., Strasbourg :

- *Corrosion et passivation du cuivre. Étude en milieu soude pure*, par S. Cook, J. L. Leibenguth.

Laboratoire de chimie physique, ERA 166, E.N.S.C., Strasbourg :

- *Complexes chlorés du cuivre (II) dans le triméthylphosphate et dans l'acétone*, par C. Amuli, J. Meullemeestre, M. J. Schwing et F. Vierling.
- *Spectres du néodyme dans le méthanol en présence de chlorure*, par M. Hamze, J. Meullemeestre, M. J. Schwing et F. Vierling.
- *Stabilité et spectres électroniques de complexes de ligands polypyridiniques dans l'acétonitrile*, par M. Sanchez, F. Arnaud, M. J. Schwing.

Laboratoire d'électrochimie organique, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- *Complexes du cuivre à ligands encastrés et cupro-caténanes : Propriétés électrochimiques*, par P. Fédérin, J. M. Kern, A. Rastegar (Lab. chimie organique physique I) et C. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J. P. Sauvage (Lab. chimie organo-minérale).

Laboratoire de chimie organo-minérale, ERA 265, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- *Propriétés photophysiques et photochimiques de complexes de cuivre (I) à coordinats encastrés*, par J. C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, A. Edel, P. A. Marnot, J. P. Sauvage.
- *Activation de CO et CO₂ par des complexes de métaux de transition comportant des ligands di-imines*, par M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert, J. P. Sauvage.
- *Synthèse de métallo-caténanes*, par C. Dietrich-Buchecker, J. P. Kintzinger, J. P. Sauvage, J. Weiss.

Laboratoire de chimie de coordination, ERA 670, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- *Clusters mixtes à trois métaux différents*, par P. Braunstein, J. Rosé.
- *Clusters à plusieurs métaux différents contenant le ligand Ph₂PCH₂PPh₂*, par P. Braunstein, C. Demeric, M. Ries.
- *Un ligand pontant inhabituel : (Co(CO)₃PPh₃)⁻*, par R. Bender, P. Braunstein, P. Lemoine, B. Metz.

Laboratoire de chimie organométallique, ERA 687, E.N.S.C., Strasbourg :

- *Induction asymétrique au moyen de complexes chiraux de Cu^I*, par F. Leyendecker, D. Laucher.

Laboratoire de piézochimie organique, E.N.S.C., Strasbourg :

- *Synthèse de l'acétaldéhyde par hydrocarbonylation du méthanol*, par P. Andrianary, G. Jenner.

Laboratoire de chimie théorique, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- *Étude théorique du système H⁺(H₂O)_n*, par E. Kochanski.

Laboratoire de chimie organique synthétique, ERA 687, Dépt. Chimie, Strasbourg :

- *Synthèse énantiosélective de dérivés 6-chrysanthémiques*, par M. Sedrati, M. Franck-Neumann, J. P. Vigneron, V. Bloy.
- *Additions nucléophiles sur cyclopropène électrophiles : le cas des énamines*, par M. Miesch, H. Kempf, M. Franck-Neumann.
- *Utilisation en synthèse de complexes triméthylène-méthanique de fer tricarbonyle*, par D. Martina, M. P. Heitz, M. Franck-Neumann.

Laboratoire d'acoustique moléculaire, ERA 97, Inst. Physique, Strasbourg :

- *Étude de l'hydrolyse dans les gels de polyacrylamide*, par P. Mallo, C. Cohen.
- *Étude par la technique du saut de température des relaxations chimiques dans l'eau de mer*, par P. Mallo, G. Waton, S. J. Candau.

Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg :

- *Étude de la thermoréticulation du polyéthylène haute densité par analyse des produits gazeux*, par C. Crouzet et J. Marchal.

C.R.M., Laboratoire de l'état mésomorphe, Strasbourg :

- *État smectique*, par D. Guillon, A. Skoulios.

Laboratoire de chimie analytique et bromatologie, Strasbourg :

- *Étude cinétique de la protonation du myoinositol hexaphosphate*, par H. Bieth, B. Spiess.

