

l'actualité chimique

avril 1984

**CHIMIE SOUS RAYONNEMENT
CHIMIE ORGANIQUE ET PHOTOGRAPHIE EN COULEURS**

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.

SYNOPSES 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)

La Revue de Chimie

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 Mias

Administrateur de la S.C.I.

Paul Arnaud

Université Grenoble 1

Roland Audebert

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

Robert Azarad

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 Gauquin

Rhône-Poulenc (Paris)

Jean-Paul Guetté

C.N.A.M. (Paris)

André Képès

Jean-Marie Lebeault

U.T.C. (Compiègne)

Pierre Leprince

I.F.P. (Rueil-Malmaison)

Georges Maire

Jean Miquely

Chimie et Ecologie (Paris)

Roger Papp

P.C.C.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

C.N.S. (Saint-Cloud)

Rédacteurs en chef

Lucien Ducrot (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.



Les modules Varian pour la CPL

Varian offre maintenant une gamme complète de système compact et de modules pour la CPL, des systèmes spécifiques pour certaines analyses ainsi que des calculateurs très performants pour le traitement de données.

Avec la nouvelle ligne de composants vous avez le choix entre différents modules qui vous permettent d'avoir un système CPL correspondant à vos besoins. Ils sont compatibles avec tous les produits CPL Varian existants. Les pompes avec des débits de 10 μ l à

9,9 ml/min., le détecteur UV variable de 195 à 350 nm avec des cassettes-cellules de volume variable de 0,3 à 100 μ l vous permettent d'accéder à tous les types de CPL (micro-colonne, remplie, conventionnelle, rapide, semi-préparative).

Pour en savoir plus sur nos modules ou sur notre ligne complète de systèmes pour la CPL écrivez ou téléphonez au bureau Varian le plus proche.

La chromatographie intelligente de Varian



LC/841001/AC



varian

Varian S.A. / Quartier de Courtabœuf / B.P. 12
F-91941 Les Ulis Cedex / Tél. (6) 907 78 26

Varian S.A. / N.V.
Av. Charles-Quint 545 / Keizer Karellaan 545
B-1080 Bruxelles / Brussel / Tél. (02) 466 20 00

Varian International AG / 71, av. Bois-de-la-Chapelle
CH-1213 Genève / Tél. (022) 93 10 46

Les structures de la Société Française de Chimie, p. 6

- Faisons le point 7
- La chimie et les biotechnologies (2^e partie)
- 17
- La chimie sous rayonnement et ses applications par Jacques Foos
- La chimie et la vie 23
- Les principaux aspects des relations entre la structure moléculaire et la toxicité (suite)
par A. Picot, J.-C. Gagnault et R. Glomot
- Enseignement 34
- Réalisation d'un dosage contrôlé par micro-ordinateur par P. Jost et B. Heulin
 - La micro-informatique, outil didactique dans l'enseignement expérimental de la chimie en 1^{re} année d'Université par G. Bonnacaze, H. Cardy, P. Iractcabal et A. Dumon
 - Compte rendu de la réunion des responsables de la Licence-Maîtrise de chimie physique par R. Lissillour
 - Démonstration pour les chimistes de la formule de calcul du DI d'un composé organique par Valdo Pellegrin
- Industrie 43
- La chimie organique au service de la photographie en couleurs
par P.-L. Clément
- Bibliographie 51
- Appareils 55
- En résumé 59
- De nouveaux polymères conducteurs, les polythiophènes par F. Garnier
 - Un polymère luminescent par Mme C. Cazeau-Dubroca et Mme A. Peirigua
- Communiqués 63
- Informations 67
- Les matériaux et les milieux extrêmes

F.F.C.

- Société de Chimie physique 73
- Photophysique et photochimie au-delà de 6 eV : 38^e Réunion internationale de la Société de Chimie physique, 21-24 septembre 1984, à Bombannes
- G.A.M.S. 74
- Réunion du Groupe « Le laser en chimie analytique », mercredi 25 avril 1984, à Paris
Journées d'actualisation en instrumentation analytique, Paris, 23-24 mai 1984
Réunion de la Commission « Spectrométrie moléculaire », jeudi 7 juin 1984, à Rueil-Malmaison
- Société de Chimie Biologique 75
- Congrès d'automne 1984, les 19, 20 et 21 septembre 1984, à Paris
Forum des jeunes chercheurs, septembre 1984, à Grenoble
- Société Chimique de France 76
- Division Chimie du solide : Journées de l'état solide, du 26 au 29 juin 1984 à Talence
Division Chimie organique : Journées de chimie organique de Palaiseau, rappel
Sections régionales : Section Alsace-Strasbourg; Section Auvergne; Section Bourgogne Franche-Comté; Section Midi-Pyrénées; Section Normandie-Sarthe
Plis cachetés
Forum international de la chimie : Europe/États-Unis : 19-20 septembre 1984, à Paris
- Société de Chimie Industrielle 80
- Section Centre-Est de la S.C.I. : Colloque « La qualité dans les entreprises de la chimie » : 6 juin 1984, Villeurbanne
Fédération Européenne de la Corrosion : 6^e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion : 16-20 septembre 1985, à Ferrare (Italie)
Sommaire de la revue *Analisis*

Couv. III Demandes et offres diverses. Table des annonceurs

Les structures de la Société Française de Chimie

Le premier trimestre a vu la nomination et l'organisation des structures opérationnelles qui concrétisent désormais la réunion de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Physique au sein de la Société Française de Chimie.

Le Conseil d'Administration a été constitué début février avec la composition suivante :

12 Membres élus

MM. Blanc J. H., Directeur des recherches chimiques du Groupe Elf Aquitaine.
Bonnier E., Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble.
Fréjacques C., Président du Conseil d'Administration du CNRS.
Lavalou M., Conseiller de la Direction Générale de Rhône-Poulenc.
Martel J., Directeur des recherches chimiques du Groupe Roussel Uclaf.
Martinet P., Directeur Général adjoint de la Société Chimique de la Grande Paroisse.
Mavel G., Directeur Général de l'IRCHA.
Ourisson G., Professeur (chimie organique) à l'Université de Strasbourg.
Rouxel J., Professeur (chimie des matériaux) à l'Université de Nantes.
Sajus L., Directeur Général de la Cie Française d'Études et de Construction (Technip).
Villiermaux J., Professeur (génie chimique) à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (Nancy).
Weill G., Professeur (physicochimie des polymères) à l'Université de Strasbourg.

4 Représentants de la Société Chimique de France :

MM. Metzger J., Président
Chérest M., Secrétaire Général
Poirier P., Trésorier
Fillet P.

4 Représentants de la Société de Chimie Physique :

MM. Rigny P., Président
Oudar J., Président sortant
Trojanowsky C., Secrétaire Général
Georgoulis C., Trésorier

4 Présidents de Sections Régionales :

MM. Potier A., Section Méditerranéenne internationale (SCP)
Pham Van Huong : Section Aquitaine
Chézeau J. M. : Section Alsace-Mulhouse
Sinay P. : Section Centre.

7 Présidents des Divisions spécialisées :

MM. Arnaud P. : Division Enseignement de la chimie
Fauvarque F. : Division Chimie analytique et chimie des solutions
Grandjean D. : Division Chimie de coordination

Gravelle P. C. : Division Catalyse
Normant J. F., Division Chimie organique
Rivail J. L. : Division Chimie physique
Rouxel J. : Division Chimie du solide et métallurgie

*
**

Le Conseil, réuni le 22 février, a désigné son Bureau comme suit :

Président : M. M. C. Fréjacques
Vice-Président : M. J. Metzger
Secrétaire Général : M. P. Fillet
Trésorier : P. Poirier

Ont été en outre chargés de mission :

MM. Trojanowsky C., Chargé de l'animation scientifique;
Chérest M., Délégué aux publications de la Société Française de Chimie.

*
**

La Société Française de Chimie comprend désormais :

7 Divisions spécialisées :

Division Enseignement de la Chimie : M. P. Arnaud
Division Chimie analytique et chimie des solutions : M. F. Fauvarque
Division Chimie de coordination : M. D. Grandjean
Division Chimie organique : M. J. F. Normant
Division Chimie physique : M. J. L. Rivail
Division Chimie du Solide et métallurgie : M. J. Rouxel
Division Catalyse : P. C. Gravelle

18 Sections régionales :

Section Alpes : Président : M. M. Renaud
Section Alsace-Mulhouse : Président : M. J. M. Chézeau
Section Alsace-Strasbourg : Président : M. M. Gross
Section Aquitaine : Président : M. P. V. Huong
Section Auvergne : Président : M. J. Couquelet
Section Bourgogne-Franche-Comté : Président : M. J. F. Robert
Section Bretagne-Pays de Loire : Président : M. G. Sturtz
Section Champagne-Ardenne : Président : M. J. P. Pete
Section Centre : Président : M. P. Sinay
Section Languedoc-Roussillon : M. L. Cot
Section Lorraine : Président : M. A. Pentenero
Section Midi-Pyrénées : Président : M. M. Comtat
Section Nord-Pas-de-Calais : M. H. Scartazzini
Section Normandie (Basse)-Sarthe : Président : M. Y. Mollier
Section Normandie (Haute) : Président : M. E. Sélégnay
Section Poitou-Charente-Limousin-Touraine : Président : M. A. Cointot
Section Provence-Alpes-Côte d'Azur : Président : M. H. Tachoire
Section Rhône : Président : M. J. Chambion

La chimie et les biotechnologies (2^e partie)

Cette seconde partie termine la présentation du rapport de M. R. Nussbaum dont nous avons commencé la publication dans notre numéro de mars 1984. Pour compléter et prolonger cette étude, nos lecteurs trouveront ensuite un certain nombre de chapitres consacrés à un examen plus détaillé des relations biotechnologie-chimie dans un certain nombre de grands domaines d'application : production des grands intermédiaires, matières plastiques, alimentation animale, hydrocolloïdes, engrais.

Le gisement de « biomasse »

Pour le microbiologiste, ce terme désigne la population de cellules vivantes dans son fermenteur en culture.

Par extension, pour l'écologiste, la biomasse renvoie à une quantité de matière vivante présente ou générée par unité de temps, dans un écosystème (local, régional,...).

La production primaire de biomasse est assurée par les organismes photosynthétiques (plantes, algues, micro-algues, cyanobactéries). Pour la biosphère, la quantité d'énergie stockée annuellement sous forme de biomasse par la seule photosynthèse atteindrait 10 fois les besoins mondiaux en énergie.

C'est dire l'importance de ce « gisement biomasse » très hétérogène quant à son utilisation et ses potentialités.

Quatre grands types de composants en constituent l'essentiel :

- les lipides ou esters d'acides gras (nombreux) et de glycérine;
- les protéines, copolymères d'acides-aminés;
- les hydrates de carbone (sucres, cellulose);
- la lignine, polymère phénolique.

Au total, on peut dire que 80 % au moins de la matière vivante sèche est constituée d'oligomères ou de polymères d'un nombre relativement faible de motifs monomères : 20 amino-acides, 6 sucres, 2 purines, 3 pyrimidines, 3 phénols.

Les tableaux 1 et 2 ci-après résument les compositions des grandes sources de biomasse.

Celles-ci peuvent être divisées en deux grandes catégories distinctes par leur taille, leurs emplois possibles et leurs moyens de mobilisation :

La biomasse « primaire » ou « produit »

Ce sont les biomasses « sur pied », forestières ou agricoles, dont la disponibilité et la mobilisation peuvent être améliorées par l'accroissement des rendements culturaux (tableau 3). Elle comprennent :

- les biomasses lignocellulosiques, avec une production mondiale annuelle estimée à 160 milliards de tonnes, faiblement exploitées, qui offrent un énorme potentiel, mais leur coût rendu-usine reste aléatoire;
- les biomasses agricoles : sucres et grains (substances amylacées), dont la production mondiale annuelle atteint 1,5 milliard de tonnes (et la surproduction pour la C.E.E. s'élevait respectivement à 4 et 18 millions de tonnes en 1980-1981), plantes fourragères, oléagineux,...

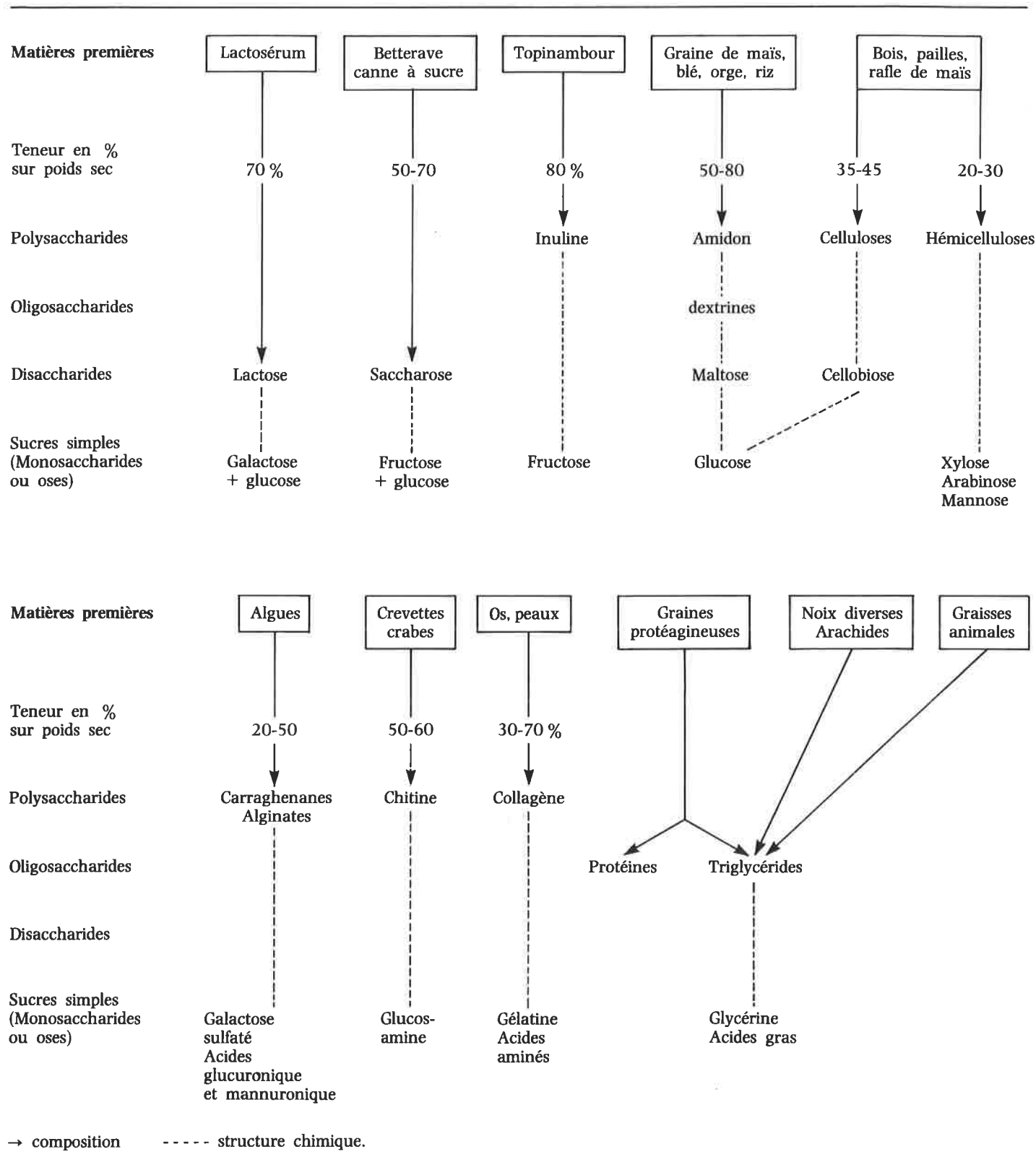
Ces biomasses « nobles », destinés en priorité à l'alimentation, pourraient devenir marginalement, en cas de « surproduction chronique » et/ou de politique volontariste, comme cela s'observe déjà aux États-Unis ou au Brésil, des matières premières de choix pour l'énergie et la chimie, leur qualité « industrielle » justifiant leur coût élevé. La filière maïs-amidon est déjà largement chimique.

- les biomasses à hydrocarbures (euphorbes) ou à isoprénolides (guayule);
- les biomasses aquatiques : macro-algues (phycocolloïdes), micro-algues (grâce aux « biotechnologies solaires »), pourraient prendre une importance industrielle à la mesure de leur potentiel.

Tableau 1. Composition de quelques matières lignocellulosiques (en % du poids sec)

	Bois de feuillus	Bois de résineux	Résidu de culture (chaume de graminée)	Fourrage vert
Cellulose.	43,5	42	39	30
Hémicellulose (C5).	—	10	21,5	23
(C6).	—	15	6,5	5
Sucre (et amidon) ou autres hydrates de carbone	—	—	—	6
Protéines	—	—	5,0	15,3
Cendres	0,5	1,0	10,5	8
Lignine.	2	28	15	6
Huile et graisses	6	4	2,5	3,6
Divers.	—	—	—	4
	100,0	100,0	100,0	100,0

Tableau 2. Substances naturelles familières : composés glucidiques et molécules constitutives



La biomasse « secondaire » ou « déchets »

Elle a l'avantage sur la précédente d'avoir déjà subi des transformations, de ne pas intégrer le coût total de sa mobilisation, voire d'être disponible en quantités industrielles sur un site, à un coût modéré. C'est la plus intéressante à valoriser à court terme, notamment par celui qui la génère.

Les chiffres indiqués portent sur la France, en 1980 :

- Mélasses de betteraves : 1 million de tonnes
- Pailles, rafles de maïs
- Houppiers, déchets forestiers : 10 millions de m³
- Déchets celluloseux urbains
- Déchets de raisins et de fruits
- Déchets de poissons : 45 000 tonnes

Tableau 3. Rendements culturaux et t sèche/ha.an

	Actuels	Potentiels
Forêt	5-10	15-20
Taillis à courte rotation	10-15	20-25
Canne de Provence	10-15	30-70
Eucalyptus	33-40	61-100
Herbe	10-15	20-25
Végétation naturelle en climat tempéré	5-10	10-15
Algues	40-60	85-90

- Lactosérum : 8 millions de litres
- Sang animal : 160 000 tonnes
- Liqueurs de papeterie

Qu'est-ce qu'une mélasse ?

Une mélasse est un sirop dense, incristallisable, de couleur jaune foncé, brun clair ou noir, sous-produit de l'industrie sucrière, de composition variable :

	Mélasse de canne à sucre	Mélasse de betteraves
Matière sèche	77 à 84 %	76 à 85 %
Sucres totaux	52 à 65 %	48 à 58 %
Cendres	7 à 11 %	4 à 8 %
pH	5,5-6,5	7,5-8,6

D'autres mélasses sont issues d'industries moins importantes :

- les mélasses d'agrumes (résidu de l'industrie de presse des jus de fruits) contiennent 9 à 15 % de solides solubles (dont 60 à 75 % de sucres) et sont concentrées pour atteindre 45 % de sucres totaux;
- les mélasses de l'hydrolyse du maïs en dextrose;
- les « hydrolysats de bois » très pauvres en sucres.

Libérées à différents degrés d'extraction, différentes qualités (au sens de richesse en sucres) de mélasses existent pour une même plante sucrière.

Ainsi pour la canne à sucre les deux extrêmes sont :

- « final » ou « blackstrap molasses » : sirops moins pauvres en sucre (30 %) de la dernière extraction de sucre cristallisable;
- « high test molasses » ou « inverted sugar cane syrup » : solutions très riches en sucre obtenues par hydrolyse du sirop de canne.

Ainsi est écoulée une surproduction de canne sucrière en cas de restriction sur la production de sucre.

Le marché des mélasses est très irrégulier, à l'image de celui du sucre. Quelques chiffres pour en situer l'importance en 1980/1981 aux États-Unis, en France et dans la C.E.E. sont présentés tableau 4.

L'alimentation animale (en complément de ration alimentaire) représente près de 50 % des débouchés, viennent ensuite :

- les distilleries (rhum et autres alcools de bouche, par fermentation alcoolique) : 20 à 25 %;
- et les autres fermentations : (10 à 15 %);
- les levures (10 à 25 %) ou protéines d'organismes unicellulaires obtenues par culture aérobie de *Torula*, *Monilia*, *Hansemula*.

La rubrique « autres fermentations » a déjà une importance industrielle certaine (acides citrique, lactique et itaconique, vitamines et antibiotiques...) et devrait se développer considérablement dans un bref avenir si des mélasses étaient disponibles à bon prix.

Tableau 4. Marché des mélasses en 1980/81 (milliers de t liquides)

(Selon Light's International Molasses Report du 7/1/82)

	Production	Importations	Exportations	Consommations	Prix en mai 1982
U.S.A.	1 555				60 US st
C.E.E.	3 127	1 458	305	4 413	Tendance à la baisse
France	990	273	122	1 081	500 à 600 F/t

La France est le plus gros producteur européen (1 300 000 t en 1981/82).

Répartition entre usages	Distilleries	215/1 059
Milliers de t en 1980/81	Levures	264/ 460
France/C.E.E.	Aliment. animale	425/2 258
	Autres (dont ferment.)	177/ 472

L'attitude de l'industrie chimique face aux biotechnologies

Nous laisserons de côté, bien entendu, les aspects industriels déjà bien établis de la technologie fermentaire qui permettent à des entreprises, grandes ou petites, spécialisées ou non, de produire des alcools, des enzymes, des acides aminés, des antibiotiques, etc.

A partir des années 60, d'autres intérêts ont conduit la majorité des grandes entreprises chimiques à s'occuper de microbiologie, créant de petits groupes chargés de la sélection de souches, de l'étude de nouvelles productions par voie fermentaire, etc.

C'est indéniablement la préoccupation de dépollution des effluents industriels qui a fait l'unanimité des firmes chimiques sur la nécessité de tirer parti de la capacité qu'ont les microorganismes à

métaboliser une très grande variété de substrats organiques, même synthétiques. Ainsi, certaines sociétés se sont trouvées pionnières dans l'optimisation de nouveaux procédés fermentaires : sur effluents d'usines chimiques (stations d'épuration à boues activées en fermenteurs géants de Bayer, Shell entre autres) voire même sur des produits ou sous-produits de la pétrochimie (production de protéines d'organismes unicellulaires sur paraffines).

En fait, les premiers travaux menés par BP à Lavéra avaient simplement pour but d'explorer une possibilité de traitement biologique des gas-oils pour en éliminer les paraffines linéaires responsables de l'augmentation indésirable de leur viscosité à basse température. Par la suite, l'idée vint que la biomasse ainsi obtenue

Biotechnologie et pétrole ou les orientations de Petrogen Inc.

(extrait d'une note des Services économiques de l'Ambassade de France à Washington)

L'American Petroleum Institute estime que plus de 450 milliards de barils de pétrole ont, jusqu'à ce jour, été découverts aux États-Unis et seulement 125 milliards récupérés. Environ 30 milliards supplémentaires pourront l'être facilement et 66 % resteront donc emprisonnés dans le réservoir, sauf si l'on fait appel à des procédés de récupération assistée du pétrole.

La firme Colin A. Houston & Associates situe le prix critique du baril à \$ 25. En dessous de cette valeur, les techniques sophistiquées de récupération ne se justifient plus économiquement. La compagnie EXXON estime cependant qu'en tout état de cause, et d'ici la fin de ce siècle, 1,8 million de barils seront récupérés quotidiennement, alors qu'actuellement ce chiffre n'est que de 375 000 environ.

Le facteur prépondérant demeure l'incitation fiscale connue sous le sigle WPT (Windfall Profits Tax). Les compagnies pétrolières ne sont en effet imposées qu'à 30 % sur les bruts ainsi récupérés alors qu'elles paient 70 % sur ceux récupérés classiquement.

Divers procédés ont été mis au point pour extraire artificiellement les bruts :

- l'injection de vapeur dans les puits permet de récupérer quotidiennement aux États-Unis 288 000 barils.

- l'injection de gaz miscible : en 1983, la récupération avec le CO₂ permettait une production de 22 000 barils/jour.

Ces deux techniques peuvent être considérées aujourd'hui comme étant opérationnelles au stade industriel.

- l'utilisation de composés chimiques connaît un essor rapide et permet de récupérer 3 000 barils/jour. Enfin, des procédés expérimentaux faisant appel à des réactions chimiques *in situ* sont envisagés.

Le substratum dicte le choix entre l'une ou l'autre de ces techniques, mais, à côté de ces diverses approches considérées maintenant comme classiques, se développe un procédé révolutionnaire faisant appel à des micro-organismes. Certains n'y voient qu'une mode, phénomène inhérent au développement des biotechnologies. D'autres ne rejettent pas cette approche et considèrent que l'on pourrait ainsi traiter des bruts ne pouvant pas être récupérés par ailleurs.

L'introduction de Petrogen à Wall Street

Petrogen Inc. a annoncé officiellement, le 10 novembre 1983, son intention de déposer un dossier d'enregistrement devant la « Securities and Exchange Commission » pour être cotée en bourse.

Malgré l'ampleur des problèmes étudiés et leur importance considérable pour le monde du pétrole, cette annonce aurait probablement été moins spectaculaire sans la présence à la direction scientifique de Petrogen du célèbre Dr A. Chakrabarty. Mondialement connu depuis qu'il a obtenu le premier brevet concernant les entités vivantes sur décision de la Cour Suprême, il enseigne aujourd'hui à l'Université d'Illinois, à Chicago Circle.

L'injection de bactéries dans les puits

Les orientations de Petrogen Inc., anciennement Genetic Systems Inc., peuvent être réparties en deux grands secteurs : d'une part, les problèmes liés à la récupération du pétrole et, d'autre part, la destruction biologique de molécules hautement toxiques comme le 2,4,5 T, l'agent orange ou le PCB. On doit noter cependant que, dans un premier temps, la priorité sera donnée aux problèmes énergétiques, ce qui peut paraître surprenant dans le contexte actuel. En fait, Petrogen Inc. possède dans ce domaine une avance qui permettra à la compagnie, et dans un futur proche, de mettre sur le marché un produit capable d'apporter les premiers revenus et bénéfices. La publication des résultats auprès des communautés scientifiques et financières devrait se traduire par un afflux de capitaux, et une coopération avec des partenaires puissants.

Pour forcer l'extraction et la production, Petrogen Inc. s'oriente donc vers une approche que l'on peut qualifier de non conventionnelle. Des bactéries anaérobies modifiées génétiquement seront injectées dans les puits en même temps qu'un liquide nutritif carbohydaté classique (mélange amidon, déchets organiques, mélasses, eau...). La digestion par les bactéries des molécules entraînera un rejet de CO₂ qui augmentera naturellement la pression *in situ* et accroîtra donc la récupération du pétrole.

Un arrêt lors des injections ne devrait avoir aucune conséquence. N'oublions pas que les bactéries sporulent lors de conditions difficiles qui ne permettent pas leur développement et leur multiplication. Un réapprovisionnement en matière organique permettra de relancer la production.

Cette exploitation biologique d'énergies fossiles a été mise au point par le Dr Alvin C. Johnson, Jr. et développée par l'Hardin-Simmons University (Abilene, Texas). Il est apparu alors que le CO₂ accroissait bien la pression, mais que deux autres phénomènes intervenaient. D'une part, les bactéries rejetaient des cétones et alcools qui réduisaient la viscosité et, d'autre part, lors de leur décomposition, leurs acides cellulaires réagissaient sur les formations basiques de la roche réservoir et accroissaient donc la porosité au milieu.

Environ 150 puits ont été ensemencés en Oklahoma, Kansas, Californie, Illinois, Indiana et Pennsylvanie. Le Dr Johnson observa un accroissement de la production dans bon nombre des cas. Cependant, certains n'évoluèrent pas et il suggéra que la présence des fissures ou une porosité trop importante pourraient expliquer l'échec de cette approche biologique.

Entre 1981 et 1982, une expérimentation test a été conduite au Texas. D'après les chercheurs d'Hardin-Simmons University qui supervisèrent la conduite des opérations, 32 puits taris ou en quasi-inactivité ont été ensemencés. Dix ont retrouvé une production après les injections.

A la suite de ces résultats préliminaires, Petrogen Inc. envisage, grâce à des accords avec des compagnies privées, de poursuivre l'expérience en 1984. Une analyse des résultats, effectuée par des observateurs indépendants, permettra d'envisager l'évolution future de cette approche.

Le problème des résidus de fond de cuve

Selon les pétroliers, l'accumulation de dépôts au fond des cuves de stockages ou des citernes des navires pétroliers présente un handicap aux conséquences multiples. Les longues chaînes hydrocarbonées, les paraffines ou les cires forment par décantation un amalgame que l'on doit récupérer et traiter. Le dégazage en mer a été, dans les années 70, une cause de pollution en Méditerranée et en Atlantique.

Le Département de biologie de l'Université de l'Illinois travaille sur ce problème. Un contrat de recherche et un accord de licence ont d'ailleurs été signés avec Petrogen Inc. pour mettre au point une bactérie aérobie capable de réduire la viscosité des fonds de cuve.

Dès 1984, des tests devraient permettre de confirmer les potentialités des êtres vivants sélectionnés pour la destruction de ces résidus. La transposition de ce système sur le terrain au niveau de l'exploitation peut être aussi envisagée. Plus de 100 000 puits souffrent de la présence de paraffine. Les bactéries injectées dans les gisements en présence d'oxygène (ou d'air) pourraient alors en améliorer la rentabilité.

Le problème du soufre

La teneur en contaminants et, tout particulièrement en soufre, pèse sur le prix des bruts. Le Dr Chakrabarty développe, en laboratoire, une bactérie capable de digérer certains composés soufrés et de les transformer en sulfates solubles dans l'eau.

Petrogen Inc. s'oriente donc vers la mise au point d'une bactérie aérobie (ou anaérobie facultative) capable de digérer et solubiliser *in situ* les molécules soufrées.

On peut remarquer ici que les microbiologistes de l'Atlantic Research Corporation développent actuellement une bactérie capable de solubiliser le soufre du charbon.

Si les prévisions de Petrogen s'avèrent exactes, il faut s'attendre, dans les années à venir, au développement d'une industrie « bio-énergétique » orientée vers le traitement du pétrole.

La prudence doit cependant être de rigueur car on ne doit pas sous-estimer les problèmes qui restent à résoudre. Le traitement biologique s'inscrit dans la même direction que la synthèse de molécules actives par des micro-organismes modifiés.

Le proche avenir dira en tout cas si les 4 millions de dollars drainés en bourse par Petrogen se sont révélés être un placement fructueux... ou pas.

et dont il fallait se débarrasser pouvait avoir une valeur nutritionnelle intéressante pour l'élevage*.

Au-delà de cette expérience malheureuse, le développement industriel des protéines pour l'alimentation animale s'est poursuivi par fermentation sur méthanol ex gaz naturel (procédés I.C.I., I.F.P.-Technip, Hoechst, Shell, Mitsubishi, Amoco-Foods, « Provesteen » de Phillips Petroleum). Les pays les premiers intéressés par cette filière, encore très controversée, sont l'U.R.S.S. et les pays arabes producteurs de pétrole-gaz.

Enfin, des perspectives importantes concernant la récupération assistée du pétrole conduisent également nombre d'entreprises grandes ou petites à s'intéresser aux biotechnologies. Si la fabrication des adjuvants pour les boues de forage constitue déjà depuis longtemps un débouché réel important pour les hydrocolloïdes, ceux qui sont employés jusqu'ici ne sont pas « biotechnologiques ». Les idées originales abondent cependant ici (voir encadré) mais il est très difficile de dire aujourd'hui encore quel avenir raisonnable peut se dessiner pour elles.

Les récents progrès du génie enzymatique et génétique ont maintenant incité la quasi-totalité des entreprises chimiques multinationales à engager des programmes de recherches dans cette voie.

Les recherches portant sur les applications dans le domaine de la chimie se multiplient mais les firmes restent très discrètes sur les sujets traités, surtout lorsqu'il s'agit de molécules à haute valeur ajoutée susceptibles d'entrer rapidement sur le marché. Avec un impact substantiel prévu à l'horizon 2000, la face visible de la stratégie des firmes est tournée vers le long terme :

- création, renforcement d'équipes voire construction d'un centre de recherches interne. Les exemples sont nombreux (tableau 4);
- signature d'importants accords de recherche Université-industrie, tels que Haward Medical School - Monsanto, Washington University-Monsanto, Massachusetts General Hospital - Hoechst, M.I.T. - W.R. Grace (sur des acides aminés), Yale University - Celanese, Yale - Bristol/Corning Glass, chacune de ces trois firmes s'engagent à verser 2,5 millions de dollars pour les 6 ans à venir);
- prises de participations dans des nouvelles sociétés spécialisées en génie génétique telles que : Monsanto dans Biogen et Genex, Allied Chemical dans Calgene et Biologicals, American Cyanamid dans Molecule Genetics, Stauffer Chemical et National Distillers dans Cetus...
- joint ventures sur des innovations en biotechnologie : la création de Genencor par Corning Glass Works et Genentech vise le marché des enzymes immobilisées sur billes de verre (supports, biocatalyseurs et procédés divers),

* Note de la Rédaction

Sans même évoquer, comme on le faisait volontiers à l'époque, l'apaisement bien hypothétique de la faim dans le monde, le calcul montrait que, même avant les chocs pétroliers, l'intérêt économique de cette production dans l'alimentation animale était assez aléatoire.

Le point extrême de cette entreprise malheureuse s'est situé en Sicile où Liquichimica avait installé une importante unité de séparation de paraffines linéaires (qui a fonctionné, mais pour d'autres usages), flanquée d'une gigantesque installation de fermentation. Avant même que les fermenteurs soient construits, l'entreprise avait renoncé à son projet de production de protéines pour annoncer qu'elle allait finalement se lancer dans une autre production « biotechnologique » : celle de l'acide citrique. En effet, à cette époque, on parlait beaucoup du remplacement du tripolyphosphate dans les lessives, lequel, on le sait, agit essentiellement comme chélatant des ions calcium. L'acide citrique pouvait être un candidat sérieux à cette fonction mais il était bien évident que, économiquement, il lui était difficile de prétendre éliminer l'emploi des phosphates à la fois efficaces et bon marché.

Cette vaste entreprise avortée est sans doute un des bons exemples d'engagement d'un investissement coûteux sans aucune réflexion économique sérieuse préalable. Il est vrai qu'à l'époque, l'argent n'était pas cher, surtout lorsqu'il s'agissait des fonds de la Communauté Européenne à investir dans le Mezzogiorno !

- ententes, partages de marché et notamment alliances américano-japonaises entre Monsanto et Mitsubishi Chemical, pour la création d'un centre de recherches en agrochimie avec un budget de 127 millions de francs en 1984, G. D. Searle et Ajinomoto, pour la commercialisation de l'aspartame.

Certaines des plus importantes sociétés d'ingénierie chimique ont pris conscience de leur rôle majeur dans le transfert de technology des centres de recherche-développement vers l'industrie :

- licences exclusives de commercialisation de procédés utilisant la biomasse pour la chimie ou l'énergie (cas de la Stake Technology reprise par Technip);
- accords de collaboration avec des laboratoires de génie génétique, pour procédés biotechnologiques alliant bio-ingénierie et ingénierie génétique (Foster Wheeler Energy et Applied DNA Systems; Fluor et Genentech; Stone and Webster et Biogen).

Alfa Laval, firme suédoise mondialement implantée dans l'ingénierie des procédés, particulièrement pour ses matériels de séparation centrifuge, de transfert de chaleur, de distribution de fluides et ses systèmes de contrôle automatique des procédés, fait preuve d'initiatives :

- prise de participation et entrée au Conseil d'administration de Genentech;
- joint venture avec Cardo, autre firme suédoise spécialisée dans les procédés de microbiologie industrielle. AC Biotechnics, ainsi fondée en octobre 1982, est constituée de deux divisions : ACB engineering, qui développera et commercialisera des procédés biotechnologiques et ACB Specialty Chemicals, qui fabriquera à façon des produits de chimie fine;
- acquisition de Chemap, fabricant suisse de fermenteurs. Une telle complémentarité entre firmes appelées à valoriser ensemble toute l'expérience acquise permet assurément à court terme :
 - a) de fournir ingénierie et matériel lourds où existerait une ressource en biomasse pour l'agro-alimentaire, l'énergie voire la chimie de certains grands intermédiaires,
 - b) de produire à la demande, avec un savoir-faire et des souches précieusement gardés, des molécules chimiques à haute valeur ajoutée.

Très bien informée sur les recherches de pointe dans le monde entier par son réseau technico-commercial en contact avec les laboratoires, cette firme pourrait devenir un acteur industriel redoutable.

Les contextes nationaux

Les pays meneurs.

Les États-Unis réunissent le maximum d'atouts :

- Un niveau scientifique et technologique indéniablement supérieur : Des programmes de R et D portent sur l'utilisation des biotechnologies pour l'obtention de produits chimiques dans les Universités de Californie, d'Illinois, d'Iowa, de Miami, de Virginie, de Yale, au M.I.T.... dans les laboratoires fédéraux (Argonne et Oak Ridge National Laboratories ou Solar Energy Research Institute pour le Département de l'Énergie; Northern Regional Research Laboratories, Madison pour le Département de l'Agriculture, entre autres...), dans les plus grandes firmes chimiques (tableau 5).
- Un dynamisme intellectuel et financier sans pareil : 50 sociétés spécialisées en génie génétique (sur les quelque 150 nouvellement fondées grâce aux capitaux à risque du public, du système bancaire et de certaines firmes chimiques...) se déclarent actives, ou prêtes à le devenir, pour le secteur de la chimie. Une myriade d'organismes, de conseil ou d'études, « multiclients » de préférence, (Battelle, SRI, Technical Insights, Industriel Liaison Bureau, Robert First...) propose des évaluations sur la biomasse ou l'impact du génie génétique avec moult prévisions de marché, reprises par toute une presse spécialisée (*Genetic Engineering News, Biotechnology Bulletin, Biomass Digest...*). Il règne outre-Atlantique

Tableau 5. Principales firmes chimiques étrangères engagées dans les biotechnologies
R : travaux au stade de la recherche
F : installation industrielle en fonctionnement

Firmes	Pays	Chiffre d'affaires 80 en milliards \$	Recherche et travaux sur les souches	Procédés		Applications au secteur chimique	Activité en génie génétique (autres)
				Fermentation	Enzymatique		
EXXON	U.S.A.	108	Oui	R	R	R	(application des enzymes à la chimie fine)
ROYAL DUTCH PETROLEUM	Pays-Bas	79	Oui	R	R	R	
HOECHST	R.F.A.	15	Oui	F.R.	—	—	équipe interne sur application pharmaceutique (accords de rech. avec Tate and Lyle (RI))
BASF	R.F.A.	14	Oui	R	R	R	petite équipe en constitution pour des travaux en agriculture programme de 5 ans à l'Université de Heidelberg
BAYER AG (MILES LAB.)	R.F.A. (USA)	14	Oui	F	—	F	petite équipe interne sur applications pharmaceutiques
DUPONT DE NEMOURS	U.S.A.	14	Oui	R	—	R	très important programme de recherche
I.C.I.	R.U.	13,6	Oui	F	R	R	(POU, agriculture, produits chimiques et pharmaceutiques)
DOW CHEMICAL	U.S.A.	10,6	Oui	R	R	—	programme interne et participation dans Collaborative Genetics sur santé, agrochimie
W.R. GRACE	U.S.A.	6,8	Oui	—	—	—	recherche en cours sur 6 amino-acides Achat en mars 83 de Amicon Corp. (fabricant de membranes et systèmes chromatographiques pour la séparation et purification)
MONSANTO	U.S.A.	6,6	Oui	R	R	R	programme très plurisectoriel participations importantes dans GENEX et BIOGEN
AKZO (ORGANO)	Pays-Bas	5,8	Oui	F	—	R	
ALLIED CHEMICAL CORP.	U.S.A.	5,5	Oui	—	—	—	détient 20 % de CALGENE et 10 % de BIOLOGICALS (plantes)
AMERICAN CYANAMID	U.S.A.	3,7	Oui	R	—	R	détient 20 % de MOLECULAR GENETICS pour agriculture, médecine, chimie spécialisée
MITSUBISHI CHEMICAL	Japon	2,80	Oui	—	F.R.	R	programme actif création d'un Institut des Sciences de la Vie cellules et enzymes immobilisées pour éthanol et acétone
SUMITOMO CHEMICAL	Japon	(2,1)	Oui	—	—	—	recherches internes
ASAHI CHEMICAL	Japon	2,2	Oui	F.R.	R	R	id (acides organiques)
ROHM AND HAAS CO.	U.S.A.	1,9	Oui	F.R.	—	—	participation dans Advanced Genetic Sciences (U.S.A.)
TORAY INDUSTRIES	Japon	1,9	Oui	F.R.	—	—	financement de recherches chez GENENTECH
NATIONAL DISTILLERS et CHEMICAL	U.S.A.	1,7	Oui	R.F.	—	—	détient 10 % de CETUS
STAUFFER CHEMICAL	U.S.A.	1,7	Oui	F	—	—	id et contrats
MITSUI/TOATSU CHEMICAL	Japon	1,6	Oui	—	—	—	accord avec GENEX
CORNING GLASS WORKS	U.S.A.	1,5	Oui	—	F	R	joint venture avec GENENTECH
DAINIPPON INK AND CHEMICAL	Japon	1,1		F			recherches internes (22 personnes)
LUBRIZOL	U.S.A.	0,0	Oui				contrats à l'extérieur 20 % du capital de GENENTECH

une ambiance de kermesse qui aurait même fait dire à certains : « *Tout ce que la chimie fait, le génie génétique le fera* ».

- La plus massive et la plus diversifiée des ressources en biomasse, qui avait justifié le vaste programme de R et D entrepris sous l'égide du Département de l'énergie au temps du gouvernement Carter. Actuellement, selon les dires d'un responsable du Département de l'énergie organisateur du cinquième Symposium annuel sur les combustibles et produits chimiques obtenus par biotechnologie (Gatlinburg, Tennessee, mai 1983) « l'industrie de la biomasse est limitée, dispersée et désagrégée », ajoutant « l'implication du Gouvernement sur le sujet pourrait être décrite de la même manière » (8 ou 9 organismes fédéraux se partageaient le financement des programmes de R et D sur la biomasse).

Au Canada, le Gouvernement fédéral, auteur du « Plan de Développement-Biotechnologies » catalyse et coordonne des activités de R et D dans tous les secteurs. La priorité nationale « tirer profit des ressources naturelles » justifie les thèmes suivants :

- fixation de l'azote;
- utilisation de la cellulose et des déchets;
- biolixiviation des minerais et récupération des métaux lourds (bio-accumulation).

Ici les industries des pâtes et papiers ont déjà développé de petites coproductions chimiques ou biotechnologiques (vanilline, lignosulfonates, éthanol...).

C'est au Japon que l'on trouve le contexte le plus favorable. La plupart des firmes chimiques japonaises partagent avec leurs homologues pharmaceutiques ou alimentaires l'expérience des fermentations.

Par un travail considérable de sélection de souches, elles se sont constituées les meilleures banques de micro-organismes au monde et ont systématiquement couvert le secteur des bioconversions de brevets (60 % du total déposé ces dernières années notamment sur les acides organiques et aminés, leur grande spécialité).

Dotées en grande majorité d'Instituts de recherches en biotechnologies intégrés, beaucoup travaillent sur des projets touchant à la chimie (tableau 6).

Le Gouvernement japonais joue également un rôle d'orientation et de stimulation de tout premier plan.

Son engagement s'explique par deux raisons liées aux options japonaises fondamentales :

1. A moyen terme, les techniques biologiques devraient jouer un rôle stratégique auquel le Gouvernement japonais est très sensible (production de nourriture et d'énergie).
2. Les recherches biologiques modernes devraient permettre au Japon de valoriser son savoir-faire industriel bien connu dans les domaines des fermentations (biotechnologies) et de l'électronique (génie biomédical).

L'interface biotechnologie-chimie figure très nettement depuis 1981 parmi les programmes de recherche prioritaires financés par l'Agence des Sciences et Techniques (A.S.T.) relevant du Premier ministre, le Ministère de l'Industrie et du Commerce (M.I.T.I.) et le Ministère de l'Éducation :

Agence des Sciences et Techniques (A.S.T.) avec l'Institut de Recherche Physique et Chimique (Riken) dont le budget biotechnologies pour 1977-1986 serait de 361 millions de yens. Le sujet « Synthèse organique par voie microbienne » porte sur deux volets :

1. Utilisation des hydrates de carbone (notamment conversion en maltose et cyclodextrines).
2. Réaction d'ouverture de cycle et conversion des composés aromatiques.

Ministère de l'Industrie et du Commerce (M.I.T.I.) parmi les 3 grands projets ouverts en 1981, destinés à la promotion des industries du futur, le programme biotechnologies (26 milliards de yens pour 1981-1990) comprend trois thèmes :

1. Les bioréacteurs (385 millions de yens en 1982) : substitution

de certaines réactions chimiques par des bioconversions; économies d'énergie et lutte contre la pollution; lui sont associées les compagnies : Mitsubishi Chemical, Kao Soap, Daicel Chemical, Mitsubishi Gas Chemical, Mitsui Petrochemical, Denki Kagakent.

2. Les cultures de cellules animales (334 millions de yens en 1982).
3. Les recombinaisons génétiques (324 millions de yens de 1982), les recherches sur la biomasse avec pour orientation principale la production d'énergie (cellulolyse, éthanol en continu) sont gérées par l'Association pour la Recherche de Substituts du Pétrole (Rapad) avec un budget de 9,4 milliards de yens sur 7 ans.

Ministère de l'Éducation, des Sciences et de la Culture :

- financement de projets pluridisciplinaires aux universités de Kyoto (S. Fukui), Osaka (K. Hayashi) et à l'Institut de Technologie de Tokyo (S. Suzuki);
- financement de recherches spécifiques, dotées de 200 millions de yens annuellement sur 3 ans, parmi lesquelles la chimie biomimétique (biolonique) pour la synthèse chimique d'enzymes artificielles (dont l'émergence est envisagée à l'horizon 1995) et l'application de la synthèse chimique et de la biosynthèse de l'ADN aux expériences de recombinaisons génétiques.

Deux Ministères « spécialisés » (agriculture et santé) ont des budgets et une action plus spécifiques à leur domaine. Néanmoins les programmes de « conversion de la biomasse » (1981-1990, avec 316 millions de yens en 1982) et de « développement de nouvelles ressources animales et végétales » (1982-1986, 226 millions de yens en 1982) du Ministère de l'agriculture pourraient avoir quelques répercussions en chimie.

L'action concertée des Pouvoirs publics japonais apparaît exemplaire par la qualité, la répartition et la programmation des sujets. Les études effectuées pour le compte du M.I.T.I. (impact de la biotechnologie sur les produits industriels, par Mitsui Knowledge 1981, études Nikkei Biotech 1981-1982) se distinguent de leurs homologues américaines en ce qu'elles attribuent aux dérivés industriels une part de marché à l'horizon 2000 supérieure à celle des produits pharmaceutiques ou agro-alimentaires.

Extrait de l'étude Nikkei (Biotech., mars 82)
Echéancier d'apparition sur le marché de produits ou de technologies

Alimentation, énergie et chimie	fourchette années d'émergence
Acide aminé par ADN recombinant	84-88
Fermentation continue en éthanol.	84-89
Fermentation industrielle de la biomasse ..	85-90
Bioréacteur à régénération d'ATP	86-90
Développement de levures utilisant la cellulose	86-90
Epoxydation industrielle de l'éthylène dans un bioréacteur	86-90
Technologie industrielle de production d'acide gras ex-cellulose	89-92
Technologie industrielle de synthèse chimique par des enzymes artificielles.	89-93
*	
Pile microbienne.	90-94
Technologie industrielle de craquage d'huiles lourdes par des bactéries	91-95

L'Europe.
La République Fédérale Allemande détient tous les éléments pour réussir une parfaite connexion entre biotechnologies et chimie :
● une industrie chimique aux premiers rangs mondiaux (Hoechst, BASF, Bayer) spécialisée dans la pharmacie et la chimie fine,

Tableau 6. Firmes biotechnologiques japonaises engagées dans le domaine de la chimie

Firmes	Projet			Système de recherche en biotechnologie	
	Pro.luit	Technologies	Emergence	Institut de recherche	Effectif
AJINOMOTO	amino-acides	ADN recombinant - Fusion cellulaire		chercheurs au M.I.T., Stanford, aux Universités de Tokyo et Kyoto intégré	
AMANO PHARM.	enzymes thermostables	génie génétique	3-4 ans		10
ASAHI CHEMICAL	acides organiques	enzymes immobilisées	10 ans		
DAICEL CHEMICAL	substances actives	enzymes immobilisées, biomasse bactérienne	5-7 ans	intégré	15
DENKI KAGAKU	amino-acides	enzymes immobilisées	3-4 ans	intégré	25
DAINIPPON INC.	enzyme-additif alimentaire	bioréacteur	2 ans	R et D	22
GODO SHUSEI	enzymes-éthanol	biomasse-fusion cellulaire	4-5 ans	intégré	28
HAYASHIBAKA	enzymes édulcorants	génie génétique enzymes immobilisées	1-2 ans 2-3 ans	Fujisaki Res. Inst.	50
HITACHI	enzymes...	génie génétique, enzymes immobilisées, biomasse bactér.		intégré	30
HOYA GLASS	support d'immobilisation	enzymes immobilisées	3-5 ans		
IDEMITSU KOSAN	éthanol	fusion cellulaire	10 ans	intégré	
JAPAN TOBACCO AND SALT	biocapteur - parfum	enzymes immobilisés	3-4 ans	Central Res. Inst.	
J.G.C.	nouveau carburant		2-5 ans		
KANEGAFUCHI				Biochem. Res. Inst.	15
KAO SOAP	dérivés d'huiles et graisses nouvelles souches végétales	fusion cellulaire, culture de cellules végétales enzymes immobilisées, biomasse	5-10 ans 10 ans	R et D	12
KYOWA HAKKO	amino-acide - éthanol	génie génétique - enzymes immobilisées	4-5 ans	Tokyo Res. Inst. Technology Res. Inst.	100
LION	enzyme pour détergents	génie génétique bioréacteurs	5 ans	R et D	20
MEITO	cyclodextrines	fermentation		R et D	20
MITSUBISHI CHEM. MITSUBISHI GAS	ATP, etc	génie génétique		Biochem. Res. Ins. Technology Inst.	200
MITSUBISHI PETROCHEMICAL	substances actives	génie génétique	4-5 ans	Central Res. Inst.	90
MITSUI PETROCHEMICAL	acides organiques	fermentation. fusion cellul.	5-7 ans	intégré	50
MIYOSHI OIL AND FAT	acide gras	enzymes immobilisées	5-8 ans	R et D	2
NAGASE	substances physiol. actives	fermentation	1-2 ans	R et D	2
NIPPON KAGAKU				Takasaki Res. Inst.	20
NIPPON PAINT	peintures	fusion cellulaire	5 ans	Technology Center	8
NIPPON SODA	substances actives	génie génétique - fusion cellulaire	5-6 ans	Biology Res. Inst.	
SANRAKU OCEAN	amino-acides	génie génétiques	2-4 ans	Central Res. Inst.	25
SHIONOGI PHARM.	agrochimie	fermentation	5 ans	Institut intégré	60
SHOWA DENKO	amino-acides	génie génétique			
TANAKE PHARM.	amino-acides	bactéries immobilisées		Inst. Rech. Bioch.	
TORAY	amino-acides, etc	génie génétique - culture cellulaire	10 ans	Inst. Rech. Fondam.	20

expérimentée dans les fermentations, y compris les enzymes (Boehringer, Merck, Biochimica Werke, Rohm) qui a joué dès 1974 par le Rapport de la Dechema, le rôle d'incitateur des Pouvoirs publics;

- un programme de financement public des biotechnologies sous l'égide du Ministère Fédéral de la Recherche et de la Technologie (BMFT) partagé entre le soutien aux recherches industrielles (antibiotiques, stéroïdes, enzymes, protéines, biopesticides) et le développement d'une recherche publique pluridisciplinaire. L'Institut de Braunschweig de la Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF) disposait d'un budget de 27,6 millions de DM en 1981. Sont également actifs les centres de recherche nucléaire de Jülich et Karlsruhe, l'Institut Max Planck et les Universités de Berlin et de Munich, lesquelles développent avec l'Institut de Braunschweig des bioréacteurs à cellules immobilisées par la synthèse de composés optiquement actifs (acides aminés notamment).