Laboratoire de chimie inorganique moléculaire et de catalyse, ERA 721, Département de chimie, Strasbourg :

- *Nouveaux complexes tungstène-carbène catalysant la métathèse des oléfines*, par A. Agüero, D. Ehrenfeld, J. Kress et J. A. Osborn.
- *a) Synthèse, structure moléculaire et comportement dynamique du cluster chiral (μ-H)₄Ru₄(CO)₉ (tripode)*, par A. A. Bahsoun et J. A. Osborn, J. P. Kintzinger (ERA CNRS 265), P. H. Bird et U. Siriwardane (Concordia University, Montréal).
- *b) Synthèse de complexes hétérodinucléaires à l'aide du ligand tripode*, par A. A. Bahsoun et J. A. Osborn, P. H. Bird et A. Peters (Concordia University, Montréal).
- *c) Stabilisation des clusters trinuécléaires du cobalt par le ligand tripode*, par A. A. Bahsoun, J. Meymi et J. A. Osborn.
- *Complexes dinucléaires du cuivre. Effet de ligands pontants dans un système modèle de protéines du cuivre de type 3*, par M.-T. Youinou et J. A. Osborn.

Journées de l'état solide

Bordeaux 26, 27 et 28 juin 1984

Fiche d'inscription *

NOM, Prénom

Laboratoire ou organisme

Adresse (avec code postal)

Tél. :

Viendra seul (e) accompagné(e) de

- Droits d'inscription: 350 F.
Membre de la S.F.C. : 250 F.
Étudiants (moins de 30 ans) : 150 F.
- Désirez-vous prendre vos repas de midi au restaurant universitaire ? (50 F par repas)
Ma Me J
- Désirez-vous être logé en Cité Universitaire à Talence ? OUI NON
Somme forfaitaire pour 3 nuits (25, 26 et 27 juin) : 200 F.
- Désirez-vous être logé à l'hôtel (Centre de Bordeaux) ? OUI NON
Chambre simple Chambre double
Prix indicatif (par nuit) :
** : 180-240 F - *** : 290-320 F - **** : 390-450 F
avec en plus 30 F de réservation par chambre.
Pour toute réservation, envoyer le montant d'une nuit d'hôtel avant le 23 mars 1984; après cette date, le logement à l'hôtel ne sera plus assuré.
- Participerez-vous au buffet du mercredi 27 juin ? OUI NON
Prix : 150 F.
- Comptez-vous présenter une communication ? OUI NON
- Faire parvenir le résumé dactylographié dans un rectangle de 17 × 25 cm avec titre, noms des auteurs, adresse du laboratoire.
- Date limite : 27 avril 1984.

Signature :

*A envoyer impérativement avant le 23 mars 1984 à : M. A. Tressaud.
Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
33405 Talence-Cedex,

accompagnée d'un acompte de 100 F ou de la totalité des frais.

Groupe d'Ingénierie analytique

Colloque européen sur l'analyse spectrométrique industrielle en ligne

18-20 juin 1985, Rouen

Le groupe d'Ingénierie analytique de la Société de Chimie Industrielle (S.C.I.), avec le concours de l'ANVAR, de l'EXERA, du GAMS, de l'Institut de Régulation d'Arles (IRA), du Ministère de la Recherche de l'Industrie (Comité Capteurs) et de la Société Française de Chimie (Division de Chimie analytique), organise à Rouen, du 18 au 20 juin 1985, le Colloque européen sur l'analyse spectrométrique industrielle en ligne (3^e Congrès d'analyse industrielle), qui fait suite au Colloque européen sur l'analyse électrochimique industrielle en ligne (Villeurbanne, décembre 1982).

Ce Colloque comportera des conférences plénières, des communications orales et affichées avec une exposition de matériel.

Appel aux communications

Les communications sont dès maintenant appelées dans tous les domaines ayant trait à l'analyse en ligne des gaz (air, etc.), des liquides (eaux, etc.) ou des solides, par l'ensemble des techniques spectrométriques (moléculaires, atomiques, nucléaires, masse, etc.). Ces techniques analytiques sont appliquées à des problèmes de contrôle de fabrication (process-control) ou de l'environnement industriel.