La Grande-Bretagne possède la capacité de fermentation la plus élevée de la C.E.E. (antibiotiques, enzymes, acides organiques, protéines, éthanol) avec une forte implantation d'industriels américains.

Deux sociétés industrielles se sont illustrées par leurs innovations :

- Tate and Lyle en sucrochimie;
- I.C.I. qui, avec l'aide du Ministère de l'industrie, conduira au stade industriel une production de matière plastique, le polyhydroxybutyrate (P.H.B.) par fermentation du glucose.

La France ne semble pas aussi bien pourvue que ses partenaires R.F.A. et Grande-Bretagne.

Certes la recherche en chimie se porte aux devants des biotechnologies (A.T.P. chimie fine du C.N.R.S., travaux des Écoles de chimie comme ce Laboratoire de chimie de Paris cultivant des micro-algues à hydrocarbures et réciproquement les Centres de transfert en biotechnologie multiplient les sujets chimiques (Institut Pasteur, avec un Laboratoire de synthèse peptidique, l'INSA de Toulouse avec la fermentation du butane 2,3 diol ou le Laboratoire de technologie enzymatique de l'U.T.C. avec les réactions enzymatiques en phase organique ou les systèmes à régénération de cofacteurs).

Mais il manque en aval une industrie des enzymes (l'importance de ce pôle a été soulignée par le programme mobilisateur) et une action plus volontaire en faveur des technologies des membranes et de l'instrumentation en général, pour ne pas recourir systématiquement aux fabricants étrangers. A cet égard, la récente diversification vers la séparation-purification pour les biotechnologies que veut accomplir la S.F.E.C., filiale du C.E.A., spécialisée dans les membranes minérales, revêt une importance stratégique.

Avec deux sociétés nationales concurrentes dans le domaine des polysaccharides microbiens, des rééquilibrages seraient souhaitables. Le potentiel de Rhône-Poulenc, pour produire économiquement certains acides organiques par fermentation, a été signalé précédemment. La valorisation des sous-produits ou surplus agricoles constitue également une priorité nationale et les débouchés chimiques doivent être encouragés.

Les Pays-Bas ont concentré des moyens puissants sur les recherches d'applications de biotechnologie à la chimie. Trois « joint ventures » ont été réalisés entre Royal Dutch Petroleum, en tant que firme chimique, et Ghist Brokades, le producteur d'enzymes :

- deux sur la production de produits chimiques à haute valeur ajoutée;
- une sur l'utilisation chimique de la cellulose.

Le Danemark avec Novo (n° 1 mondial des enzymes) et DDS (n° 1 de la technologie des membranes d'ultrafiltration), **la Suède** avec Pharmacia (n° 1 de la chromatographie) et Alfa Laval (n° 1 de la centrifugation) et **la Finlande** avec Finnish Sugar Co., Ltd (sucrochimie, sorbitol, xylitol, projet de production d'enzymes destinés à l'exportation) sont également à suivre de près.

L'Espagne aurait mis en place un programme spécial de recherche

sur 4 ans orienté vers le génie génétique en vue de la bioproduction de médicaments et de produits de chimie fine.

Les pays-tiers.

Les pays de l'Est concentrent leurs efforts en matière de biotechnologies sur les secteurs de la santé et de l'agriculture (lutte biologique, protéines d'organismes unicellulaire (P.O.U.) pour l'alimentation animale).

Seul pays au monde à produire industriellement des levures à partir d'hydrolysats de bois, l'U.R.S.S. considère également avec intérêt les substrats d'origine pétrochimique.

La construction à Tomsk d'une unité de 100 000 t/an de P.O.U. à partir de méthanol aurait été décidée en 1982.

En génétique (voir la note d'information à paraître « Le génie génétique dans les pays de l'Est ») comme en technologie enzymatique (avec notamment le groupe de Berezin à l'Université Lomonosov de Moscou et le groupe d'Akhrem en R.D.A.) les pays de l'Est comblent rapidement leur retard scientifique par rapport aux pays meneurs.

En Chine, la grande expérience des fermentations traditionnelles a permis de mener à l'échelle pilote, parfois industrielle, la plupart des applications des enzymes et cellules immobilisées, récemment mises en œuvre au Japon (production de mononucléotides, de 6-APA, d'acide malique...).

Peu après la synthèse totale, en 1981, de l'ARN de transfert de la méthionine par une équipe de l'Université d'Osaka, l'Institut de Biochimie de Shanghai, combinant des techniques chimiques et enzymatiques réussissait également la synthèse d'un ARN de transfert (celui de l'alanine) et confirmait son très bon niveau scientifique.

En ce qui concerne l'utilisation des biomasses, les unités rustiques de méthanisation seraient assez répandues en zone rurale. La valorisation de ce colossal « gisement » chinois en produits chimiques n'est, jusqu'à ce jour pas mentionnée.

L'Afrique du Sud, (programme SASOL d'indépendance dans le domaine des combustibles liquides et production industrielles d'acétone-butanol-éthanol depuis 1936), **Israël** et **l'Australie** (projets glycérol-carotène par biotechnologie solaire), la **Nouvelle-Zélande** (procédé d'hydrolyse de la biomasse) manifestent des compétences et des intentions relativement spécifiques dans le domaine.

Les pays demandeurs.

La demande des pays moins avancés porte en priorité sur leur développement énergétique et alimentaire; aussi les projets de valorisation de leurs ressources en biomasse sont-ils orientés vers ces deux secteurs.

Cependant la mise en valeur des sous-produits d'une extraction peut déboucher sur des produits chimiques.

Ainsi au Mexique, les travaux du Centre de Recherche Scientifique du Yucatan pour venir en aide à l'industrie du Hennequen, productrice du sisal, seule ressource de la région ont conduit à proposer la production industrielle de pectinases (enzymes actuellement importées par l'industrie mexicaine des jus de fruits et du textile) à partir des pulpes (déchet qui représente 95 % du poids de la plante).

En Malaisie, le Palm Oil Research Institute étudie la coproduction de vitamine E dans l'extraction de l'huile de palme, ressource nationale.

De telles initiatives, appelées à se multiplier, pourront entraîner des modifications dans certains circuits commerciaux de la chimie fine.

Les pays d'Amérique latine, et d'Asie du Sud sont le théâtre d'actives campagnes de prospection de la part des ingénieries occidentales notamment japonaises (JCC Corp., UBE Industries) pour identifier des besoins locaux auxquels la chimie de la biomasse peut répondre et proposer des unités « clés en main » mettant en œuvre

des biotechnologies. Le Brésil, avec la filière biomasse-éthanol-éthylène (partie chimique du programme Proalcool) semble le premier à s'engager, non sans difficultés financières, dans la chimie lourde. C'est jusqu'à présent le groupe Rhône-Poulenc qui a réalisé l'ingénierie de la production d'éthylène.

Une effervescence mondiale

Pluridisciplinaire et multisectorielle, l'interface biotechnologies-chimie revêt un caractère stratégique pour les firmes bio-industrielles ou chimiques et aussi pour les pays, dans leur développement ou leur restructuration industrielle. En outre, son intérêt militaire *, pour certains pays, a été mentionné dans cette note et ne doit pas être ignoré.

Dans les firmes bio-industrielles, le recours à la chimie en tant que discipline et technologie s'intensifie dans la production, le contrôle-qualité, etc.

Dans les firmes chimiques, l'enjeu des voies biologiques est avant tout d'obtenir certaines molécules organiques de la chimie industrielle avec une meilleure spécificité, un meilleur rendement et donc de réduire les coûts de production, en particulier pour les molécules à haute valeur ajoutée. La réduction de la pollution et l'accès à des matières premières renouvelables figurent également parmi les objectifs de l'industrie chimique qui la portent à la rencontre des biotechnologies.

Faible aujourd'hui par rapport aux secteurs pharmaceutique ou agro-alimentaire, l'impact des biotechnologies dans la production chimique devrait se confirmer à partir de 1990, avec le développement de conversions enzymatiques et de fermentations successivement en chimie fine, dans les spécialités chimiques et enfin dans les grands intermédiaires.

Les surcapacités existantes en pétrochimie, le redéploiement du charbon comme matière première pour la chimie et les rendements trop faibles de certaines fermentations ou extractions-purifications sont autant de raisons pour que les biotechnologies n'interviennent pas avant longtemps en chimie lourde.

Toutefois, des situations locales de « sous-développement » pétrochimique ou de dépendance énergétique pourront accélérer le passage à des matières renouvelables et des filières chimiques qui incorporeront des étapes biotechnologiques. Ces dernières deviendront plus compétitives par les progrès constants du génie enzymatique et aussi du génie chimique. Les recherches actuelles en biotechnologie laissent augurer des innovations majeures : biopolymères et biomatériaux (biosynthèse de polysaccharides, protéines, acides nucléiques, polyisoprènes...), chimie biomimétique et « biosolaire » (grâce aux biocatalyseurs photosynthétiques), fertilisation biologique (grâce aux biofixateurs d'azote). Ces nouveaux produits ou nouveaux concepts occasionneront à terme de grands bouleversements dans l'industrie chimique.

Dans les pays industrialisés comme dans les pays « moins avancés » l'essor des biotechnologies est considéré comme un vecteur fondamental de croissance économique. Les programmes gouvernementaux (et même les rapports d'instances internationales (CEE, OCDE, UNESCO)) font œuvre de sensibilisation et de motivation des établissements publics et des secteurs industriels concernés dans leur contexte national. Les résolutions prises en matière de formation des bio-ingénieurs, de réglementation des biocatalyseurs et de financement des initiatives bio-industrielles touchent marginalement les applications en chimie.

Pour apprécier les chances d'un pays quant au développement optimal de l'interface biotechnologies-chimie, trois critères nous sont apparus déterminants.

* Des systèmes de production, de mise en œuvre et surtout de détoxification d'agents chimiques ou biologiques sont à la portée d'une nation disposant de laboratoires avancés de fermentation et de technologie enzymatique.

L'action conjuguée d'une industrie des enzymes et de l'industrie chimique ou pétrochimique constitue un atout décisif à court terme. Ainsi, au Japon et aux Pays-Bas, la coopération État-industrie a suscité la rencontre très fertile entre chimistes et producteurs d'enzymes. Les États-Unis, la Grande-Bretagne et la R.F.A. doivent également leur supériorité à l'expérience des enzymes qu'ont leurs industries chimiques.

La qualité de la technologie d'instrumentation ou des équipements et le dynamisme des compagnies d'ingénierie feront indéniablement jouer à certains pays, comme la Suède, un rôle important sur la scène internationale, derrière les États-Unis et le Japon qui confirment ainsi leur hégémonie mondiale.

La disponibilité en biomasse départage les États-Unis, extrêmement favorisés, du Japon, contraint de s'approvisionner sur le marché mondial. Toutefois la valorisation de la biomasse s'avère un très bon débouché pour les transferts de technologies vers les pays « moins avancés » qui sont très demandeurs, et ce créneau semble motiver davantage le Japon, et ses firmes d'ingénierie que les États-Unis. Entre ces deux « extrêmes », nombreux sont les pays, européens notamment, où la disponibilité en biomasse est suffisante (déchets, excédents) pour envisager des rapprochements entre industries chimiques et industries de la biomasse (sucrierie, amidonnerie-glucoserie, papeterie...) qui faciliteraient aux unes l'accès aux matières premières renouvelables et aux autres la commercialisation des sous-produits en chimie.

La France enfin, soumise à la même analyse, ne nous est pas apparue aussi bien pourvue que les pays meneurs, situation regrettable lorsque l'on cultive l'héritage de Pasteur, Lavoisier et bien d'autres.

Si l'industrie chimique nationale a l'expérience des fermentations, en particulier Rhône-Poulenc, elle disperse ses moyens (sur les polysacchariodes microbiens par exemple) au détriment d'autres bioproductions. En l'absence d'une industrie nationale des enzymes, il lui incombe de développer en relation avec nos excellents laboratoires de génie enzymatique, des productions d'enzymes industrielles et des technologies de mise en œuvre (supports d'immobilisation, bioréacteurs, etc).

Certains industriels des équipements pour les fermentations (Biolafitte, Nordon...), quelques compagnies d'ingénierie (Technip, Speichim ou de prestation en génie génétique (Transgène) placent la technologie française sur le devant de la scène mondiale. L'accroissement de leurs performances à l'exportation avec l'ouverture de ce nouveau créneau dans les pays demandeurs constitue un enjeu raisonnable. Pour véritablement maîtriser le secteur des équipements pour les biotechnologies, il faudra impérativement renforcer notre compétence industrielle dans le domaine des membranes et des technologies pour l'extraction-purification.

Certes les industries qui accèdent à une ressource en biomasse (produits ou déchets) se concentrent désormais sur la covalorisation chimique ou biotechnologique des fractions jusque-là délaissées (huiles essentielles de résineux ou lactosérum par exemple). Elles pourraient également s'intéresser aux éventuelles surproductions de l'agriculture (amidon, saccharose notamment), si toutefois leur coût devenait compétitif au niveau du marché mondial (difficulté à régler par la Communauté Européenne dans la politique agricole commune).

Ce sont là quelques conditions nécessaires pour rendre fructueuses en France, les synergies possibles entre biotechnologies et chimie.

La chimie sous rayonnement et ses applications

Jacques Foos¹

La chimie sous rayonnement a pour objet l'étude des effets chimiques produits par l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière. Ce domaine de la chimie a pris une grande importance, dans un premier temps avec les applications des sciences nucléaires dans le domaine énergétique et, depuis quelques années, dans d'autres domaines, nombreux et variés, avec la mise au point des techniques de polymérisation et de greffage par les rayonnements. Notre propos, dans cet article, est tout d'abord, de rappeler l'action du rayonnement sur le milieu aqueux ou organique, puis de décrire les applications liées à ces interactions. Compte tenu de l'importance grandissante que revêtent ces

applications, il n'est pas possible d'en dresser une liste exhaustive et nous nous limiterons à présenter quelques exemples caractéristiques dans chaque domaine concerné.

De même, nous ne traiterons pas ici de la mise à profit des effets biologiques du rayonnement dans le domaine médical ou agro-alimentaire, par exemple (stérilisation du matériel chirurgical, effets thérapeutiques, aides au diagnostic *in vivo* et *in vitro*, conservation des denrées alimentaires, etc.). Il convient de rappeler, toutefois, que ces applications, comme les autres, sont en pleine expansion et devraient connaître, dans les années à venir, un essor considérable.

I. Effets du rayonnement sur l'eau et les solutions aqueuses, et leurs applications

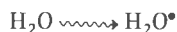
I.1. Radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses

Il est bien connu que l'interaction entre une particule chargée, ou un rayonnement électromagnétique X ou gamma, et un électron moléculaire peut :

- soit provoquer l'arrachement de cet électron :



- soit être trop faible pour ioniser, mais suffisante pour exciter la molécule :



L'ionisation conduit, en 10^{-14} seconde environ, à la formation du radical OH^\bullet

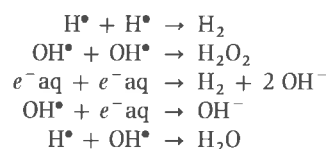


l'excitation conduisant, elle, à une séparation radicalaire en H^\bullet et OH^\bullet .

Quant aux électrons, ils perdent leur énergie par ionisation et excitation, se thermalisent et se solvatent en s'entourant de molécules d'eau polaires pour donner l'électron aqueux que l'on symbolise par $e^- \text{aq}$.

Il faut toutefois savoir que ces espèces ne sont pas distribuées de manière homogène dans la solution. Elles sont en effet accumulées dans de petites zones appelées « grappes » et situées à la fin des

trajectoires des électrons secondaires. Cela favorise les réactions de recombinaison suivantes :



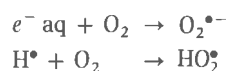
Au fur et à mesure de la diffusion en dehors des grappes, la probabilité de donner ces réactions diminue.

10^{-9} seconde après le passage du rayonnement, les produits de la radiolyse sont : OH^\bullet , $e^- \text{aq}$, H^\bullet , H_2O_2 et H_2 .

Pour des temps supérieurs à 10^{-8} seconde, les entités radicalaires et moléculaires réagissent de façon homogène dans l'ensemble de la solution irradiée, soit entre elles, soit avec les solutés présents. Ainsi, dans une solution aqueuse, l'effet du rayonnement peut être :

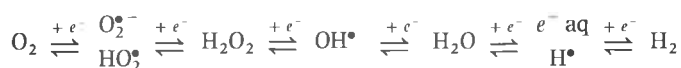
- soit direct : le rayonnement agit sur le soluté (effet direct),
- soit indirect : l'action du rayonnement est exclusivement due à l'action des produits primaires de la radiolyse de l'eau sur le soluté (effet indirect).

Ainsi l'oxygène provenant, par exemple, de l'air dissous, les électrons solvatés et les atomes H^\bullet réagissent pour donner, suivant le pH, les ions superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou l'acide HO_2^\bullet ($\text{pK}_A \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-} : 4,75$)



¹ Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, Chaire « Rayonnements, isotopes et applications ».

La radiolyse de l'eau permet donc d'obtenir tous les intermédiaires d'oxydo-réduction entre O₂ et H₂ :



Une étape sur deux conduit à un composé radicalaire. Le rendement radiolytique de chacune de ces espèces est bien connu. On l'exprime par la grandeur G :

$$G = \frac{\text{nombre d'entités produites}}{100 \text{ eV absorbés}}$$

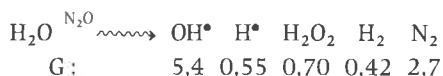
En fonction de la concentration en mol.l⁻¹ et de la dose absorbée, en gray*, G devient :

$$G = \frac{\text{concentration de X en mol.l}^{-1}}{\text{dose absorbée en gray}} \times 9,65 \times 10^6$$

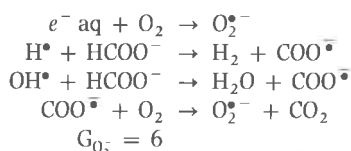
Il est possible de sélectionner l'espèce radicalaire que l'on désire faire réagir. Ainsi, pour avoir surtout le radical OH[•], on fait barboter dans la solution le gaz N₂O qui transforme e⁻aq en OH[•] :



d'où :



Si, au lieu de N₂O, on irradie une solution contenant du formiate en présence d'air, on aura alors quantitativement l'ion superoxyde par le schéma suivant :



I.2. Applications

Les applications directes essentielles de la radiolyse des solutions aqueuses concernent le traitement par rayonnement des eaux et des boues; leur importance est considérable. En effet, la consommation d'eau pure augmente régulièrement avec la population et le développement industriel. Dans les pays industrialisés, la consommation moyenne est de 7 000 litres par jour et par habitant (6 500 litres étant utilisés pour l'agriculture et l'industrie; la consommation domestique étant de l'ordre de 300 litres par jour et par habitant; jusqu'à 700 litres dans des villes telles que Los Angeles). Dans les nations en voie de développement, en revanche, la consommation totale d'eau ne dépasse pas 50 litres par jour et par habitant. Le traitement de l'eau apparaît donc comme un besoin vital, surtout dans ces derniers pays dont les besoins vont augmenter.

Les techniques conventionnelles de traitement sont insuffisantes. Les méthodes chimiques, pour chaque tonne d'eau traitée, introduisent plusieurs kilogrammes d'effluents, qui augmentent la pollution globale. Les méthodes biologiques sont lentes et nécessitent des surfaces considérables; elles sont, de plus, sensibles à la pollution chimique, ce qui limite leur efficacité. Aucune de ces méthodes n'élimine les graines et germes pathogènes protégés par les gangues de boue ou les formes enkystées. Le risque d'épidémies ou d'épizooties demeure en cas de recyclage de l'eau et de matières

* La dose absorbée (énergie cédée par unité de masse) est une grandeur qui rend compte généralement des interactions des rayonnements avec la matière. Elle s'exprime en gray (symbole Gy, 1 joule par kilogramme). Dans la pratique, on utilise aussi le rad (symbole rd, 0,01 Gy).

organiques fertilisantes. Les méthodes thermiques, enfin, donnent lieu à des consommations d'énergie qui ne sont plus admissibles et créent, de plus, étant implantées à proximité des centres urbains, une pollution thermique qui est une menace pour l'équilibre écologique.

L'utilisation des rayonnements ionisants comme mode de traitement permet d'éviter tous ces inconvénients.

I.2.1. Traitement biologique

Pour être efficace, le traitement doit porter ses effets sur la faune parasite, bactérienne et virale des boues et des eaux usées, ainsi que sur la capacité de germination des différents types de graines. Le traitement dépend bien évidemment des doses employées. C'est ainsi que :

- pour des doses inférieures au kilogray (kGy) : on obtient une réduction de 90 % des populations bactériennes (type E. Coli ou streptocoques fécaux) dans l'eau, ce qui correspond à une hygiénisation déjà satisfaisante. La destruction totale des mollusques vecteurs de Schistosomes, et des Furcocercaires de cette espèce est obtenue. Or, les formes infestantes pour l'homme de ce parasite se trouvent en abondance dans les eaux polluées et sont responsables de bilharzioses.
- pour des doses de 2 à 5 kGy : la capacité de développement des œufs d'Ascaris (parasite pathogène), présents en abondance dans les boues, est totalement inhibée. On obtient également, pour des doses de 5 kGy, la destruction totale des protozoaires mobiles (pathogènes) et des formes kystiques de la faune des boues. De même, le polio-virus est inhibé à 90 % (dose de 4 kGy, *in vitro*), mais il faut une dose de 20 kGy pour diminuer son titre infectieux d'un facteur 10⁵ *in vitro*.

Enfin, une inhibition totale du pouvoir de germination des graines imbibées (conditions des graines parasites dans les boues) est obtenue pour une dose de 5 kGy. Cette dose suffit à éliminer tout risque de développement des plantes parasites, ce qui est indispensable dans l'hypothèse d'une utilisation à des fins agricoles de ces boues et eaux d'épuration.

Il est à noter que les graines sèches résistent mieux à l'irradiation que les graines imbibées (il faut, d'une façon générale, une dose cinq fois plus importante pour obtenir le même résultat avec des graines sèches). Ceci s'explique par l'action de l'effet indirect, évoqué au paragraphe 1.1.

Pour les mêmes raisons, le traitement des boues sèches semble plus attrayant (en particulier dans les pays chauds) car les volumes à traiter sont plus faibles; il est toutefois difficilement concevable, parce que les doses employées alors sont beaucoup plus élevées, l'effet direct étant le seul possible.

I.2.2. Traitement physico-chimique

Ce traitement a pour but, dans le cas de l'eau essentiellement, d'agir sur les différents constituants organiques et minéraux présents dans l'eau. Le tableau suivant donne les résultats des seuils de goût en fonction de la dose (1). Pour comprendre ce tableau, il faut savoir que les plus mauvais seuils enregistrés dans les eaux brutes en France sont de 80 (150 à 200 aux USA). Une valeur de 1 à 2 correspond à un bon seuil de goût, une valeur de 5

	Seuils de goût		Extraits d'algues
	Eau d'Ivry	Eau d'Orly	
Témoins	40	15	20 000
0,05 kGy	35	10	15 000
0,1 kGy	20	6	10 000
0,5 kGy	2	2	1 000
1 kGy	1	1	200
5 kGy	0	1	20

à un seuil ressenti par le consommateur. Pour une valeur de 10, l'eau est rejetée par ce dernier.

Ainsi, un traitement de 0,5 kGy seulement est très efficace et élimine très largement les mauvais goûts provoqués par les métabolites d'algues. Sur un autre plan, l'irradiation permet la transformation du mercure organique présent dans l'eau en mercure minéral beaucoup moins toxique. Une dose de 5 kGy provoque un début de minéralisation, qui devient totale sous 20 kGy. De même, un traitement sous 2 kGy permet une importante minéralisation de l'azote organique dans le cas d'une

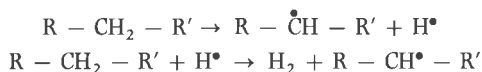
utilisation des eaux traitées à des fins agricoles.

Ainsi, le traitement des eaux usées ou des boues par le rayonnement permet, d'une part de résoudre le grave problème posé par la nécessité d'obtenir une eau pure malgré une pollution industrielle en augmentation constante, d'autre part de réutiliser en agriculture des boues jusque là inutilisables.

Des usines de traitement des eaux par cette méthode s'implantent dans le monde entier (Munich, Boston, New Mexico, par exemple). Elles ont, en général, une capacité de traitement de 20 tonnes d'eau ou de boues par heure, sous 3 à 4 kGy.

II. Effets du rayonnement sur les milieux organiques et leurs applications

Le processus d'interaction au départ est le même que dans les milieux aqueux. Le rayonnement interagit avec un électron de la molécule, éjecte cet électron en lui conférant une énergie cinétique élevée. Cet électron primaire réagit à son tour avec d'autres molécules, les excitant ou les ionisant; les électrons secondaires ainsi créés réagissent comme l'électron primaire. Toutefois, la constante diélectrique des liquides organiques étant beaucoup plus faible que celle de l'eau, les électrons produits au cours de l'ionisation y sont plus facilement captés par les ions positifs, particulièrement par ceux de la grappe initiale, ce qui conduit à des molécules excitées. Ces dernières peuvent dissiper leur énergie en produisant des radicaux libres. Par exemple :



C'est la réaction des radicaux libres qui est à la base des diverses techniques décrites maintenant.

II.1. Polymérisation

Chaque radical libre peut propager la chaîne en créant un nouveau radical. Une réaction en chaîne se déroule suivant trois phases : amorçage, propagation et terminaison.

La polymérisation des monomères vinyliques, tels que le styrène, le méthacrylate de méthyle, le nitrile acrylique,... est un exemple type de réaction en chaîne. Les radicaux libres de départ peuvent être obtenus par décomposition d'un peroxyde ou par irradiation mais, une fois la réaction en chaîne initiée, les étapes ultérieures de propagation et de terminaison sont les mêmes dans les deux cas. Toutefois, dans le cas de la polymérisation radio-induite :

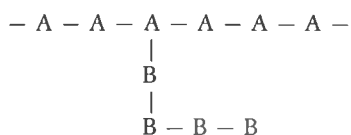
- les radicaux sont formés à partir du monomère, il ne reste donc pas de résidu peroxydique dans le milieu;
- les radicaux sont formés à n'importe quelle température, ce qui n'est pas le cas des peroxydes;
- la vitesse de formation des radicaux est proportionnelle au débit de dose. On peut donc contrôler très rigoureusement le processus de polymérisation.

On voit là les avantages que présente cette polymérisation radio-induite. La technique de greffage est cependant encore plus intéressante.

II.2. Greffage

Comme le nom l'indique, il est possible :

- soit de greffer sur un polymère A_n de nouvelles chaînes latérales :



- soit de greffer, dans la chaîne elle-même du polymère A_n , de nouveaux fragments d'un autre polymère :



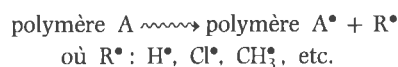
(Ce dernier n'a rien à voir avec les polymères statistiques dans lesquels les positions de A et de B sont aléatoires).

La comparaison avec la botanique est telle que l'on a coutume d'appeler tronc le polymère A et greffon le polymère B. Par un choix judicieux des deux polymères et des conditions de la réaction, il est possible de créer de nouveaux polymères qui peuvent combiner les avantages (et éliminer les inconvénients) des deux polymères pris séparément.

Ceci permet de préparer des combinaisons présentant des propriétés spécifiques que l'on peut adapter au mieux en vue d'une application. C'est ainsi, par exemple, que l'on peut fixer des groupements hydrophiles sur des chaînes hydrophobes (amélioration de la teinture ou du collage par exemple).

Trois méthodes sont principalement employées dans le greffage radiochimique (2) :

- **L'irradiation simultanée du monomère B en contact avec le polymère A à greffer.** Elle permet d'atteindre des taux de greffage élevés pour des doses faibles :



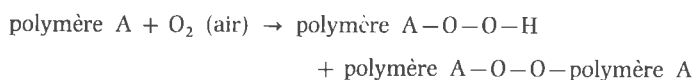
R^\bullet peut extraire un atome d'hydrogène, ou autre, du polymère A, conduisant ainsi à un nouveau site de greffage sur ce polymère. Mais il peut aussi initier directement une polymérisation du monomère B, formant un homopolymère :



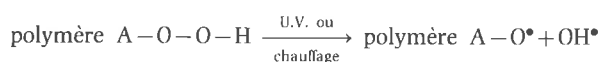
De même, l'irradiation peut conduire à la formation de cet homopolymère. Ce dernier est souvent gênant. On peut le supprimer, du moins en partie, en ajoutant au monomère un inhibiteur de radicaux libres (sels de cuivre ou de fer) ou encore en irradiant le polymère en présence de vapeur de monomère.

- **La technique des radicaux piégés.** Ici, le polymère est irradié en absence d'air. Les radicaux libres R^\bullet formés vont donc surtout arracher des atomes d'hydrogène sur la chaîne polymérique, créant ainsi de nouveaux sites de greffage. Dans un deuxième temps, le monomère mis en présence du polymère (toujours en milieu désaéré) y rencontre les sites actifs et forme le copolymère greffé. Cette technique réduit la formation d'homopolymère, mais conduit à des rendements de greffage assez bas par suite de la recombinaison entre eux, avant l'introduction du monomère, des sites actifs créés.

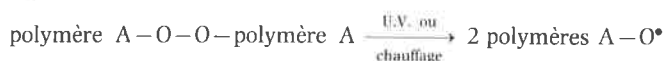
● **L'irradiation oxydante.** Dans un premier stade on crée, par irradiation en présence d'air, des peroxydes :



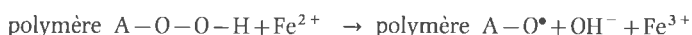
suivi de :



ou :



Cette seconde étape a lieu en absence d'air et en présence du monomère B, ce qui permet le greffage. Toutefois, les radicaux OH[•] peuvent initier la polymérisation de B et donc la formation d'homopolymère. Il est possible de remédier à cela en captant les OH[•] par Fe²⁺, par exemple :



Le choix entre ces différentes techniques dépend du polymère et du monomère que l'on désire greffer et des caractéristiques techniques que l'on souhaite ou dont on dispose.

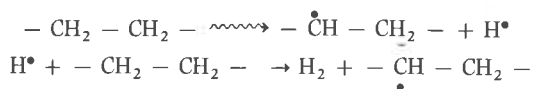
II.3. Dégradation et réticulation

Selon leur comportement vis-à-vis des radiations, les polymères irradiés peuvent être classés en deux catégories : ceux qui se dégradent et conduisent à une dépolymérisation ; ceux qui se rétifient, dont la masse moléculaire augmente et qui conduisent à une réticulation.

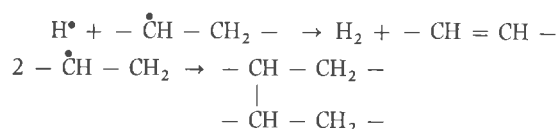
● **Dégradation :** les polymères se coupent en fragments plus petits. Les radicaux libres peuvent, en effet, sous certaines conditions (en particulier en présence d'O₂), être d'excellents initiateurs de dégradation. D'une façon générale, les polymères possédant un atome de C tétrasubstitués se dégradent plus facilement que les autres. La dégradation liée à des ruptures de chaînes est peu souhaitée. Elle peut être parfois utilisée dans quelques cas

d'applications (récupération des déchets de polytétrafluoroéthylène par exemple).

● **Réticulation :** dans ce cas, au contraire, des liaisons ou des ponts vont se trouver formés entre les différentes chaînes macromoléculaires, conduisant à l'établissement d'un réseau tridimensionnel. Il s'avère que l'application industrielle la plus importante dans le domaine chimique est la réticulation du polyéthylène :



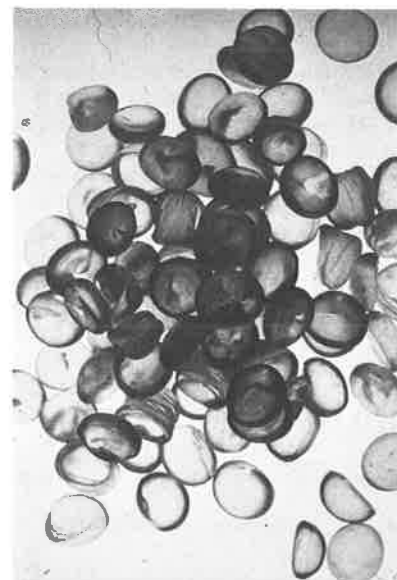
terminaison :



Cette formation de pont correspond, comme on le voit, à l'une des étapes possibles de terminaison de chaîne. La réticulation du polyéthylène conduit à des changements très importants des caractéristiques du matériau, changements qui sont utilisés industriellement :

- amélioration de la stabilité thermique : le polymère réticulé devient infusible.
- apparition de l'effet mémoire : du polyéthylène réticulé est chauffé au-delà de la température de fusion du polymère, il ne fond pas mais subit une transition caoutchoutique, on peut donc le déformer sous l'action d'une contrainte. S'il est refroidi en maintenant la contrainte, il conservera cette nouvelle forme modifiée, mais, si on le réchauffe à nouveau au-delà de sa température de transition, il retrouve sa souplesse et revient à sa forme initiale. Il a donc conservé la mémoire de cette forme initiale. C'est cet effet mémoire qui est utilisé dans les pièces thermorétractables.
- amélioration de la stabilité mécanique, résistance aux solvants et au fluage.

Une autre application très intéressante est liée au greffage réticulant : le durcissement des mélanges prépolymériques. Ce type de réaction procède à la fois du greffage et de la réticulation. La réaction conduit à un durcissement du prépolymère dans le monomère.



La chimie sous rayonnement appliquée aux polymères apporte des améliorations appréciables dans chacun des domaines d'application suivants : dispositifs destinés à être implantés en totalité dans le corps humain (à gauche : prothèse de la hanche), dispositifs en contact prolongé avec les tissus muqueux (à droite : lentilles cornéennes) et dispositifs hemo compatibles (catheters « heparin-like » : au centre).

II.4. Applications

II.4.1. Applications dans les domaines médical et paramédical

C'est dans ces domaines que les effets du rayonnement adaptés à l'élaboration des polymères présentent les applications les plus nombreuses. C'est ainsi que l'obtention de matériaux biocompatibles ou hémocompatibles correspond à une demande pressante du corps médical (3).

Citons, pour mémoire, l'établissement de prothèses articulaires et, en particulier, celles de la hanche. Une prothèse totale se propose de remplacer les deux surfaces de frottements articulaires. Elle doit offrir, entre autres, des performances aussi élevées que possible en matière de glissement, de résistance à l'abrasion, de stabilité au fluage. L'élaboration d'un nouveau type de cotyle, grâce aux techniques d'irradiation, a permis de franchir un pas décisif vers ces objectifs. De même, pour tenter de reproduire l'inertie des tissus vasculaires vis-à-vis de l'activation de la coagulation, on s'inspire des structures biologiques et on les copie par synthèse chimique. C'est ce que l'on appelle les structures « héparin-like » (4) faute d'avoir trouvé un terme français correspondant.

Le traitement chimique se fait sur du polyéthylène greffé de polystyrène par le rayonnement. C'est une parachlorosulfonation suivie de fixation de l'acide aminé, obtenue à partir de l'ester. Les résultats sont étonnants et ouvrent la perspective de possibilité de traitements d'élastomères, mieux adaptés pour être implantés en greffes vasculaires.

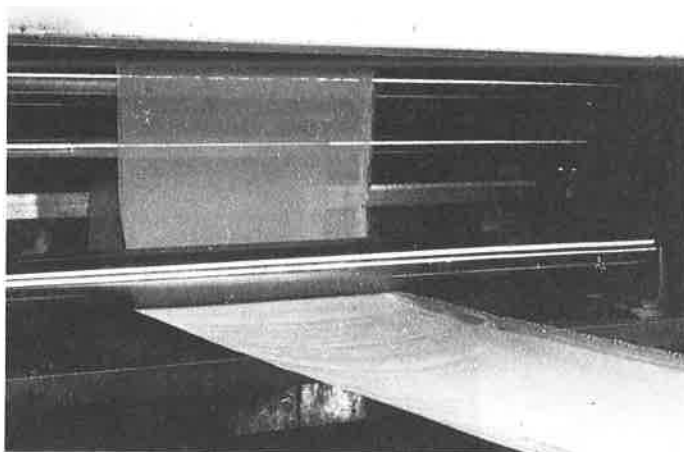
On fabrique également des supports de type « plastyds », permettant le relargage de certains principes actifs, d'une façon régulière dans le temps et non, comme à l'ordinaire, à une vitesse décroissante avec le temps. La régularité de désorption du produit paraît s'expliquer ainsi : lors du chargement du produit celui-ci migre de l'extérieur vers l'intérieur, d'une couche d'inclusion à l'autre, jusqu'à saturation de toutes les inclusions. Lorsque le support chargé est mis en présence d'un solvant du produit en cause, la migration se fait en sens inverse. La différence entre les vitesses de chargement et de relargage est fonction de la température, de la concentration en produit et du solvant utilisé. Au nombre des applications :

- les médicaments ingérés (codéine, 8 à 12 heures de traitement);
- les dispersifs à usages locaux, tels que dispersifs oculaires ou intra-utérin (stérilet); dans ce dernier cas, c'est une poudre à base de cuivre (dont les propriétés contraceptives sont bien connues) qui est incluse dans le copolymère, sa désorption constante s'étale sur cinq ans;
- les implants enfin. En particulier, certaines expériences réalisées sur des animaux ont montré que l'implantation de capsules contenant des composés chimiques utilisés contre le cancer, au sein même des parties cancéreuses, conduisait à un comportement thérapeutique différent de l'ingestion de ces composés par voie orale ou sanguine. En particulier, on n'a remarqué aucune réaction secondaire mais, en revanche, on a constaté un retard dans la progression de la tumeur et une survie prolongée des sujets atteints, ces effets sont liés à l'attaque directe de la tumeur (5).

II.4.2. Applications dans l'industrie textile

Le greffage radiochimique confère aux textiles des propriétés nouvelles, en conservant aux tissus leurs qualités premières, mais en remédiant à leurs défauts gênants, ou encore en apportant de nouvelles propriétés. On cherche, selon le cas, à améliorer l'affinité tinctoriale, la lavabilité, la résistance aux salissures, la reprise à l'humidité, la résistance à l'électrisation statique, etc.

On peut ainsi effectuer un greffage superficiel d'acide acrylique sur une toile polyester-coton; le traitement améliore, de façon pratiquement permanente, l'élimination des salissures en évitant leur redéposition au cours du lavage. Le polyester, fibre qui présente des caractéristiques mécaniques remarquables, est très hydrophobe et l'on est obligé, dans l'habillement, de le mélanger à des fibres hydrophiles comme le coton ou la laine. Le greffage du



Le greffage radiochimique permet d'améliorer les qualités des fibres textiles et d'apporter des caractéristiques nouvelles.

polyester par des polymères hydrophiles (acide acrylique, vinylpyridine, ...) permet de conférer aux fibres ainsi obtenues une hydrophilie permanente identique à celle du coton. On peut alors l'utiliser dans l'habillement ce qui représente un progrès considérable, aussi bien sur le plan de la fabrication que sur celui de l'économie des matières naturelles. Le traitement peut être réalisé soit sur les fibres, soit sur le tissu fini.

Un dernier exemple de service rendu par le rayonnement : à de rares exceptions près, les textiles sont inflammables; le greffage de polymères caractéristiques permet de donner à ces tissus, ou revêtements, une ignifugation permanente puisque l'additif est lié chimiquement à la fibre.

II.4.3. Applications dans l'industrie des plastiques

Un polymère thermoplastique réticulé devient infusible et insoluble dans les solvants, en raison des liaisons chimiques créées entre les chaînes macromoléculaires qui le composent. Deux types principaux d'applications résultent de cette réticulation :

- l'utilisation des thermorétractables (films d'emballage, fabrication de connexions électriques ou mécaniques, ...),
- la réticulation d'isolants et de gaines pour câbles électriques.

II.4.4. Applications au durcissement des peintures, vernis et encres d'imprimerie

L'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés présente des avantages importants par rapport aux autres procédés. Le traitement est très rapide, le durcissement étant obtenu en quelques fractions de seconde. L'appareillage est peu encombrant, la consommation d'énergie très faible. De plus, la réticulation du revêtement est obtenue sans élimination de solvant, opération coûteuse et polluante.

II.4.5. Applications dans l'industrie du bois

L'industrie du bois s'est, elle aussi, intéressée aux applications des rayonnements, d'une part lors de la fabrication des panneaux de bois ou de particules (le bouchage des pores se fait par enduit radiodurcissable), d'autre part lors de l'élaboration des « composés bois-plastiques ».

La préparation de ces derniers se fait en deux temps : imprégnation puis irradiation. Le bois est tout d'abord dégazé sous vide, afin de faciliter la pénétration du monomère ou du mélange prépolymérique liquide qui est ensuite introduit. La polymérisation est alors obtenue par irradiation. L'aspect du bois n'est pas altéré mais le matériau est devenu imputrescible et n'est plus attaqué par les insectes xylophages; sa dureté a été augmentée ainsi que sa résistance à l'abrasion (c'est ainsi que la dureté du bois de peuplier passe de 160 kg.cm^{-2} à 1400 kg.cm^{-2} après le traitement!).



Statue de Saint-Jean en bois peint (18^e siècle) consolidée par imprégnation et irradiation d'une résine.

Aux États-Unis, c'est plus de trois millions de m² de « bois acryliques » pour planchers qui ont été posés dans les écoles, centres commerciaux, églises et autres lieux publics. Le polymère choisi est du méthacrylate de méthyle. De plus, les normes de sécurité américaines exigent une grande résistance au feu, ce qui est obtenu en ajoutant des composés à base de phosphore, solubles dans un tel milieu (6).

II.4.6. Applications à la préservation de biens culturels

Pour en finir avec ces diverses applications, il nous faut encore écrire quelques mots sur les applications dans le domaine de l'art et, plus particulièrement, la conservation de biens culturels par les techniques nucléaires. En France, ce programme a reçu le nom de Nucléart.

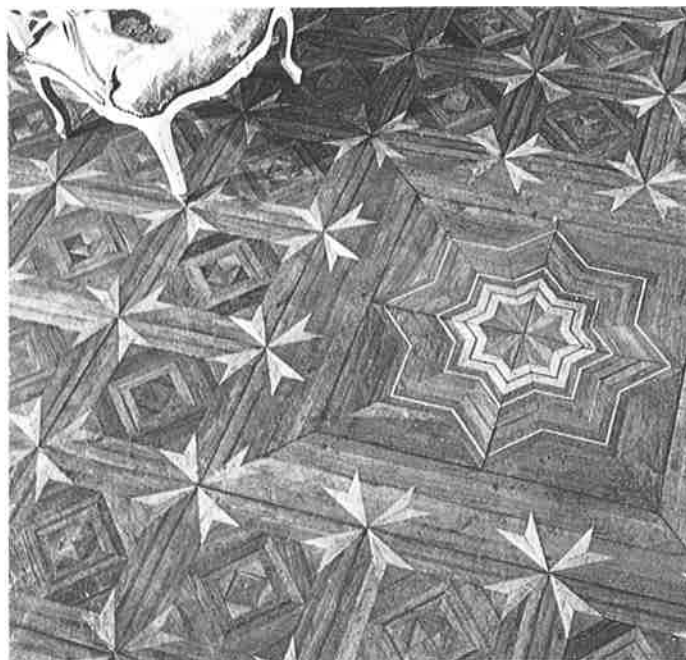
Devant le nombre important de pièces à sauvegarder, les techniques traditionnelles de conservation s'avèrent vite insuffisantes. De plus, elles ne répondent pas à toutes les exigences qui sont : respect total de l'oeuvre, faible sensibilité aux agents extérieurs, amélioration de la résistance mécanique et conditions économiques acceptables. Seul le rayonnement répond à ces exigences dans les deux domaines intéressés : désinfection et consolidation.

La désinfection sort du sujet de cet article, mais elle est facile à envisager (destruction des insectes et des larves) et très connue depuis la désinfection de la momie de Ramsès II en 1977 (7).

La consolidation s'appuie, encore une fois, sur le durcissement des polymères introduits au coeur des matériaux poreux, qu'il s'agisse de bois (sec ou gorgé d'eau) ou de pierre. Cette consolidation se réalise en deux temps :

- imprégnation par une résine liquide,
- polymérisation de la résine par irradiation gamma.

Plusieurs centaines d'objets, du néolithique au XVIII^e siècle, ont déjà été traités. La plupart sont actuellement conservés dans des musées, d'autres ont été replacés en extérieur.



Le parquet du musée Stendhal de Grenoble est constitué de « composés bois-plastiques » (CBP). Le bois est devenu imputrescible; sa dureté et sa résistance à l'abrasion en font un revêtement de choix pour les locaux publics.

Conclusion

Longtemps, la chimie sous rayonnement a été ignorée par la grande majorité des chimistes.

Longtemps, les applications des rayonnements ont été considérées comme un sous-produit du développement de l'énergie nucléaire.

Nous venons de montrer, par quelques exemples, ce que la chimie sous rayonnement pouvait apporter dans de nombreux domaines.

Les économies réalisées, aussi bien en matières premières qu'en énergie, l'incidence quasiment nulle sur l'environnement, l'application de méthodes spécifiques et irréalisables par d'autres voies, la facilité de manutention font que ces applications sont sorties du domaine expérimental et constituent une réalité industrielle.

Bibliographie

- (1) C. L. Gallien, C. Levailant, « Utilisation des faisceaux d'électrons de haute énergie dans le traitement des eaux et des boues », Document Thomson CGR MeV, août 1977.
 - (2) V. Stannet, Third International Meeting on Radiation Processing, Tokyo (Japon), octobre 1980, p. 203.
 - (3) G. Gaussens, International Conference on Industrial Applications of Radioisotopes and Radiation Technology, mai 1981.
 - (4) B. Basse-Cathalinat, C. Baquey, Y. Llabador, A. Fleury, *International Journal of Applied Radiations and Isotopes*, 1980, 31, 747.
 - (5) I. Kaetsu, Third Intern. Meet. on Radiation Process, Tokyo, octobre 1980, p. 317.
 - (6) A. E. Witt, Third Intern. Meet. on Radiation Process., Tokyo, oct. 1980, p. 59.
 - (7) *Revue Générale Nucléaire*, 1978, n° 1.
- Lire également : C. Fischer : « Les radioéléments et leurs utilisations », collection C.E.A., Édit. Eyrolles, mai 1980, p. 465 et suivantes.

Les principaux aspects des relations entre la structure moléculaire et la toxicité (suite)

A. Picot ¹
 J.-C. Gagnault ²
 R. Glomot ³

Cette deuxième partie (B) de l'étude des principaux aspects des relations entre la structure moléculaire et la toxicité complète l'examen des relations Structure-Toxicité commencé avec la première partie (A) de ce mémoire (28). Après l'étude des cytotoxicités globale et mixte faisant suite à celle de la cytotoxicité spécifique traitée en (A), sont pris en considération des cas d'influence de modulations chimiques sur la toxicité d'une molécule. Enfin la notion de « toxicophore » et ses limites sont discutées à l'aide de quelques exemples.

Plan général

Partie A

Introduction.

I. Généralités.

II. Relations structure-toxicité.

II.1. Structure « physique » et toxicité.