Les projets de communications (titre et résumé de 1/2 page) seront adressés à la Société de Chimie Industrielle.

Renseignements

Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 555.69.46.

Livres reçus

Cours de chimie-physique. I. Thermodynamique et cinétique chimiques, par J. Fraissard, Presses Universitaires de France, 1983.

Neutron transport equation : I. Fundamentals of transport theory, par J. J. Duderstadt; II. Numerical methods for deterministic transport computations, par E. E. Lewis, III. Diffusion approximation and critical size, par C. Bardos, Eyrolles (Collection de la Direction des Études et recherches d'Électricité de France, 1983.

Enzyme Technology. Préparation, purification, stabilisation, immobilisation. Recent advances, (Biotechnology review n° 2, Chemical technology review n° 222), sous la direction de S. Torrey, Noyes Data Corporation, 1983.

Fermentation and biochemical engineering handbook. Principles, process design and equipment, sous la direction de H. C. Vogel, Noyes Publications, 1983.

Manufacturing processes for new pharmaceuticals (Chemical technology review n° 220), par M. Sittig, Noyes Publications, 1983.

Fixed-film biological processes for wastewater treatment, sous la direction de Y. C. Wu, Ed. D. Smith, Noyes Data Corporation, 1983.

Industrial water treatment chemicals and processes. Developments since 1978 (Chemical technology review n° 217 et Pollution technology review n° 98), sous la direction de M. J. Collie, Noyes Data Corporation, 1983.

Remedial action technology for waste disposal sites (Pollution Technology review n° 101), par P. Rogoshewski, H. Bryson, K. Wagner, Noyes Data Corporation, 1983.

Acoustique industrielle et environnement. I. Acoustique physique et perceptive, par Pierre Liénard, Paul François, Eyrolles, monographie publiée sous les auspices du Groupement des Acousticiens de Langue Française, 1983.

Expanded plastics and related products. Developments since 1978 (Chemical technology review n° 221), par Y. L. Meltzer, Noyes Data Corporation, 1983.

Energy efficient industrial technology in Europe and Japan (Energy technology review n° 85), par A. G. Fassbender, M. J. McGee, Y. Yanase, Noyes Data Corporation, 1983.

Sommaire de la revue *Analisis*

Vol. 11, n° 10, décembre 1983

Electrodes solides indicatrices d'ions, par T. A. Fjeldly.
Cette mise au point décrit des capteurs indicateurs de l'activité ionique fondés sur l'emploi de membranes solides et sur l'application de la microélectronique intégrée à de tels capteurs.

Influence de la modification des conditions opératoires en chromatographie en phase gazeuse. Étude expérimentale, par M. B. Dixmier, A. Tchaplà.
Est mise en évidence l'influence de quatre paramètres expérimentaux : température d'analyse, débit du gaz vecteur, granulométrie du support, quantité injectée.

Dosage de l'anhydride trimellitique (ATM) par chromatographie en phase liquide, par B. Hervé-Bazin, P. Simon.
Une méthode de dosage simple et rapide, sans dérivation, par CLHP, en séparant l'acide trimellitique éventuellement présent.

Étude de la synthèse de la N t-butyl, N'p-chlorophénylpropénamide, par M. Hanocq, J. Michel, G. Lefebvre, R. Fuks.
La CPL à polarité de phases inversée et détection UV a permis de séparer, d'identifier et de doser plusieurs produits originaux apparaissant au cours de la synthèse d'une propénamide.

Détection du méthylthiouracile par chromatographie en couche mince haute performance dans la thyroïde et le muscle bovin, par M. F. Pochard, M. Karageorgis, M. Chevalier.
La concentration minimale décelable est de 30 ppb.

Dégradation des boues pétrolières API dans le procédé du land-farming. I. Contribution à la mise au point d'une méthodologie extractive des résidus pétroliers, par A. Benmessaoud, M. Persin, G. Durand.
Les auteurs ont travaillé sur des sites d'épandage en vraie grandeur, dans le cadre d'une raffinerie, et sur des terrains épandus depuis plusieurs années pour certains.