II.2. Structure chimique et toxicité.

- Cytotoxicité spécifique.

Partie B

- Cytotoxicité globale.
- Cytotoxicité mixte.

III. Influence des modulations chimiques sur la toxicité d'une molécule.

IV. Les toxicophores.

Conclusion.

II.2.2. Cytotoxicité globale

La cytotoxicité globale résulte de l'action du toxique, ou de celles des produits issus de sa biotransformation, sur les molécules constituant les différentes parties d'une cellule: membrane (plasmique, nucléaire...) hyaloplasme, noyau, mitochondries, réticulum endoplasmique, lysosomes, peroxyosomes, microtubules, microfilaments... (Schéma 4, partie A) (3).

Ainsi de nombreux composés cancérigènes attaquent indifféremment les cibles protéiques (protéines, glyco- ou lipo-protéines...) ou les acides nucléiques (ADN, ARN) qu'ils soient présents dans le cytoplasme ou dans le noyau (23).

La cytotoxicité globale se distingue fondamentalement de la cytotoxicité spécifique décrite dans la première partie (janvier 84, p. 26) par un manque relatif de spécificité. Néanmoins, on observe souvent dans ce type de toxicité (globale) une sélectivité plus ou moins importante au niveau des organes touchés (4).

II.2.2.1. TOXICITÉ DUE AU COMPOSÉ LUI-MÊME

La nature des liaisons formées entre le produit toxique et ses cibles biologiques permet de distinguer les composés qui s'associeront par de simples interactions labiles, facilement dissociables, de ceux qui vont engager des liaisons covalentes solides, le plus souvent irréversibles.

II.2.2.1.1. Formation de liaisons labiles

De nombreux produits solubles dans les graisses (solvants, anesthésiques généraux...) se répartissent rapidement, dès leur pénétration dans l'organisme, au niveau des structures membranaires des cellules. Ceci favorise la formation d'interactions non spécifiques avec les macromolécules lipoprotéiques (protéines, phospholipides...). Ces interactions de nature physique (liaisons électrostatiques...) sont généralement réversibles (32).

Par exemple, la réponse du système nerveux à une intoxication aiguë par divers composés lipophiles (solvants...) est caractérisée par une forte perturbation de la transmission de l'influx nerveux (excitation puis dépression avec anesthésie, narcose...). Elle correspond à une distribution rapide de ces produits dans les structures membranaires très riches en phospholipides (myéline). Dans ce cas, l'intoxication cesse avec l'élimination du toxique (25).

¹ Institut de Chimie des Substances Naturelles (I.C.S.N.) C.N.R.S., Gif-sur-Yvette.

² Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Romainville.

³ Centre International de Toxicologie (C.I.T.); Miserey, Évreux.

II.2.2.1.2. Formation de liaisons irréversibles

Certains composés chimiques suffisamment réactifs peuvent former directement avec les molécules biologiques des liaisons irréversibles. Ainsi de nombreux minéraux (métaux lourds, arsenic, antimoine...) ont une grande affinité pour les fonctions soufrées (thiol, thioéther...) indispensables à l'activité de diverses protéines (enzymes, protéines membranaires, protéines de transport...) et à celle de certaines molécules biologiques importantes (glutathion, acide lipoiïque...) (1). A titre d'exemple, on peut rappeler que la toxicité des composés trivalents de l'arsenic (As^{III}) rencontrés dans divers médicaments et pesticides, résulte, pour l'essentiel, de la constitution de liaisons irréversibles avec les deux fonctions thiols de l'acide dihydrolipoiïque. Celui-ci est une coenzyme impliquée dans la décarboxylation oxydative d'acides α -cétoniques tel que l'acide pyruvique, plaque tournante du métabolisme des glucides (1) :

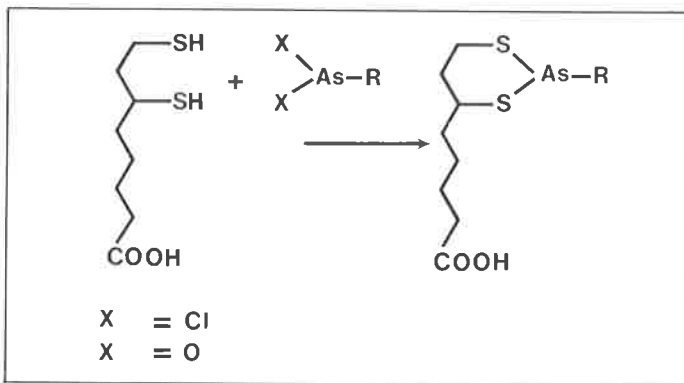


Schéma 10. Réaction entre l'acide dihydrolipoiïque et les dérivés trivalents de l'arsenic.

De même, certains composés organiques doués de propriétés électrophiles suffisamment puissantes (agents alkylants, dérivés carbonylés, quinones, quinonimines...) sont capables d'attaquer directement les fonctions fortement nucléophiles (amines, thiols, hydroxyles, bases hétérocycliques azotées, phosphates...) présentes dans les molécules biologiques (23) :

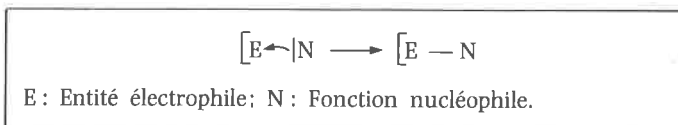


Schéma 11. Création d'une liaison covalente, entre un électrophile et un nucléophile.

De nombreux agents alkylants* : sulfates (sulfate de diméthyle...), sulfonates (méthanesulfonates, fluorosulfonates d'alkyle...), phosphates (phosphate de triméthyle...) α -chlorométhyléthers, dérivés bis-chloroéthylés (moutardes...), époxydes (oxyde d'éthylène...) aziridines, épisulfures, nitrosourées, etc., transfèrent directement leur groupement alkyle sur les fonctions nucléophiles des protéines et des acides nucléiques (26a).

Beaucoup d'agents alkylants sont mutagènes, cancérigènes et parfois tératogènes (26a) par leur action sur les acides nucléiques. C'est ainsi que le sulfate de diméthyle, agent mutagène et cancérigène de faible puissance provoque, par une réaction de substitution SN_2 , une méthylation préférentielle de l'ADN au niveau de l'azote en 7 de la guanine (centre le plus nucléophile de l'ADN) puis, secondairement, une méthylation de l'atome d'oxygène en 6. Inversement la N-méthyl N-nitrosourée (MNU), mutagène et cancérigène puissant, produit après hydrolyse spontanée au niveau cellulaire une alkylation préférentielle sur l'atome d'oxygène en 6 de la guanine de l'ADN. La formation d'O-6

* Le terme alkylant est pris dans le sens large et correspond au transfert d'un groupement alkyle, alkyle-aryle, aryle, acyle...

méthylguanine, difficilement éliminable par les systèmes de réparation, serait la cause principale des mutations irréversibles observées avec la MNU (18) :

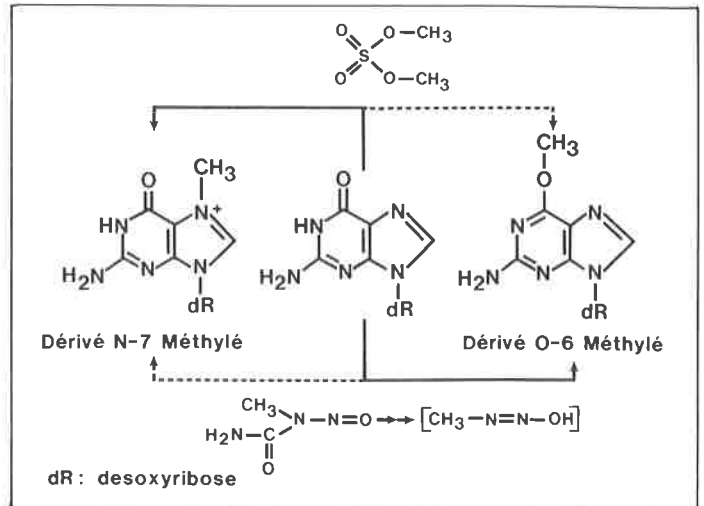


Schéma 12. Sites de méthylation sur la guanine de la déoxyguanosine du sulfate de diméthyle et de la N-méthyl nitrosourée.

II.2.2.2. TOXICITÉ DUE AUX PRODUITS DE MÉTABOLISATION

Au niveau cellulaire et tout particulièrement dans le réticulum endoplasmique lisse des hépatocytes [schéma 4 partie A, (28)] une majorité de composés d'origine exogène seront pris en charge par le système enzymatique de détoxication (monooxygénases à cytochrome P 450...) dont le rôle est d'éliminer ces produits indésirables. Il en résulte la formation d'un ou de plusieurs métabolites, soit directement, soit indirectement (passage par un ou plusieurs intermédiaires transitoires). L'apparition de la toxicité qui pourra nécessiter des délais (toxicité à plus ou moins long terme) résultera de l'interaction des métabolites ou des intermédiaires réactifs avec les cibles biologiques (macromolécules cellulaires). Le plus souvent il se crée des liaisons covalentes avec les macromolécules cellulaires (*agression alkylante*) comme dans le cas des agents alkylants directs. Mais certains composés manifestent leur toxicité en déviant la réduction par étape de l'oxygène vers des intermédiaires de réduction toxiques (*agression oxydante*) (16).

II.2.2.2.1. Toxicité due aux métabolites eux-mêmes

Des métabolites suffisamment réactifs formés durant la métabolisation de certains composés exogènes, peuvent être responsables de l'apparition de la toxicité. Par exemple, durant la

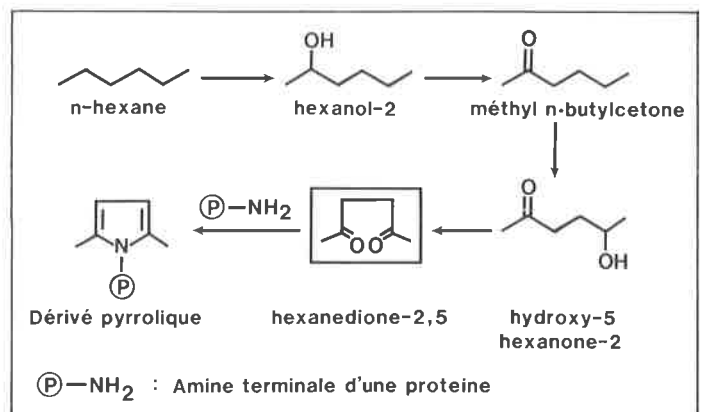


Schéma 13. Formation d'un dérivé pyrrolique à partir de l'hexanedione-2,5 produit de métabolisation du n-hexane et de la méthyl n-butylicétone.

métabolisation du *n*-hexane il se forme de la méthyl *n*-butylcétone puis de l'hexanedione-2,5 (5). Chez l'Homme cette γ -dicétone est le métabolite principal et serait l'agent responsable de l'atteinte des nerfs périphériques (polynévrite) observée lors de l'intoxication à long terme par ce composé. Connaissant la facilité de cyclisation de cette fonction γ -dicétone, on peut imaginer qu'elle se condense avec une amine libre d'une molécule biologique présente dans les neurones (protéine, polyamine, neurotransmetteur...), entraînant la formation de dérivés pyrroliques (réaction de PAAL-KNORR). Ceci pourrait contribuer à l'apparition de la dégénérescence axonale des nerfs périphériques (25) (schéma 13).

Des études récentes ont confirmé que l'hexanedione-2,5 se combine facilement avec l'amine libre d'un reste lysine de protéines constituant les neurofilaments des neurones en formant des dérivés pyrroliques (7).

II.2.2.2.2. Toxicité due aux intermédiaires réactifs

D'une manière générale, on peut considérer que l'interaction avec les cibles biologiques nécessite l'intervention de structures intermédiaires réactives. Celles-ci sont, dans la plupart des cas, des entités à durée de vie si brève, qu'elles ne peuvent pas être directement * mises en évidence.

Les intermédiaires réactifs sont presque toujours des électrophiles puissants dont les principaux représentants peuvent être regroupés en 4 catégories : les carbocations, les nitreniums, les sulfoniums, les radicaux libres.

D'autres entités réactives, comme les carbènes $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}$

peuvent aussi se former durant la métabolisation de composés exogènes (dérivés polyhalogénés) mais leur rôle exact dans le processus toxique n'est pas encore clairement démontré (17).

II.2.2.2.2.1. Les carbocations et leurs équivalents

Certains agents alkylants peu réactifs comme divers halogénures d'alkyle (ICH_3, \dots) nécessiteraient une bioactivation par voie enzymatique pour alkyler les fonctions nucléophiles présentes dans les protéines ou les acides nucléiques (ADN, ARN). Le mécanisme de cette activation est pour l'instant inconnu, mais dans le cas où intervient le cytochrome P 450, on peut imaginer que la formation de l'entité alkylante résulte, soit d'une activation directe de l'atome d'halogène, soit d'un passage par une forme hypervalente de l'halogène du type $\text{R}-\text{X}^+-\text{O}^-$ (20) :

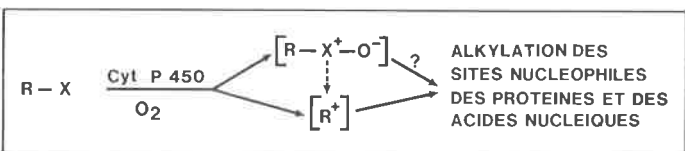
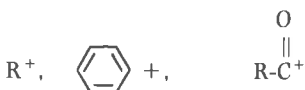


Schéma 14. Formation d'une entité alkylante par bioactivation d'un halogénure d'alkyle en présence de cytochrome P 450.

Selon la nature du groupement R dans R-X, on peut obtenir des carbocations d'alkyle, d'aryle ou d'acyle :



Comme les carbocations (ou ions carbéniums) sont des entités réactives non isolables dans les conditions physiologiques, leur

* Pour les radicaux libres, l'utilisation de piège à radicaux (Spin-trap) permet parfois de les caractériser par spectroscopie de résonance paramagnétique (RPE) (15).

formation n'est qu'hypothétique. D'autres composés peuvent formellement aboutir, après métabolisation, à des entités réactives assimilables à des carbocations. Ainsi les nitrosamines présentant au moins un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone en α , qui sont, pour la plupart, des agents mutagènes et cancérigènes puissants, sont métabolisées en présence de monooxygénases à cytochrome P 450. Leur scission oxydative conduit soit directement, soit comme souvent cela est avancé, par l'intermédiaire d'une nitrosamine secondaire, à l'hydroxyde de diazonium en équilibre avec l'alkylhydroxydiazonium. Comme ces deux entités peuvent théoriquement perdre spontanément de l'azote en libérant le carbocation correspondant, il semble bien qu'elles soient elles-mêmes les véritables responsables de l'alkylation (11) :

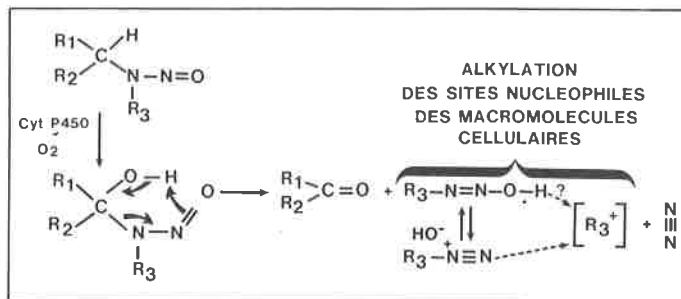
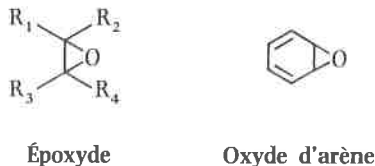


Schéma 15. Métabolisation d'une nitrosamine en entités alkylantes.

Les époxydes, formés durant la métabolisation des composés éthyléniques, et les oxydes d'arène, intermédiaires de la bioactivation des molécules aromatiques (arènes, hétérocycles à caractère aromatique...), sont assimilables aux équivalents potentiels d'entités électrophiles :



Dans cette catégorie, on regroupe divers halo-époxydes ($\text{R} = \text{X}$),

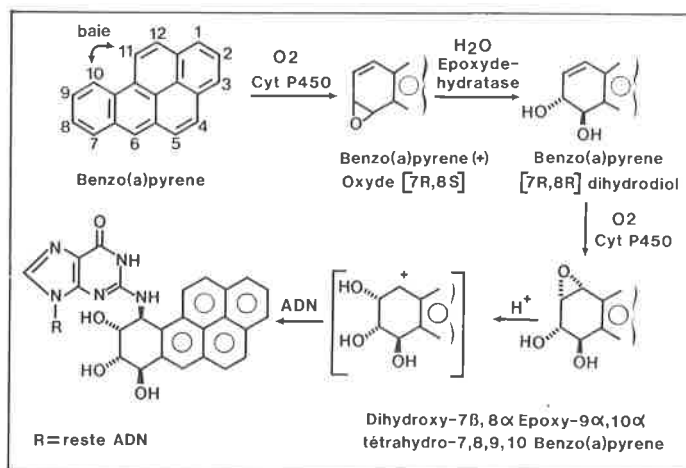


Schéma 16. Interaction entre le benzo [a] pyrène et la guanine de l'ADN par l'intermédiaire du dihydroxy-7 β , 8 α , époxy-9 α , 10 α tétrahydro-7,8,9,10 benzo [a] pyrène *.

* Seuls sont reportés les isomères majoritaires : les benzo[a]pyrène dihydrodiols-7,8 représentant 12 % des métabolites (35).

cyano-époxydes ($R \nearrow = CN$) et diol-époxydes (issus de la métabolisation de certains hydrocarbures polyaromatiques), etc. Ils sont en général considérés comme les « cancérogènes ultimes » (23-14) formés durant la métabolisation de composés insaturés réputés pour leur activité génotoxique. A titre d'exemple, le benzo-[a]-pyrène, polluant majeur de l'environnement, subit une métabolisation complexe, qui touche plus particulièrement le noyau aromatique externe de la région dénommée par D. M. Jerina « région baie » (35). Il se forme, en particulier, un diol-époxyde (13, 35) assimilable à un carbocation benzylique qui réagirait sélectivement sur l'ADN avec l'amine primaire en 2 de la guanine (13) (voir schéma 16).

Il est évident que les époxydes ou leurs dérivés doivent être eux-mêmes considérés comme des composés toxiques (chapitre II.2.2.1.2.).

II.2.2.2.2. Les nitréniums

Diverses amines aromatiques (β -naphtylamine, benzidine...) et amides (acétamido-4 fluorène...) reconnus comme de puissants cancérogènes se métabolisent en dérivés N-hydroxylés, qui directement sous forme protonée ou après estérification subissent une scission avec libération d'ions nitréniums (36). Ces nitréniums en équilibre avec leurs formes mésomères carbocationiques seraient impliqués dans l'attaque des fonctions nucléophiles (protéines, acides nucléiques) des macromolécules cellulaires (schéma 17).

La β -naphtylamine, cancérogène vésical puissant chez l'Homme, est ainsi métabolisée dans le foie en β -naphtylhydroxylamine. Après conjugaison, sous forme de N-glucuronide, celle-ci est éliminée dans les urines. Le pH légèrement acide de l'urine favorise l'hydrolyse du N-glucuronide en hydroxylamine qui sous forme protonée libère transitoirement un nitrénium réactif qui va se combiner avec les protéines et les bases des acides nucléiques des cellules épithéliales de la vessie.

Avec l'ADN, plusieurs produits d'addition ont été caractérisés : le

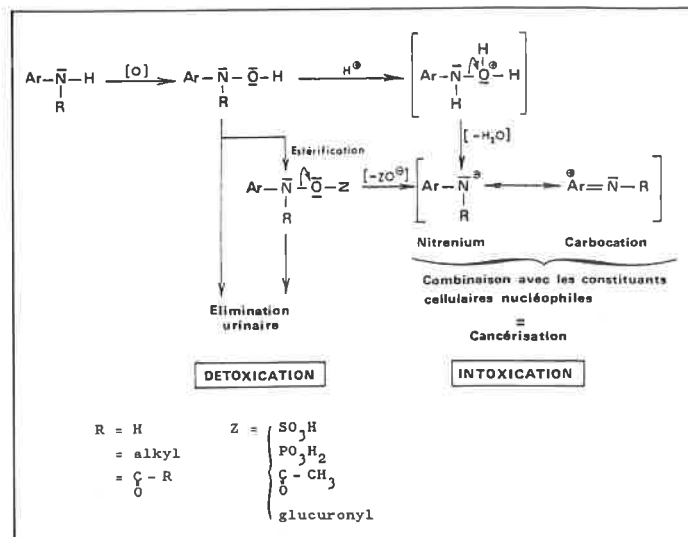


Schéma 17. Activation des amines et des amides aromatiques par l'intermédiaire de dérivés N-hydroxylés.

principale résulte de l'attaque de l'intermédiaire nitrénium sur le carbone en C de la guanine* (14) :

* La β -naphtylhydroxylamine considérée comme le « cancérogène ultime » de la β -naphtylamine réagit (in vitro) avec l'ADN en formant principalement un composé d'addition sur le C-8 de la guanine (50 % des adduits) à côté d'adduits résultants de l'attaque des fonctions amines primaires de la guanine (30 %) et de l'adénine (15 %). Ces trois composés d'addition sont aussi caractérisés (in vivo) à partir de cellules épithéliales d'uretères de chiens Beagle traités par de la β -naphtylamine tritiée (14).

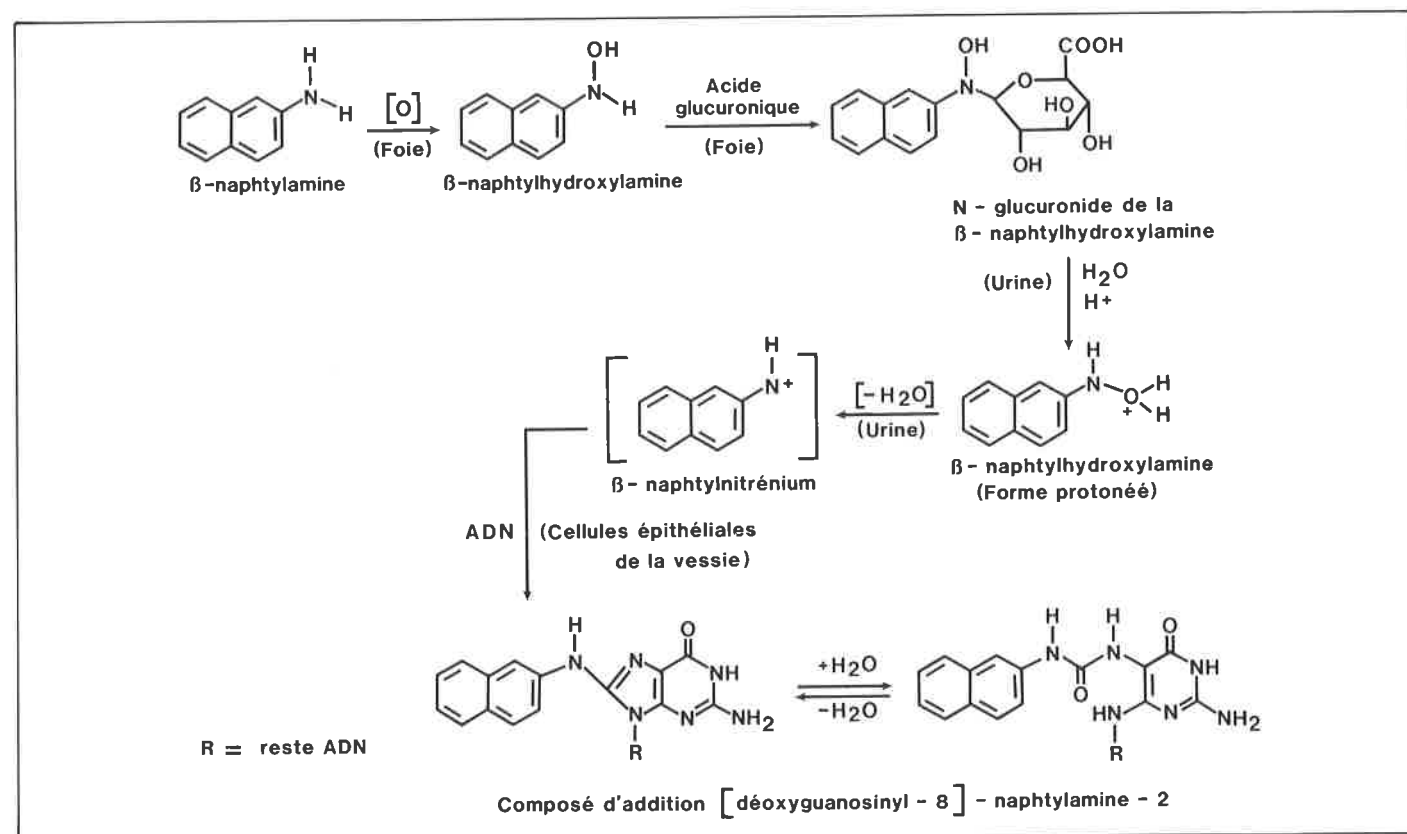


Schéma 18. Interaction entre la β -naphtylamine et la guanine d'un ADN par l'intermédiaire d'un ion nitrénium.

II.2.2.2.3. Les sulfoniums

Les molécules, possédant en position α d'une fonction thioéther, un bon groupe partant (chlore, brome) peuvent facilement se cycliser en donnant un sel de sulfonium électrophile puissant, capable de réagir avec les fonctions nucléophiles des macromolécules biologiques (34).

Par exemple le dibromo-1,2 éthane (agent fuminant) et le dichloro-1,2 éthane (solvant) produits mutagènes et cancérigènes chez les animaux, se combinent aisément en présence de glutathion* et d'une glutathion S-transférase avec l'ADN ce qui pourrait expliquer en partie leur activité génotoxique (9) :

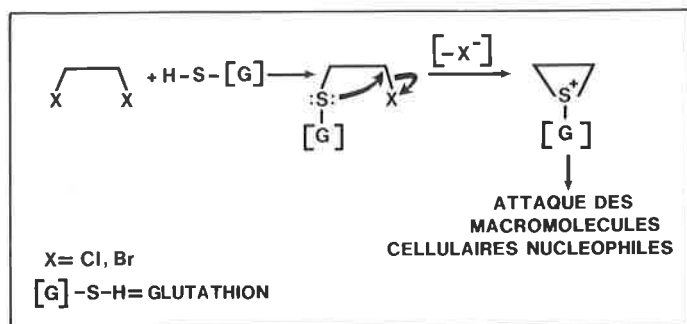


Schéma 19. Activation des halo-1,2 éthanes en présence de glutathion.

La formation intermédiaire de sels de sulfonium réactifs pourrait s'appliquer à divers composés polyhalogénés présentant des halogènes vicinaux en bonne position comme, par exemple, certains métabolites du lindane (27).

II.2.2.2.4. Les radicaux libres

Bien plus que les carbocations, les intermédiaires réactifs ayant un électron célibataire (radicaux libres et leurs dérivés) joueraient un rôle primordial dans l'apparition de la toxicité (21) que ce soit directement (attaque de sites nucléophiles de molécules biologiques) ou par l'intermédiaire d'un processus de peroxydation (19). La nature des entités radicalaires formées transitoirement est très variée (21). Il peut s'agir de radicaux simples au carbone (R \cdot), à l'oxygène (R-O \cdot , Ar-O \cdot) à l'azote (R-N \cdot -R', R-N=N \cdot), au soufre (R-S \cdot) etc.

Par ailleurs, d'autres radicaux ont des structures plus complexes. Ainsi en série aromatique, des cations-radicaux provenant de nitroarènes et des anions-radicaux issus de diphenols seraient peut-être à l'origine de l'activation métabolique de ces composés** :

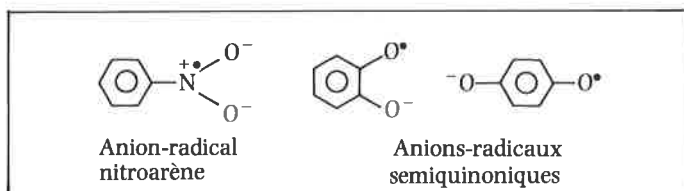


Schéma 20. Exemples d'anions-radicaux.

* Normalement, le glutathion, tripeptide soufré surtout abondant dans le foie (teneur moyenne de l'ordre de 5-10 m M) constitue un système de défense très efficace contre certaines entités électrophiles (dérivés halogénés, radicaux...). Il n'intervient qu'exceptionnellement en activant quelques protoxyques (dihalo-1,2 éthanes...).

** Ces intermédiaires réactifs peuvent régénérer le produit de départ dont ils sont issus par réduction de l'oxygène en anion-superoxyde (schéma 25) ce qui contribue à entretenir le processus toxique oxydant (agression oxydante).

L'attaque des radicaux sur les centres riches en électrons, des molécules biologiques est très variée et peut intéresser, en particulier, les double-liaisons des lipides insaturés (21).

Le tétrachlorure de carbone solvant hépato-toxique (cirrhose, hépatome) est métabolisé de cette façon par l'intermédiaire d'un radical trichlorométhyle Cl $_3$ C \cdot qui serait le principal responsable de la formation de liaisons covalentes avec les double-liaisons des phospholipides insaturés constituant des membranes cellulaires (20, 37) :

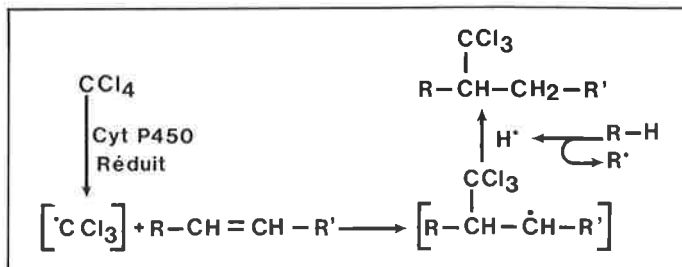


Schéma 21. Attaque d'une double-liaison par le radical trichlorométhyle issu de l'activation du tétrachlorure de carbone.

Par ailleurs, ce radical trichlorométhyle (tel que ou sous forme de radical peroxytrichlorométhyle Cl $_3$ C-O-O \cdot) peut initier la peroxydation des lipides insaturés ce qui contribue grandement à la dégradation rapide des constituants des macromolécules cellulaires (protéines dont le cytochrome P 450, lipides...).

L'exemple du tétrachlorure de carbone montre la diversité des mécanismes susceptibles de participer à la toxicité : des intermédiaires radicalaires (Cl $_3$ C \cdot , Cl $_3$ COO \cdot), carbéniques (Cl $_2$ C lié au fer du cytochrome P 450), neutres (phosgène, aldéhydes...), etc., peuvent être impliqués :

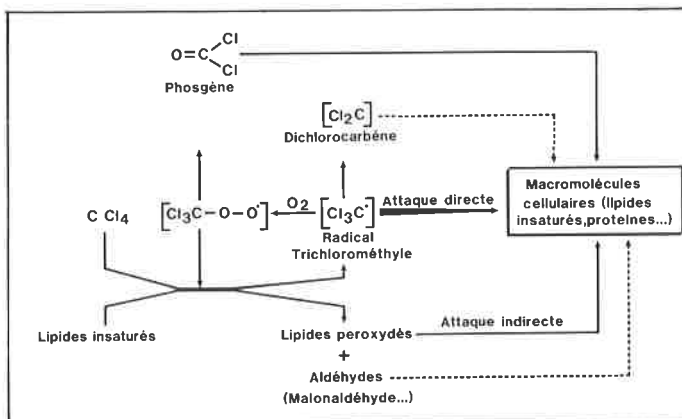


Schéma 22. Formation d'intermédiaires réactifs durant la métabolisation du tétrachlorure de carbone.

Il est à remarquer que dans la cytotoxicité de nombreux composés chimiques d'origine étrangère (benzo [a] pyrène, nitrosamines, dérivés halogénés...) peuvent intervenir tout aussi bien des processus ioniques ou radicalaires. Cela doit inciter à la prudence dans l'interprétation des mécanismes mis en jeu.

II.2.2.2.5. Autres intermédiaires réactifs

On peut aussi envisager d'autres intermédiaires réactifs doués de propriétés électrophiles qui participeraient à l'interaction entre des composés exogènes et les macromolécules biologiques. Certains

dérivés halogénés pourraient, par exemple, être activés au niveau de leur atome d'halogène sous une forme oxydée (20) :

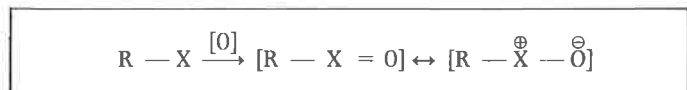


Schéma 23. Formation de dérivé oxydé d'un composé halogéné.

II.2.2.2.3. Toxicité due aux produits de métabolisation de l'oxygène

Si la voie préférentielle de réduction de l'oxygène en eau comprend formellement une seule étape au niveau de la chaîne respiratoire mitochondriale (schéma 24), une réduction monoélectronique par étapes successives est également possible (16). Il se forme d'abord l'anion-superoxyde puis de l'eau oxygénée, composés facilement détoxifiés par voie enzymatique.

L'apparition ultérieure du radical hydroxyle HO[•] et peut être d'oxygène singulet (¹O₂) par l'interaction de l'anion-superoxyde et de l'eau oxygénée est beaucoup plus dommageable pour les cellules vivantes (16).

Certaines molécules exogènes, après bioactivation enzymatique, sont capables d'augmenter très fortement la production de ces intermédiaires réactifs toxiques provenant de la réduction de l'oxygène (16) (schéma 24).

Généralement les molécules intervenant dans cette agression oxydante comportent dans leur structure des fonctions réductibles

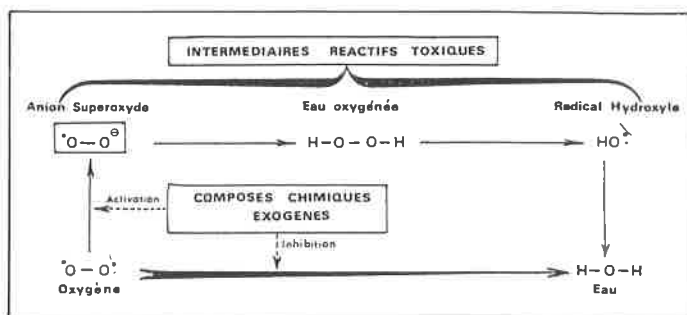


Schéma 24. Principales voies de réduction de l'oxygène (25).

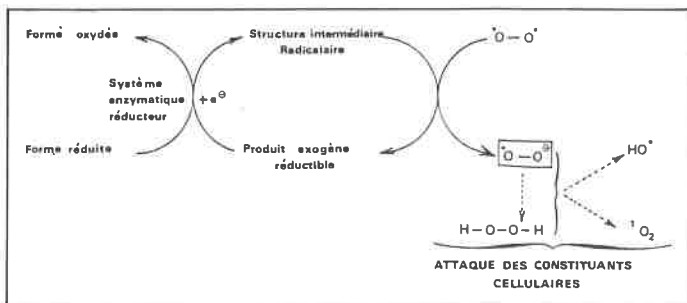


Schéma 25. Réduction de l'oxygène par étape en présence d'un produit exogène réductible (25).

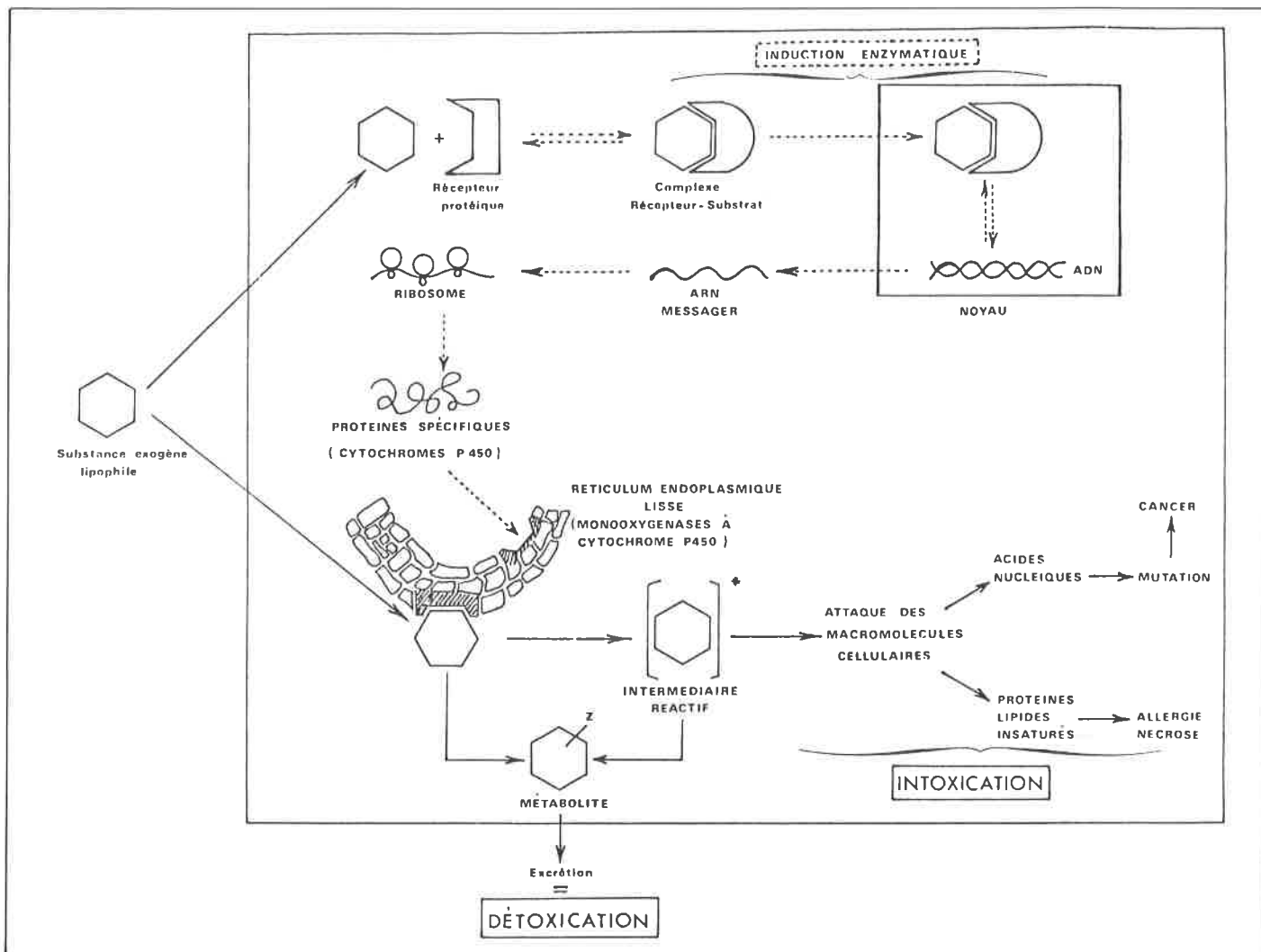


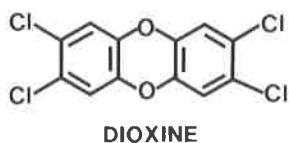
Schéma 26. Mécanismes intervenant dans la cytotoxicité mixte d'une molécule exogène lipophile (27^b).

en anions-radicaux (quinones → radicaux semi-quinones...). Leur retour à l'état d'oxydation initial s'opère alors avec réduction concomitante de l'oxygène en anion-superoxyde, qui s'il n'est pas détruit (en présence de superoxyde-dismutase) va provoquer l'apparition de radicaux hydroxyles qui dégraderont rapidement les constituants cellulaires (16).

Il est possible qu'un même composé exogène, utilise différentes voies de métabolisation conduisant à la formation de divers métabolites ou intermédiaires réactifs. Ceux-ci pourront eux-mêmes attaquer les constituants cellulaires, ou bien exalter la voie de réduction par étape de l'oxygène. La cytotoxicité résulte de ces différentes agressions et du manque d'efficacité des systèmes de défense cellulaire mis en place pour lutter contre leur attaque.

II.2.3. Cytotoxicité mixte

Certains composés exogènes ont une cytotoxicité qui ne peut s'expliquer totalement par l'un ou l'autre des mécanismes développés précédemment. De ce fait, il a paru utile d'introduire la notion de cytotoxicité mixte qui sera illustrée par l'exemple caractéristique de la dioxine, composé rendu tristement célèbre à la suite de l'accident de Seveso (6).



Parmi les molécules de taille moyenne, la dioxine est le composé le plus toxique (DL_{50} : 0,0006 mg/kg chez le Cobaye par voie orale) et le plus embryotoxique. C'est aussi un produit cancérigène en expérimentation animale (à la dose de 0,001 mg/kg/jour) et vraisemblablement chez l'Homme, sans qu'il y ait pour l'instant de preuves directes (29). Si l'interaction de la dioxine (après métabolisation) avec les protéines cellulaires peut expliquer sa toxicité aiguë et son embryotoxicité, par contre sa fixation sur l'ADN qui est très faible, ne peut à elle seule rendre compte de son activité cancérigène.

Or au niveau cellulaire, tout comme une hormone stéroïdienne (cortisol, estradiol, progestérone...) la dioxine se fixe sur une protéine du cytosol qui lui sert de récepteur spécifique. Le complexe dioxine-récepteur formé migre jusqu'au noyau et permet ainsi à la dioxine d'agir sur l'ADN chromosomique*. Le message qui en résulte provoque l'activation d'un groupe de gènes (gènes AH locus). Ceux-ci régulent la synthèse de plusieurs enzymes dont certaines sont impliquées dans la métabolisation des composés exogènes et tout particulièrement les monooxygénases à cytochrome P 450 (29). De ce fait, la dioxine exerce sa toxicité par deux voies complémentaires : l'une directe due à ses métabolites, l'autre correspondant à la stimulation (par un mécanisme de type hormonal) de la biosynthèse d'enzymes de métabolisation (induction enzymatique) (schéma 26).

Il est possible que divers promoteurs de cancérogenèse (hydrocarbures polycycliques aromatiques, insecticides organochlorés...) qui paraissent agir sans intervention directe sur l'ADN, procèdent par des mécanismes similaires à ceux décrits pour la dioxine. Cette toxicité mixte pourrait intervenir dans le mécanisme d'action de polluants importants de notre environnement (PCB, DDT...).

III. Influence des modulations chimiques sur la toxicité d'une molécule

Précédemment, on s'est intéressé au mécanisme qualitatif de la toxicité, sans préciser si celle-ci était aiguë ou à long terme et si elle revêtait ou non les mêmes aspects pour des types de toxiques bien déterminés.

En fait, les modifications apportées à la structure d'une molécule donnée, peuvent avoir une incidence importante sur ces différents aspects de la toxicité.

III.1. Influence sur la toxicité aiguë

Les premières tentatives entreprises pour établir des relations structure-toxicité, en vue de corréliser dans une même série la structure moléculaire avec la DL_{50} , ont été suivies de plus ou moins de succès. Toutefois A. M. Relimpio (31) a trouvé une excellente corrélation mathématique dans la série des esters phénoliques de méthyl-phosphonates d'éthyle. Leur toxicité aiguë augmente considérablement lorsqu'on passe d'un composé ayant en *para* un substituant donneur d'électrons (OCH_3 , OC_2H_5) à une structure présentant un groupement accepteur d'électrons (CN, NO_2 ...) * comme l'indique le schéma 27.

Cet auteur a par ailleurs montré (31a) qu'il existait une bonne corrélation entre l'activité anticholinestérasique, et donc la facilité d'hydrolyse de ces composés, et leur toxicité chez la mouche domestique.

III.2. Influence sur la toxicité à long terme

Beaucoup de travaux sont encore consacrés aux éventuelles relations entre la structure et la toxicité à long terme en particulier

* La métabolisation rapide d'un thioéther (CH_3S^-) ou d'un sulfoxyde (CH_3SO^-) en sulfone ($CH_3SO_2^-$) peut expliquer la position en dehors de la courbe de ces deux substituants

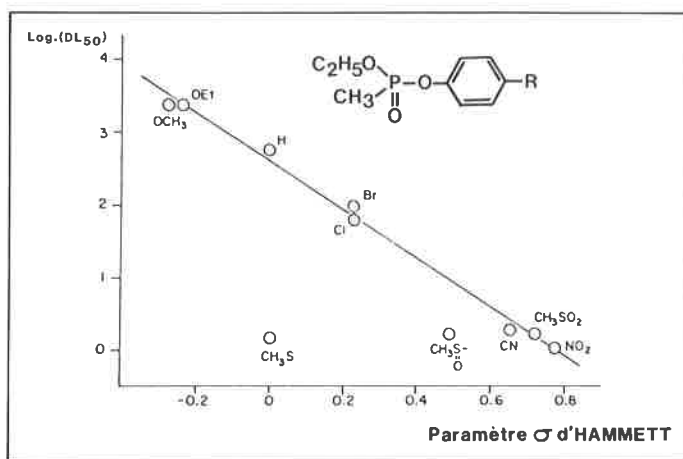


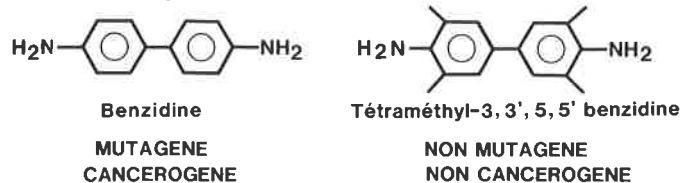
Schéma 27. Influence des substituants en *para* dans la série des esters phénoliques de méthyl-phosphonates d'éthyle sur la toxicité aiguë chez la mouche domestique (31^b)

celles qui concernent les interactions avec l'ADN (mutagenèse, cancérogenèse, tératogenèse...).

L'étude du pouvoir cancérogène de différentes amines aromatiques a, par exemple, permis de proposer, pour remplacer les arylamines cancérogènes, des produits non génotoxiques que ce soit dans leur utilisation en synthèse ou comme réactif de caractérisation.

* Au maximum, il se fixe moins de 1 molécule de dioxine pour 10^{11} nucléotides (ADN d'hépatocytes de Rats) soit des quantités 5 à 6 fois moins importantes que pour les cancérogènes classiques [10].

La benzidine puissant cancérigène vésical chez l'Homme, est un réactif couramment utilisé (même dans les protocoles officiels) pour la détection des traces de sang. Il peut cependant être avantageusement substitué, dans la plupart de ses usages, par la tétraméthyl-3, 3', 5, 5' benzidine (TMB) qui n'est ni mutagène, ni cancérigène (12) :

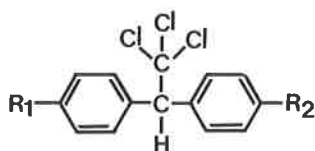


Cette différence de génotoxicité pourrait s'expliquer par l'impossibilité pour la tétraméthyl-3, 3', 5, 5' benzidine, d'être, par suite d'encombrement stérique (effet ortho-ortho'), métabolisée comme la benzidine par N-acétylation, puis N-hydroxylation en une entité réactive capable de générer un ion nitrénium susceptible de se combiner à l'ADN*

III.3. Influence sur l'écotoxicité

Dans le domaine des pesticides beaucoup de travaux sont consacrés à l'étude des éventuelles relations entre la structure des composés actifs et leur impact sur l'environnement. Ainsi dans la série des insecticides organochlorés de la famille du dichlorodiphényltrichloréthane (DDT), des relations intéressantes ont été mises en évidence entre la nature des substituants situés en position *para* des deux noyaux aromatiques, et le pouvoir d'accumulation de ces produits dans les écosystèmes. Pour une même toxicité aiguë sur une espèce animale donnée (moustique : *Culex pipiens*) on remarque que la biodégradabilité varie dans des proportions considérables en remplaçant les atomes de chlore en *para* par des substituants métabolisables.

Si la biotransformation est impossible avec des chlores en *para*, elle est par contre de plus en plus facile lorsqu'on passe d'un méthoxy à un méthyle, puis surtout à un thiométhyle :



COMPOSÉS R ₁ = R ₂	BIODÉGRADABILITÉ	FACTEUR D'ACCUMULATION	DL ₅₀ (PPM) CHEZ <i>CULEX PIPPIENS</i>
Cl	0,015	84,500	0,07
OCH ₃	0,94	1,545	0,07
CH ₃	7,14	140	0,06
S-CH ₃	47,00	5,5	0,21 (*)

Tableau 1. Influence des substituants en *para* dans la série du DDT sur la biodégradabilité et l'accumulation dans les écosystèmes (22).

* La facilité de métabolisation par les insectes des produits présentant une fonction thioéther (CH₃S⁻) explique cette diminution de la toxicité.

IV. Les « toxicophores »

Les exemples précédents choisis volontairement parmi des molécules bien connues pour leur activité toxique, illustrent les relations qui peuvent exister entre la structure moléculaire et la toxicité.

L'analyse de ce type de relations peut être encore améliorée en recherchant sur une molécule donnée l'éventuelle présence de « toxicophores »**, c'est-à-dire des fonctions ou des parties de molécules qui seraient porteuses de la toxicité. Dans cette démarche, qui peut sembler téméraire on s'inspirera de la notion plus souvent évoquée de « pharmacophore » avancée par R.

* Il est important d'éviter toute généralisation rapide. Ainsi le diméthyl-3, 5 amino-4 biphenyle est, tout comme l'amino-4 biphenyle, mutagène et cancérigène chez la Souris (12b).

** Terme proposé ici pour désigner ce que E. J. Ariens (2) nomme le « groupement toxicogénique », et qui paraît présenter l'avantage d'établir un parallélisme étroit avec le concept de pharmacophore.

Royer (33) et dont l'impact en pharmacologie a été notamment développé par J.-C. Gagnault (8).