Utilisation de la chromatographie en phase liquide en analyse toxicologique. II. Analyse des anticonvulsivants : éthosuccimide, phénobarbital, diphénylhydantoïne, carbamazépine et diazépam, par M. Khalil, C. Gonnet.
L'étude de divers paramètres a montré l'effet important du tampon sur la reproductibilité de la rétention et sur la symétrie des pics.

Méthode d'analyse avec additions sans ajustement des volumes, par M. Neuilly.
Une méthode progressive est donnée.

New method for the preparation of manganese (IV) in solution, par U. Muralikrishna, K. Subrahmanyam, M. Krishnamurthy.
Note de laboratoire.

- Recueils des communications (versions abrégées) :

27^e Symposium international sur les macromolécules, Macro 1981,
6-9 juillet 1981, Strasbourg.
Prix des recueils (deux vol. de 1 397 pages) :
250 F + T.V.A.

- Recueil des communications :
6^e Conférence européenne des plastiques,
7-9 juin 1982, Paris.
Prix du recueil : 300 F, t.t.c.

- Recueil des communications :
Journées d'étude Énergie électrique et génie chimique,
23-24 septembre 1982, Toulouse.
Prix du recueil : 350 F, t.t.c.

- Recueil des communications (en anglais) orales et par affiches :

3^e Congrès international Informatique et génie chimique,
19-21 avril 1983, Paris.
Prix des recueils (deux vol.) : 600 F, t.t.c.

- Recueils des communications :
13^e Conférence internationale des Arts Chimiques
Colloque 1 : Les aciers spéciaux dans le transport et le stockage des produits chimiques et pétroliers,
Colloque 2 : Nouvelles techniques de fractionnement des mélanges. Le développement des procédés en 1983,
Colloque 3 : Problèmes actuels dans les techniques de fermentation.
Prix des recueils (1, 2 et 3) : 200 F t.t.c. chacun.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,
28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris - Tél. : (1) 555.69.46

+ frais de port (par avion pour les pays non européens)

Demandes et offres diverses

● **A céder :**

Chemical Abstracts (avec Ind. complets) : 1939-1962, Section of Organic Chemistry : 1963-1970, Section of Macromolecular Chemistry : 1963-1964 et 1968-1970, Biochemical Section : 1963-1964; *Chemical and Engineering News* : 1942-1983; *Industrial and Engineering Chemistry* : 1942-1950; *Journal of medicinal Chemistry* : 1962-1977; *Biochemistry* : 1962-1963; *Bulletin de la Société Chimique de France* : 1970-1975; *Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées* : 1961-1968; *La lutte contre le Cancer* : 1961-1983; *Helvetica Chimica Acta* : 1971-1972; *Acta de la Société Helvétique des Sciences Naturelles* : 1953-1972; *Experientia* (Suisse) : 1947-1952; *Arzneimittelforschung* (Allemand) : 1962-1966; *Monatshefte für Chemie* (Autriche) : 1946-1952; *Oesterreichische Chemikerzeitung, Allgemeine und Praktische Chemie* (Autriche) : 1947-1983; *Ciencia e Investigacion* (Buenos Aires) : 1948-1952; *Journal de Biologie et Médecine Nucléaire* : 1968-1971.
Écrire à Soc. Chim. n° 290.

● H. 25 ans, Lib. O.M., Docteur de 3^e cycle en chimie organique structurale (spectro-

scopie R.M.N., masse...), cherche poste en région parisienne. Écrire Soc. Chim. n° 291.

● **A céder :** collect. 5 revues : 19 dernières années *Chem. Comm.*, *Quart. Rev.*, *Chem. Brit.*; 8 dernières années *J.A.C.S.* et 1965, 73 Coll. Tchecosl. *Chem. Comm.* (Welvert, 15 ter, rue des Tournelles 94240 L'Hajÿ-les-Roses).

● **A vendre :** *Chemical Abstracts* : Index semestriels 1976-1981, Prix à débattre. Tél. : 329-12-11 (p. 22-93) ou (22-86).