IV.1. Le concept et ses limites

Bien que la molécule soit un tout, son activité intrinsèque (thérapeutique ou toxique) paraît être reliée, dans un certain nombre de cas, à des fragments moléculaires précis, alors que son aptitude à atteindre la cible serait plutôt reliée à d'autres parties de la molécule plus directement en relation avec des facteurs physicochimiques. Le « pharmacophore » ou le « toxicophore » peut se reconnaître au fait que toute modulation chimique qu'il subirait modifierait ou supprimerait totalement son activité, tandis que son transfert sur une molécule quelconque aurait des chances de conférer à cette dernière, l'activité qualitative de la première molécule. En revanche, les modulations chimiques apportées à la molécule ailleurs que sur le « pharmacophore » ou le

« toxicophore » n'en altèrent pas vraiment l'activité qualitative mais seulement l'intensité d'action.

Cette notion de « toxicophore » comme celle de « pharmacophore » dont elle est un cas particulier, est à interpréter avec la plus grande prudence et il faut bien se garder de toute généralisation excessive. Ainsi l'introduction d'un substituant sur une molécule renfermant un « toxicophore » peut modifier ou supprimer l'activité toxique. Par ailleurs, le même type de récepteur sollicité par un même « toxicophore » peut se retrouver sur plusieurs systèmes physiologiques (système nerveux, système cardio-vasculaire...) et provoquer ainsi des réponses différentes selon que la molécule porteuse de ce « toxicophore » atteint, en fonction de ses propriétés physicochimiques, l'un ou l'autre de ces systèmes cibles.

La nature chimique d'un toxicophore peut être très variable : fonction isolée telle qu'une aziridine, ensemble de fonctions comme dans le cas d'une γ dicétone, ou encore partie de molécule. Enfin, il peut s'agir d'une fonction activée par voie enzymatique. On trouvera dans cette dernière catégorie aussi bien des intermédiaires réactifs cationiques (carbocation, nitrénium, sulfonium...) que radicalaires (radicaux simples, cations-radicaux, anions-radicaux...).

Bien entendu, la position relative du « toxicophore », les interactions spatiales, la géométrie de l'ensemble moléculaire, ainsi que bien d'autres facteurs structuraux, peuvent avoir une influence considérable sur l'activité intrinsèque de la molécule et masquer ainsi le rôle propre du groupement actif.

Pour se représenter le concept de « toxicophore » comparativement à celui de « pharmacophore », on peut développer (Schéma 28) l'image clef-serrure de P. Ehrlich appliquée à des molécules actives (clefs) et aux cibles ou récepteurs (serrures). On tiendra compte du fait que ces molécules peuvent être des « clefs » directement actives (médicaments, toxiques) ou des « ébauches de clefs » indirectement actives (prodrugs, protoxiques).

Bien entendu les unes ou les autres peuvent être spécifiques (clef de sûreté) ou aspécifiques (passe-partout) selon la nature du « pharmacophore » ou du « toxicophore » (panneton de la clef) et celle du récepteur.

On conçoit que la connaissance ou la méconnaissance de ces « toxicophores » directs mais surtout indirects a ou devrait avoir une valeur capitale pour prévoir les toxicités souhaitées dans certaines limites (pesticides, molécules antitumorales...) ou pour tenter de les diminuer ou de les faire disparaître lorsqu'elles sont indésirables.

IV.2. Exemples de « toxicophores » et de « protoxiphores »

Sur le tableau 2 sont rassemblés quelques exemples de toxicophores appartenant à des séries variées, ainsi que le type de toxicité susceptible d'être induit par des molécules porteuses de ce groupement actif à « haut risque ».

Il faut remarquer que les « toxicophores » les mieux individualisés se retrouvent dans les molécules douées d'activité génotoxique dans lesquelles il est généralement facile de localiser la fonction responsable du pouvoir mutagène et (ou) cancérigène. Ainsi beaucoup de cancérigènes vrais renferment un « toxicophore » facilement identifiable (26a, b).

Au niveau des « protoxiques » défini précédemment (partie A, janvier 84, p.23) on peut rechercher la présence d'un « protoxiphore » qui nécessitera une activation généralement enzymatique pour devenir un groupement « toxicophore » actif.

Ainsi dans la famille des amines aromatiques cancérigènes (β -naphtylamine, amino-4 biphényle...) la fonction amine primaire doit être considérée comme un « protoxiphore ». Cette amine doit en effet (cf. métabolisation de la β -naphtylamine, schéma 18, page 26) subir une N-oxydation enzymatique pour former l'hydroxylamine correspondante (cancérigène ultime) qui est le véritable « toxicophore » réactif.

Comme l'indique le tableau 3, certains « protoxiphores » conduisent à des « toxicophores » bien définis (alcènes \rightarrow époxydes...). Par contre, dans de nombreux cas, la nature exacte du « toxicophore » résultant de l'activation enzymatique du

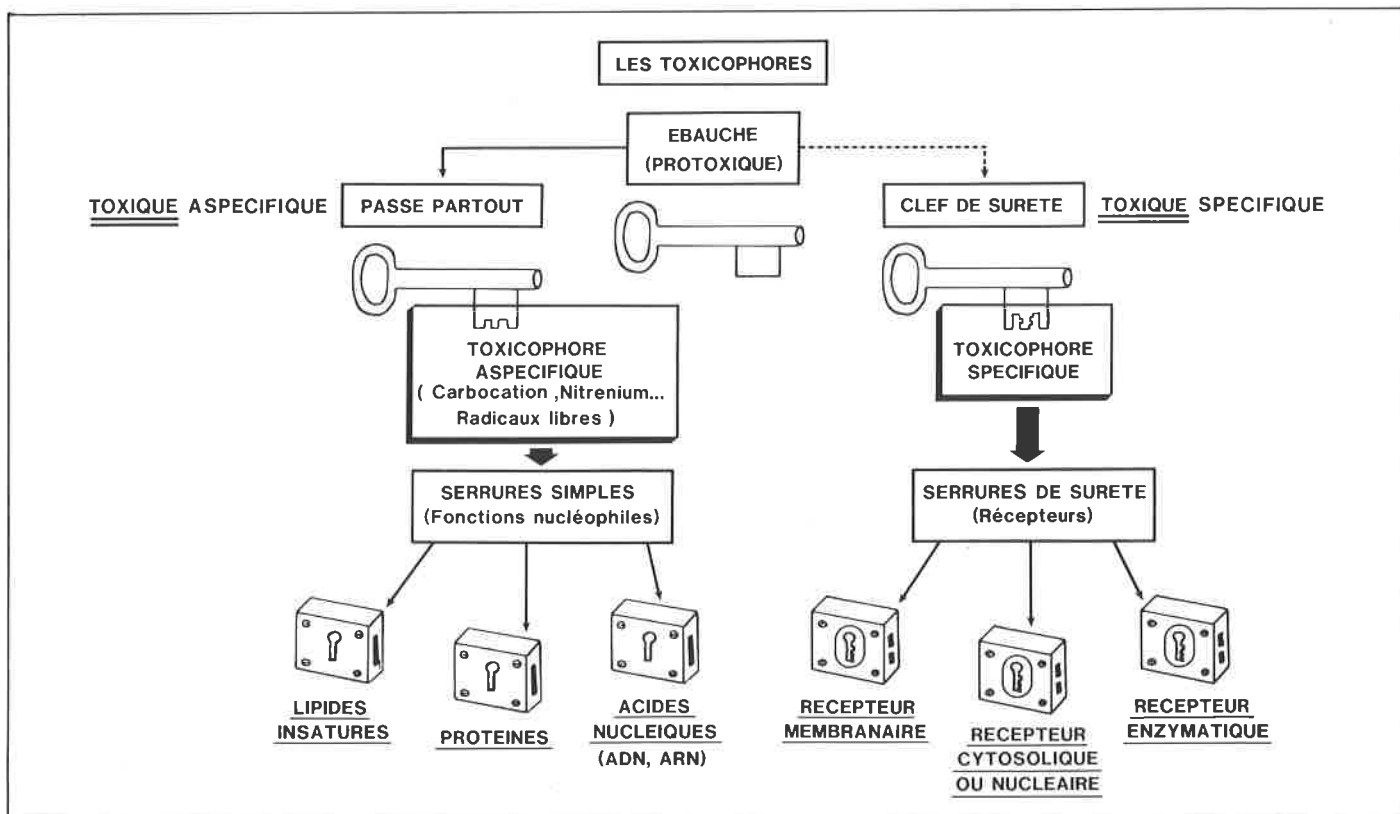


Schéma 28

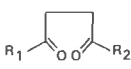

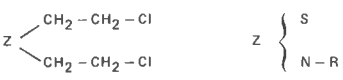
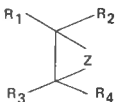
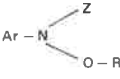
Toxicophore	Type de toxicité
 $\left. \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \right\} \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$ <p>Dicétones-1,4 (& dicétones)</p>	Neurotoxique (Polynévrite)
 <p>Ortho Para</p> $Z \left\{ \begin{matrix} \text{O} & \text{Quinones} \\ \text{N-R} & \text{Quinonimines} \end{matrix} \right.$	Allergène
$\text{R-O-CH}_2\text{-Cl}$ <p>Éthers chlorométhyle</p>	Mutagène Cancérogène
 <p>Dérivés bis-chloroéthyle</p>	Mutagène Cancérogène
 $Z \left\{ \begin{matrix} \text{O} & \text{Époxydes} \\ \text{S} & \text{Épisulfures} \\ \text{N-R} & \text{Aziridines} \end{matrix} \right.$	Mutagène Cancérogène
 $Z = \text{H}, \text{C}-\text{CH}_3$ $\text{R} = \text{H}, \text{SO}_3\text{H}, \text{PO}_3\text{H}_2$ <p>Hydroxylamines, Esters d'hydroxylamine</p>	Méthémoglobinisant Mutagène Cancérogène

Tableau 2. Exemples de toxicophores

« protoxicophore » n'est pas encore déterminée avec certitude. De plus, une même fonction peut être activée selon différents mécanismes et former ainsi plusieurs « toxicophores ».

Toutes ces considérations incitent à une certaine prudence, dans la généralisation de ces notions de fonctions à « haut risque » (26a).

Conclusion

Après un certain nombre de rappels concernant l'origine de la notion de toxicité et les conditions de son expression (nature et concentration du toxique, biodisponibilité et métabolisme en fonction de l'espèce, cibles), l'étude est centrée sur les relations structure-toxicité. Il a semblé en effet intéressant d'examiner surtout la façon dont la « structure-physique » et plus souvent encore la structure chimique d'un produit (ou de ses métabolites) intervient sur le mécanisme de sa toxicité. Ceci conduit à distinguer trois types principaux de cytotoxicité qualifiés respectivement de spécifique lorsque le toxique (ou ses métabolites) agit sur des récepteurs (membranaires, cytosoliques, nucléaires, enzymatiques), globale quand le toxique ou principalement ses métabolites réagissent chimiquement de façon relativement aspécifique sur les macromolécules (protéines, lipides, sucres, acides nucléiques) et mixte si la toxicité de la substance procède des deux types précédents. Ensuite, des exemples d'incidence possible sur différentes formes de toxicité (aiguë, à long terme, écotoxicité) de modulations chimiques, ont été recherchés avant de préciser le concept de « toxicophore » et ses limites en l'illustrant par quelques

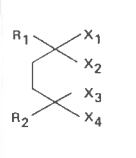
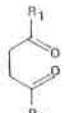
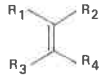
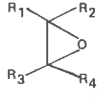
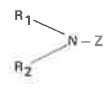

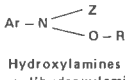

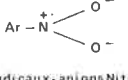
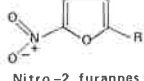
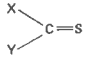
Protoxicophore	Toxicophore
 $\left. \begin{matrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \end{matrix} \right\} \text{H, OH, =O}$ $\left. \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \right\} \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \dots$ <p>Alcanes, Alcools, Cétones, ...</p>	 <p>Dicétones-1,4 (& dicétones)</p>
 <p>Alcènes</p>	 <p>Époxydes</p>
 $Z \left\{ \begin{matrix} \text{N=O} & \text{Nitrosamines} \\ \text{N-R}_3 & \text{Hydrazines} \\ \text{N=N-R}_3 & \text{Triazènes} \end{matrix} \right.$?
 $Z = \text{H} \quad \text{Amines aromatiques}$ $Z = \text{C}-\text{CH}_3 \quad \text{Amides aromatiques}$	 <p>Hydroxylamines Esters d'hydroxylamines</p>
 <p>Nitroarènes</p>	 <p>Radicaux-anions Nitro</p>
 <p>Nitro-2 furannes</p>	?
 $\begin{matrix} X = \text{R} & Y = \text{NH}_2 \\ X = \text{NH-R} & Y = \text{NH}_2 \\ X = Y = \text{S} = & (\text{sulfure de carbone}) \end{matrix}$ <p>Composé thiono</p>	?

Tableau 3. Exemples de protoxicophores et des toxicophores correspondants

cas précis. Le développement de cette approche rationnelle des relations structure moléculaire-toxicité permettra de cerner encore mieux le risque toxique et de donner des moyens de moins en moins empiriques de le diminuer ou au contraire de l'utiliser comme protection (pesticides...). Ceci fait apparaître la notion rarement évoquée, semble-t-il, du rôle positif éventuel de la toxicologie notamment par l'exploitation des relations structure-toxicité*. Finalement, les progrès les plus spectaculaires en toxicologie procèdent déjà et surtout procéderont d'une meilleure compréhension des mécanismes biochimiques de la toxicité (25) et principalement de leur exploitation par le chimiste. Cependant, comme dans le cas de la recherche du médicament, les conditions du succès passent par la création d'interfaces entre chimie et biologie (30). C'est peut-être à partir d'une telle interaction que pourra se développer une « toxicochimie » prospective susceptible de prévoir pour un composé donné, les éventuelles relations entre structure moléculaire et toxicité.

* Le développement de cet aspect sera peut être envisagé par les auteurs dans un nouvel article de cette revue.

Bibliographie (partie B)

- (1)* A. Albert : « Selective Toxicity. The physico-chemical basis of therapy », 6 nd, 1979, Chapman and Hall London.
- (2)* E. J. Ariens : « Design of Safer Chemicals ». Chapter 1 pp. 1-

* Les n° de références suivis d'un astérisque correspondent à des ouvrages ou à des articles généraux.

46. Dans « Drug Design »; E. J. Ariens ed. Vol IX, 1980, Academic Press New York.
- (3)* M. J. Brabec et I. A. Bernstein : « Cellular, subcellular and molecular targets of foreign compounds ». Chap. II pp. 29-47. Dans A. L. Reeves : « Toxicology, principles and practice » Vol. I, 1981, John Wiley and Sons, New York.
- (4)* Casarett and Doull's Toxicology : « The basis science of poisons », 2^e Ed.-Unit II Systemic Toxicology, 1980, pp. 178-354, Mac Millan Pu, New York.
- (5) D. Couri et M. Milks : « Toxicity and metabolism of the neurotoxic hexacarbon : n-hexane, hexanone-2 and hexanedione-2,5 », *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 1982, 22, 145.
- (6) M. Damiens : « L'affaire Seveso »; *L'actualité chimique*, mai 1983, 5, 53.
- (7) a) A. P. De Caprio, E. J. Olajos et P. Weber : « Covalent binding of a neurotoxic n-hexane metabolite : conversion of primary amines to substituted pyrrole adduct by 2,5-hexanedione »; *Toxicol. Appl. pharmacol.*, 1982, 65, (3), 440.
- b) A. P. De Caprio, L. N. Strominger et P. Weber : « Neurotoxicity and protein binding of 2,5-hexanedione in the hen »; *Toxicol Appl. Pharmacol.*, 1983, 68, (2), 297.
- (8)* J.-C. Gagnault : « Pharmacochimie »; Monographie dans *Encyclopaedia universalis Symposium II*, 1980, Paris.
- (8b)* J.-C. Gagnault : « Les principes de la recherche du médicament » Technique et documentation, 1982, Librairie Lavoisier, Paris.
- (9) F. P. Guengerich, W. M. Crawford, J. Y. Domoradzki, T. L. Macdonald et P. G. Watanabe : « In vitro activation of 1,2-dichloroethane by microsomal and cytosolic enzymes »; *Toxicol Appl. Pharmacol.*, 1980, 55, 303.
- (10) T. M. Guenther, J. M. Fysh et D. W. Nebert : « 2, 3, 7, 8, tetrachlorodibenzo-p dioxin : Covalent binding of reactive metabolic intermediates, principally to protein in vitro »; *Pharmacology*, 1978, 19, 12.
- (11) D. E. Hathway et G. F. Kolar : « Mechanisms of reaction between ultimate chemical carcinogens and nucleic acid »; *Chem. Soc. Rev.*, 1980, 9, (2), 241.
- (12) V. R. Holland, B. C. Saunders, F. L. Rose et A. L. Walpole : « A safer substitute for benzidine in the detection of blood »; *Tetrahedron*, 1974, 30, 3299.
- (13) A. M. Jeffrey, K. W. Jennette, S. H. Blobstein, I. B. Weinstein, F. A. Beland, R. G. Harvey, H. Kasai, I. Miura et K. Nakanishi : « Benzo [a] pyrene nucleic acid derivative found in vivo. Structure of a benzo [a] pyrene tetrahydrodiol epoxydeguanosine adduct »; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 5714.
- (14) F. F. Kadlubar, L. E. Unruh, F. A. Beland, K. M. Straub et F. E. Evans : « In vitro reaction of the carcinogen, N-hydroxy-2-naphthylamine, with DNA at the C-8 and N-2 atoms of guanine and at the N-6 atom of adenine »; *Carcinogenesis*, 1980, 1, 139.
- (15) B. Kalyanaraman : « Detection of toxic free radicals in biology and medicine ». *Reviews in biochemical toxicology* Vol. IV p. 73-139, E. Hodgson, J. R. Bend et R. M. Philpot Ed, 1982, Elsevier Biomedical. New York.
- (16) a) H. Kappus et H. Sies : « Toxic drug effects associated with oxygen metabolism : redox cycling and lipid peroxidation »; *Experientia*, 1981, 37, 1233.
- b) H. Sies and Cadenas : « Biological basis of detoxication and oxygen free radicals », pp. 181-211, dans J. Cardwell et W. B. Jacoby : « Biological basis of detoxication », 1983 Academic Press, New York.
- (17) M. Lange et D. Mansuy : « N-Substituted porphyrine formation from carbene ironporphyrine complexes : a possible pathway for cytochrome P 450 heme destruction »; *Tetrahedron Lett.*, 1981, 22, 2561.
- (18) P. D. Lawley : « DNA as a target of alkylating carcinogens », *Br. Med. Bull.*, 1980, 36, 19.
- (19)* D. C. H. McBrien et T. F. Slater : « Free radicals, lipid peroxidation and cancer », 1982, Academic Press, London.
- (20) T. L. Macdonald : « Chemical mechanisms of halocarbon metabolism ». *C.R.C. Critical reviews in Toxicology*, 1982, 11, (2), 85.
- (21)* a) R. P. Mason : « Free radical metabolites of foreign compounds and their toxicological significance », dans « Reviews in biochemical toxicology », ed. by. E. Hodgson, J. R. Bend et R. M. Philpot, pp. 151-200, 1979, Elsevier North Holland, inc, New York.
- b*) R. P. Mason : « Free radical intermediates in the metabolism of toxic chemicals », dans « Free radicals in biology », Pryor WA ed. Vol. 5, pp. 161-222, 1982, Academic Press, New York.
- c) R. P. Mason et C. F. Chignell : « Free radicals in pharmacology and toxicology. Selected topics ». « *Pharmacol. Rev.* », 1982, 33, (4), 189.
- (22)* R. L. Metcalf et J. J. Mc Kelvey : « The future for insecticides. Needs and prospects », 1976, Wiley, New York.
- (23) E. C. Miller : « Some current perspective on chemical carcinogenesis in humans and experimental animals : presidential address ». *Cancer Res.*, 1978, 38, 1479.
- (24)* E. C. Miller et J. A. Miller : « Reactive metabolites as key intermediates in pharmacologic and toxicologic responses : exemples from chemical carcinogenesis », dans « Biological reactive intermediates », Part II pp. 1-21, R. Snyder, D. V. Parke, J. J. Kocsis, D. J. Jollow, C. G. Gibson et C. M. Witmer Ed. 1982, Plenum Press, New York.
- (25)* A. Picot : « Aspect biochimique de la toxicité de diverses substances chimiques (solvants, produits mutagènes, cancérigènes... »), 1979, CNRS, Gif-sur-Yvette.
- (26) a) A. Picot : « Les agents alkylants : cancérigènes potentiels pour l'homme ? » *Information toxicologique*, 1979, n° 5, CNRS, Gif-sur-Yvette.
- b) A. Picot : « Risques liés à la manipulation des produits cancérigènes Part. A. Principaux produits cancérigènes (ou potentiellement cancérigènes) utilisés dans les laboratoires »; *L'actualité chimique*, mars 1983, p. 25-40.
- c) A. Picot : « Liste provisoire de quelques cancérigènes chimiques pour l'Homme » *Information toxicologique*, 1979, n° 5, CNRS, Gif-sur-Yvette.
- (27)* a) A. Picot : « Le lindane », 1982, CNRS, Gif-sur-Yvette.
- b) A. Picot : « Le lindane : un insecticide en sursis ? » *La Recherche*, décembre 1983, 14, p. 1584.
- (28) A. Picot, J.-C. Gagnault, R. Glomot : « Les principaux aspects des relations entre la structure moléculaire et la toxicité », Partie A, dans *L'actualité chimique*, janvier 1984, p. 22.
- (29) A. Roland et J. C. Knutson : « 2, 3, 7, 8 tetrachlorodibenzo-p-dioxin and related halogenated aromatic hydrocarbons : examination of the mechanism of toxicity »; *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 1982, 22, 517.
- (30) P. Poitier : « L'interface chimie-biologie, clé de la recherche thérapeutique »; Journées internationales pharmaceutiques, Faculté de Pharmacie de Paris, 19 septembre 1983.
- (31) a) A. M. Relimpio : « Relation between chemical structure and biological activity of anticholinesterases »; *Gen. Pharmc.*, 1978, 9, 49.
- b) R. P. Hanzlik : « Effects of substituents on reactivity and toxicity of chemically reactive intermediates. » *Drug metabolism reviews*, 1982, 13, (2), 207.
- (32) S. H. Roth : « Physical mechanisms of anesthesia », *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 1979, 19, 159.
- (33)* R. Royer : « Methodologie de la recherche pharmacochimique » Cahier du CEMACO, 1974, ENSCM, Montpellier.
- (34) W. A. Smit, N. S. Zefirov, I. V. Bodriko et M. Z. Krimer : « Episulfonium ions : myth and reality »; *Account. Chem. Res.*, 1978, 12, 282.
- (35)* D. R. Thakker, H. Yagi, M. Nordevist, R. E. Lehr, W. Levin, A. W. Wood, R. L. Chang, A. H. Conney et D. M. Jerina : « Polycyclic aromatic hydrocarbons and carcinogenesis : The Bay-region theory », Vol. III A pp. 727-747 dans J. C. Arcos, Y. T. Wood et M. F. Argus : « Chemical induction of cancer », 1982, Academic Press, New York.
- (36) S. S. Thorgeirsson, H. A. J. Schut, P. Wirth et E. Dybing : « Mutagenicity and carcinogenicity of aromatic amines » pp. 275-292, dans R. S. Bhatnagar « Molecular basis of environmental toxicity », 1980, Ann Arbor Science, Ann. Arbor.
- (37) J. R. Trudell, B. Bösterling et A. J. Trevor : « Reductive metabolism of carbon tetrachloride by human cytochrome P 450 reconstituted in phospholipid vesicles : mass spectral identification of trichloromethyl radical bound to dioleoyl phosphatidylcholine »; *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1982, 79, 2678.

P. Jost ¹
B. Heulin ²

Réalisation d'un dosage contrôlé par micro-ordinateur

L'acquisition et le traitement des données sont une préoccupation essentielle dans de nombreux domaines et, plus particulièrement, en chimie analytique (1). De ce fait, il est indispensable pour un ingénieur travaillant dans l'industrie chimique d'avoir quelques connaissances dans l'automatisation des procédés analytiques. Pour cette raison, nous avons été amenés à réaliser, en collaboration avec un groupe d'élèves de 1^{re} année de l'E.N.S. de Chimie de Strasbourg, un ensemble automatique de dosage contrôlé par un micro-ordinateur.

I. Objectifs pédagogiques

Le but de ce travail était d'introduire, dans le cadre des travaux pratiques de chimie analytique de 1^{re} année, un dosage acide-base piloté au moyen d'un ordinateur. Une telle manipulation est classique à l'heure actuelle et a été mise au point très souvent par ailleurs (2, 3, 4), d'où l'idée de faire participer un groupe d'élèves à la conception de la manipulation en leur demandant de participer à la conception et à la mise au point du programme. Cette opération a été effectuée au troisième trimestre dans le cadre de travaux en groupes réalisés par les élèves et a fait l'objet d'une présentation d'une heure devant l'ensemble de la promotion, sur le réseau vidéo interne de l'établissement; le micro-ordinateur utilisé, de type APPLE II, se prête particulièrement bien à ce type d'opération car le signal moniteur peut être enregistré directement sur magnéto-cassette.