● Quels sont les généreux industriels qui veulent aider les élèves ingénieurs de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux en leur procurant pour la section planche à voile de leur association des matériaux pour construire des flotteurs (mousse polystyrène, résine epoxy, roving carbone ou kevlar). Les logos des sponsors seront insérés dans les flotteurs à titre de publicité. S'adresser : à M. Fournier, Association des Élèves ENSCPB, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.

● **Recherche** pour mesures de susceptibilité magnétique une balance de Curie-Chène-

veau à fil de torsion. Faire offre à : Professeur C. Kappenstein, Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers. Tél. : (49) 46-26-30 Poste 660.

● **A vendre :** cause cessation d'activité divers matériel laboratoire très bon état (Liste sur demande) et Collection *Chemical Abstracts* 1963 à 1978, prix à débattre. Écrire ou téléphoner au Labos Goujard, 27, rue Cardinet, 75017 Paris. Tél. : 227-49-50.

● J. F., Deug B (Biologie-Chimie) DUT de chimie obtenu en septembre 83 (IUT d'Orsay). Langues : allemand parlé, anglais technique, cherche emploi. F. Landier, 22, avenue de France, 41000 Blois. Tél. : 16 (54) 43.56.56.

● Nous serions heureux de recevoir un appareil de chromatographie en phase gazeuse Perkin Elmer, modèle F11, hors d'usage ou inutilisé, pour transplantations d'organes. Faire offre à Pierre Sarda, I.C.S.N., C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette. Tél. : (6) 907.78.28 (postes 608 ou 611).

Table des annonceurs

J.C.R.	Couv. II		
VARIAN	4	ANALYTICA 84	52
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE	6	PHIRAMA 84	63
S.C.F.	24-42	NOMENCLATURE GUIDES FROM IUPAC	63
C.N.R.S.	41	ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MARSEILLE	66
CENTRE DE PERFECTIONNEMENT DES INDUSTRIES CHIMIQUES	50	GUIDE DE LA CHIMIE	Couv. IV

GUIDE de la CHIMIE

1983

1 - documentation générale

chapitre mis à jour au 1^{er} septembre 1982
comportant les renseignements administratifs sur
le ministère de l'Industrie,
direction des Industries chimiques,
textiles et diverses,
la Fédération Française de Chimie,
l'Union des Industries chimiques et tous les
organismes professionnels nationaux et régionaux

2 - produits chimiques purs

nomenclature générale alphabétique.
10.000 formules
synonymes
dénominations anglaises, allemandes.
caractéristiques physiques et chimiques
utilisations
fabricants et agents de vente.

3 - classe de produits commerciaux

fabricants
agents de vente
transformateurs
exportateurs
importateurs

4 - fournisseurs, équipements, matériel, loueurs de matériel spécialisé

fabricants
agents de vente
importateurs
spécialistes.
matériel proposé par les entreprises adhérentes
de la chambre syndicale nationale des loueurs
de véhicules industriels.

5 - répertoire général alphabétique

raison sociale
adresse
téléphone
renseignements utiles sur chaque fabricant
agent de vente, importateur, grossiste, négociant
cités dans les parties 2, 3 et 4.
sections étrangères.

**plus de 1200 pages sous une luxueuse
couverture toilée, imprimée aux fers à dorer.**

Tout au long de l'année, nos services fabrication peuvent noter les modifications
éventuelles intervenues dans vos coordonnées où vos activités.

BON DE COMMANDE
PURCHASE ORDER

A RETOURNER A
TO BE RETURNED

SEP EDITION 194-196 RUE MARCADET - 75018 PARIS (FRANCE) Tél. : 255.00.33-37

Nous vous prions de noter une commande de exemplaires
Will you please take note of an order for copies

au prix de F **415** l'unité
at the price of F 415 each **TTC Franco**

Nous vous réglons :
You will be paid by means of :

- Par chèque bancaire ci-joint
- Enclosed cheque, drawn on a bank
- Par virement à V/C.C.P. N° 2242-37 Paris
- Transfer of required amount to your postal current account N° 2242-37 PARIS

NOM OU RAISON SOCIALE
FAMILY NAME or TRADE NAME

Cachet et signature
Firm's stamp and signature

ADRESSE
ADDRESS