La mise au point complète de la manipulation a demandé une soixantaine d'heures de travail à un groupe de trois élèves encadrés par un enseignant. Un des élèves avait une connaissance correcte du langage BASIC, les autres s'occupaient de l'aspect électrochimique et analytique du problème (comportement des électrodes, quantitatativité du dosage, etc.).

L'année suivante, le dosage automatisé d'un mélange d'acides faibles a été mis au programme de travaux pratiques afin d'éveiller l'esprit critique des étudiants vis-à-vis des moyens de détection (rapidité, stabilité, reproductibilité, précision), ainsi que vis-à-vis de la manipulation automatisée elle-même. La manipulation est effectuée en même temps que des travaux de chimie analytique classiques. Il est demandé à l'étudiant de comprendre le principe de l'appareillage, les grandes lignes du programme et l'exploitation des résultats. Un document vidéo est mis à sa disposition à cet effet. Ensuite il effectue une brève étude préliminaire sur la réponse des électrodes afin de fournir à l'ordinateur des paramètres de fonctionnement corrects.

Pendant le dosage proprement dit, l'étudiant en contrôle, de temps en temps, le bon déroulement et s'occupe d'autres travaux.

Les données sont traitées par un programme de calcul des points

équivalents basé sur l'exploitation de la dérivée seconde $\left(\frac{\partial^2 \text{pH}}{\partial V^2}\right)$ et par un programme interactif graphique permettant d'ajuster les pK des espèces en présence (ces deux programmes feront l'objet d'une publication).

Sur le plan pédagogique, nous avons pu faire certaines constatations au sujet des réactions des étudiants face à cette manipulation.

Enfin, dans le cadre des travaux en groupe effectués à la fin de chaque année, un groupe de trois étudiants est chargé de développer d'autres applications de ce programme. Ainsi, il a été possible de mettre au point, en 1983, un dosage de métaux alcalino-terreux par voie cinétique d'après des travaux de recherche récents (8, 9).

II. Matériel

Le matériel utilisé est présenté sur la figure 1. Il se compose d'un millivoltmètre - ionomètre - pHmètre ISIS 20000 Tacussel, muni d'une sortie codée BCD, d'une burette électronique Électroburex à servo-moteur (le nombre d'impulsions délivrées par l'ordinateur détermine la quantité de réactif ajoutée).

Nous avons utilisé un micro-ordinateur APPLE II 48 K qui a été

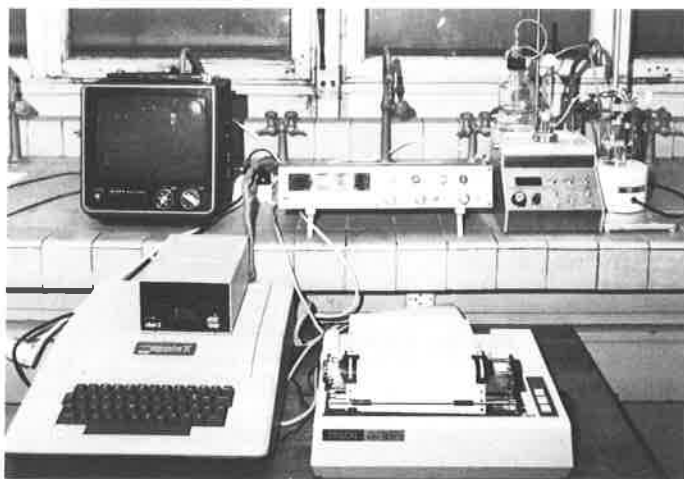


Figure 1. Réalisation d'un dosage contrôlé par micro-ordinateur.

¹ Laboratoire de chimie physique et électrochimie, ERA 166 du CNRS, et ² Département science des matériaux, ERA 679 du CNRS, École Nationale Supérieure de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.

choisi pour ses qualités graphiques et sa facilité de couplage avec un instrument de mesure. Ce micro-ordinateur est équipé d'un lecteur de disques souples APPLE, d'un moniteur Sony et d'une imprimante EPSON MX 80 permettant le tracé graphique.

La transmission des données est assurée par un interface parallèle de 2×8 bits, développé par nous-mêmes à partir d'un adaptateur d'interface Pia Motorola 6820.

Le coût de l'ensemble burette + pHmètre est de 27 000 F, celui de l'ensemble informatique avec l'imprimante et l'écran vidéo est de 16 000 F environ (prix T.T.C.). Il faut signaler que le prix total de cet ensemble est inférieur à celui d'un titrimètre automatique et que le système informatique et la chaîne de titrage peuvent être utilisés séparément.

III. Programme

Le programme est écrit en langage BASIC étendu APPLESOFT. Il est possible, avec la configuration proposée, d'enregistrer 200 points expérimentaux, ce qui est suffisant dans la majorité des cas. Un organigramme simplifié est donné à la figure 2. Il se divise en quatre parties.

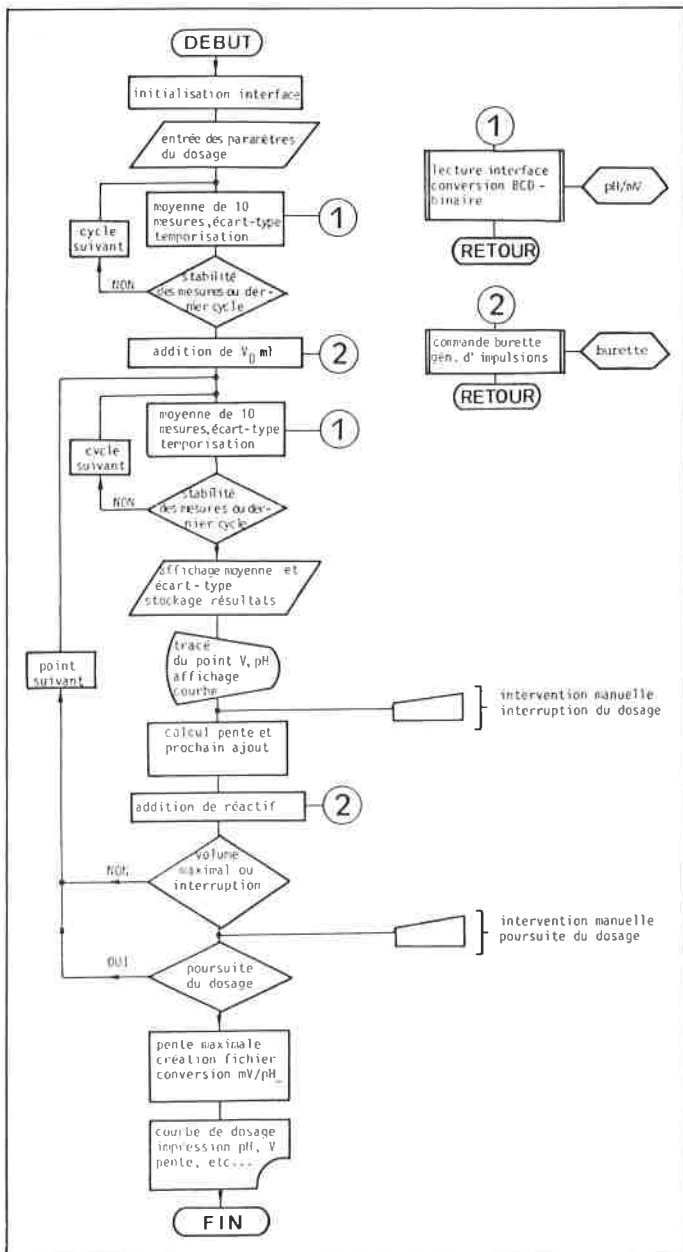


Figure 2. Organigramme simplifié du programme.

1. Entrée des paramètres du dosage

Il est nécessaire d'introduire des paramètres liés aux volumes mis en jeu, des paramètres liés aux caractéristiques des électrodes et à la nature des espèces dosées qui permettent le contrôle de la manipulation par l'ordinateur, enfin des facteurs d'échelle pour le cadrage des courbes sur l'écran.

Un certain nombre d'essais préliminaires sont quelquefois nécessaires pour introduire un jeu de paramètres optimal.

2. Contrôle de la stabilité des mesures

Il s'agit d'un des points importants de ce programme (figure 3). L'ordinateur effectue pour chaque mesure, une étude du potentiel de l'électrode en fonction du temps. A cet effet il calcule la moyenne de 10 lectures du millivoltmètre et compare celle-ci à la moyenne obtenue précédemment. La mesure est considérée comme stable lorsque la différence entre deux moyennes successives est inférieure à une valeur appelée seuil de stabilité, et imposée par l'opérateur.

Cette pratique permet un lissage des fluctuations de courte durée et évite de prendre en compte une *peuso-stabilité* (cette éventualité intervient lorsqu'une fluctuation aléatoire vient compenser exactement une dérive de la mesure). Il est possible de fixer la durée et le nombre maximal de cycles affectés à la recherche de la stabilité afin de concilier les exigences de durée de la manipulation et le

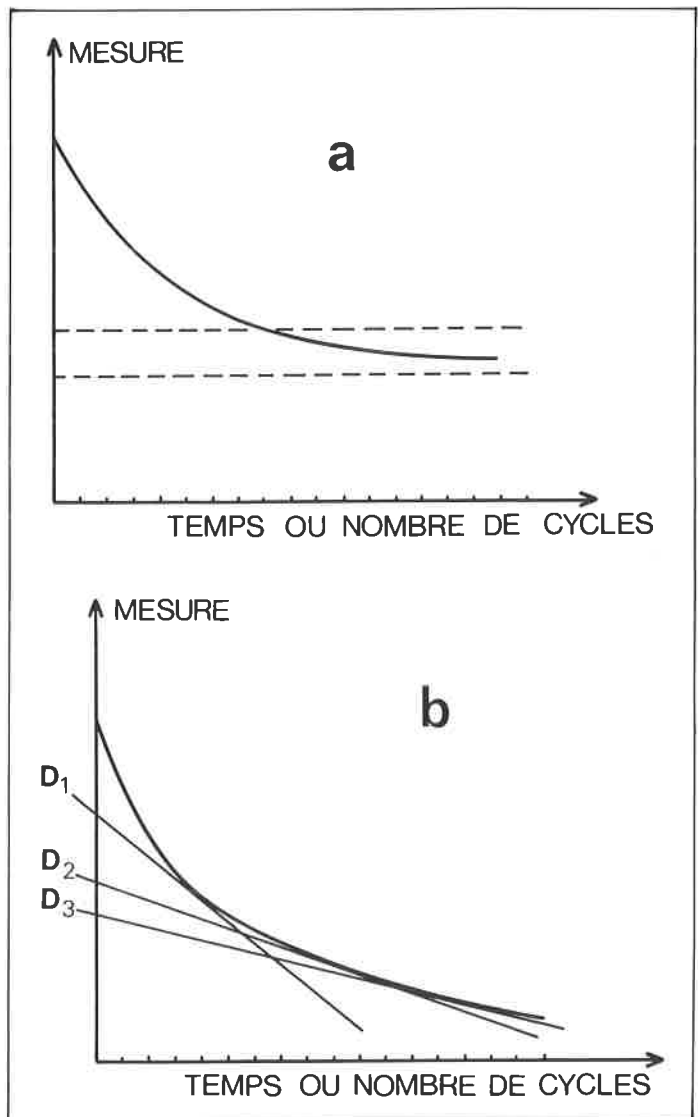


Figure 3. Tests de stabilité :

- a) Stabilité de la mesure;
- b) Stabilité de la dérive.

caractère plus ou moins stable de la mesure (lorsque le nombre maximal d'itérations est atteint, la dernière moyenne calculée est prise en compte).

Afin de permettre un contrôle visuel rapide, les lectures du pHmètre sont constamment affichées au bas de l'écran vidéo. Lorsque la stabilité de l'électrode est acquise, le point représentatif (V, pH) de la dernière mesure vient compléter la courbe de titrage qui apparaît au fur et à mesure de l'avancement du dosage sur la partie de l'écran réservée à la haute résolution graphique. Dans le bas de l'écran vidéo on affiche aussi : la mesure retenue, son écart-type ainsi que le nombre de cycles qui a été nécessaire pour satisfaire les critères de stabilité.

Ces deux derniers paramètres sont gardés en mémoire de façon à permettre d'apprécier les incidents survenus au cours du dosage et qui sont toujours difficiles à détecter *a posteriori* lors d'une manipulation automatisée.

Il est possible, à partir des données précédentes, de calculer un « facteur de qualité » pour chaque mesure, qui peut servir ultérieurement de pondération dans un calcul de pK par la méthode de Gauss-Newton.

Dans une version plus récente du programme, il est possible de tester, non seulement la stabilité de la mesure (processus exposé ci-dessus et figure 3a), mais aussi la stabilité de la dérive (figure 3b). Lorsque ce dernier mode est choisi, l'ordinateur fait une régression linéaire sur des groupes de cinq mesures convenablement étalées dans le temps et teste la stabilité de la pente de la droite de régression calculée sur la mesure en fonction du numéro de cycle (droites D_1 , D_2 et D_3 de la figure 3). Lorsque la dérive est stable, la mesure est *extrapolée* suivant un paramètre fixé par l'opérateur.

Enfin, il est possible, pour des études de cinétique lente ou de dérive d'électrode, d'effectuer des mesures en fonction du temps c'est-à-dire de supprimer la recherche de stabilité ainsi que l'addition de réactif.

Cette partie du programme fait appel à un sous-programme pour la lecture de l'interface, la conversion BCD-binaire, la détermination du signe et la position de la virgule.

Compte tenu de la faible cadence des mesures potentiométriques imposée par le pHmètre (1 mesure toutes les 0,8 seconde), nous avons programmé toutes les instructions de transfert des données en langage évolué. Cette façon de procéder nous semble plus pédagogique et il s'est révélé que le principe de fonctionnement de l'interface était généralement bien compris, même par des étudiants qui ne possèdent que des connaissances élémentaires du langage BASIC.

Toutefois, nous avons écrit une version du programme comprenant la séquence d'acquisition des données en langage *binnaire*. La vitesse de transfert des données est alors de 3 000 ou de 25 000 mesures par seconde (sur 16 bits) suivant que la conversion BCD-binaire est nécessaire ou non. Par conséquent, ce programme peut être étendu à l'étude de phénomènes d'une durée de l'ordre de la dizaine de millisecondes (cinétique rapide, voltampérométrie cyclique, etc.). Il est alors préférable de synchroniser la saisie de données à l'aide d'une base de temps externe ou d'une carte horloge.

3. Calcul des additions de réactifs

Le premier ajout de réactif est fixé par l'opérateur. Ensuite le volume des ajouts est calculé d'après la pente de la courbe de titrage. L'importance de cet asservissement est fixée par l'opérateur suivant la rapidité ou, au contraire, la finesse recherchée dans l'exécution du dosage.

Cette séquence fait appel à un sous-programme « burette » qui convertit le volume à injecter en impulsions, transmises à la burette automatique par l'adaptateur d'interface Pia.

4. Calculs finaux et présentation des résultats

Lorsque le volume maximal de réactif est atteint, l'ordinateur se remet en mode conversationnel. Il est alors possible de poursuivre le dosage, de recadrer la courbe sur l'écran vidéo, de convertir les mV en pH ou pX, ensuite de créer un fichier et d'imprimer tous les paramètres mesurés ou calculés (pH, mV, volumes, pentes, écart-type sur les mesures etc.). Il est possible de calculer l'équivalence de la valeur maximale de la pente, mais un traitement plus approfondi des données peut s'avérer nécessaire (existence de points d'inflexion multiples). Ce traitement fera l'objet d'une autre publication.

IV. Performances du logiciel

1. Place requise en mémoire

Le programme proprement dit occupe 4,5 K octets auxquels il faut ajouter la place occupée par la page graphique et par les fichiers (18 K octets au total). Ce programme peut donc fonctionner sur un micro-ordinateur de 32 K octets de mémoire.

- Nombre de variables du programme : 42.
- Vitesse d'acquisition des données : 2 à 25000 mesures par seconde suivant la programmation de l'interface et la chaîne de mesure utilisée.
- Durée d'un dosage : 20 minutes à 1 heure suivant la nature du dosage et le nombre de points demandés.
- Contrôle manuel des opérations : l'opérateur est capable, au moyen d'une touche, de reprendre le contrôle à n'importe quelle étape du dosage *sans perte des informations acquises*.

2. Exemples

Le système présenté convient à tous les dosages potentiométriques, quelle que soit la nature des électrodes. Nous montrons, à la figure 4, les courbes obtenues pour différents dosages réalisés à l'électrode de verre : acide fort - base forte (figure 4a), acide phosphorique-soude (figure 4b), mélange acide phosphorique + acide acétique - soude (figure 4c), ainsi que la courbe dérivée correspondant à ce dernier dosage (figure 4d). On peut constater que le dosage effectué sous le contrôle de l'ordinateur permet, grâce au nombre de points traités et aux tests de stabilité mis en jeu, de mettre clairement en évidence l'inflexion due à l'acide acétique, dosé en présence d'acide phosphorique (valeurs des pK : 4,7 pour l'acide acétique et 2,2; 7,2; 12,3 pour l'acide phosphorique).

Ce programme est, par conséquent, très utile pour toutes les études rendues fastidieuses, soit par le grand nombre de points nécessaires pour une exploitation correcte, soit par une difficulté liée à la stabilisation de la mesure, qu'elle soit d'origine chimique ou électrochimique.

V. Observations pédagogiques

La conception et la mise au point de cette manipulation ont suscité beaucoup d'enthousiasme de la part des étudiants chargés de ce travail. Le programme a été écrit, dans ses grandes lignes, dans un temps assez court. Il a seulement été nécessaire, par la suite, de parfaire les tests de stabilité et d'optimiser l'ensemble des variables utilisées.

En revanche, l'utilisation de cette manipulation en routine a posé un certain nombre de problèmes. Bien que ce travail ait été accueilli avec intérêt, la plupart des étudiants (les 3/4) n'ont pas évité certains écueils liés à tout calcul au moyen d'un ordinateur. Les valeurs mesurées (pH, mV) ainsi que les concentrations trouvées ont été souvent données avec une précision illusoire. On remarque aussi une attitude passive et un manque d'esprit critique vis-à-vis du travail de l'ordinateur. Un accent essentiel a pourtant été mis sur l'évaluation de la fluctuation et de la dérive des mesures. Un encadrement vigilant s'avère donc nécessaire pour

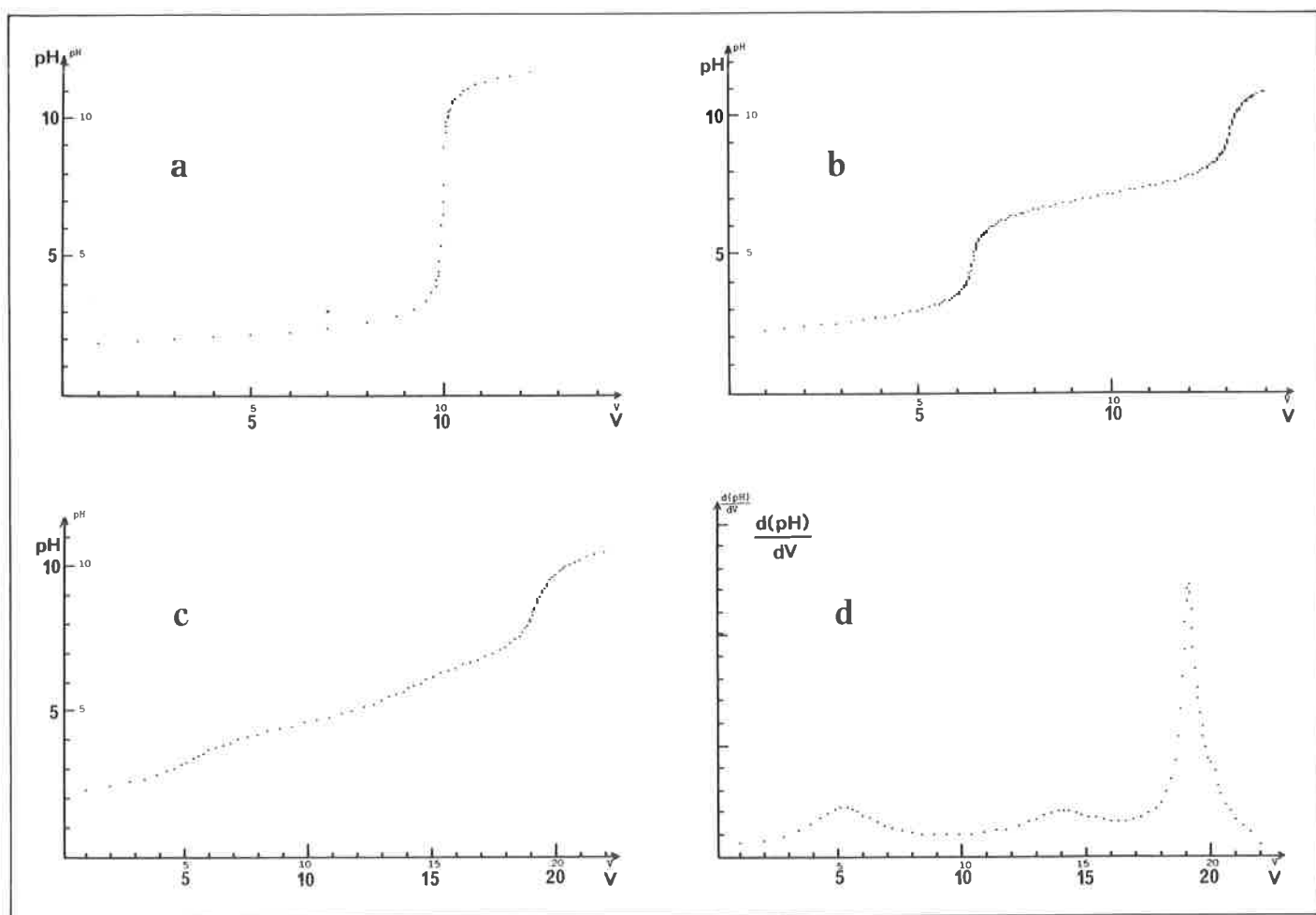


Figure 4. Différents exemples de dosages :

a) Acide fort - base forte; b) Acide phosphorique - soude; c) Mélange acide phosphorique, acide acétique - soude; d) Courbe dérivée de l'exemple c.

éveiller l'esprit critique devant une manipulation de ce type, qualité indispensable dans un enseignement réservé à des élèves-ingénieurs.

VI. Conclusions

Ce travail met en évidence l'importance de la souplesse du logiciel dans l'automatisation d'un procédé de contrôle.

Durant la manipulation, il existe en permanence un échange interactif entre le micro-ordinateur et l'appareil de dosage. De plus, il est facile d'adapter la manipulation à la nature du dosage et aux caractéristiques des électrodes.

La possibilité de stocker des mesures avec une indication sur leur dérive et leur fluctuation permet de les utiliser pour des calculs plus approfondis, tels que les calculs de pK par la méthode de Gauss-Newton (5, 6, 7).

Moyennant quelques modifications, ce programme pourra être adapté à d'autres types de manipulations telles que la polarographie ou la spectrophotométrie. Il peut être étendu, par ailleurs, à des méthodes d'analyse cinétique nécessitant une exploitation numérique (8, 9). Le système proposé dépasse donc largement le cadre d'une simple manipulation de routine.

Enfin, la relative simplicité de la méthode de programmation a permis, à des étudiants possédant des connaissances élémentaires

du langage BASIC, de participer à la réalisation du programme. Ce genre de travail sera poursuivi en associant étroitement la manipulation ou le dosage manuel nécessaire à la compréhension de la chimie analytique, à la réalisation de logiciels correspondant à ces mêmes dosages automatisés. Ceci amène l'étudiant à une démarche intellectuelle intéressante sur le plan de la compréhension et de l'utilisation des processus automatisés.

Remerciements : Nos remerciements vont à M. D. Durrenberger, électronicien, qui a réalisé le montage de l'interface de transfert des données.

Bibliographie

- (1) S. P. Perone, *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 1288.
- (2) L. M. Doane, J. T. Stock et J. D. Stuard, *J. Chem. Educ.*, 1979, **56**, 415.
- (3) S. Engh., K. L. Ratzlaff, *J. Chem. Educ.*, 1980, **57**, 815.
- (4) Ch. R. Martin, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 803.
- (5) L. G. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 1962, **16**, 159.
- (6) W. E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, 1965, **42**, 96.
- (7) F. J. C. Rossoti, H. S. Rossoti et R. J. Whewell, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, 1971, **33**, 2051.
- (8) B. G. Willis, W. H. Woodruff, J. R. Frysinger, D. W. Margerum et H. L. Pardue, *Analyt. Chem.*, 1970, **42**, 1350.
- (9) A. M. Albrecht Gary, J. P. Collin, P. Jost, Ph. Lagrange et J. P. Schwing, *The Analyst*, 1978, **103**, 227.

G. Bonneau ¹
H. Cardy ¹
P. Iractcabal ¹
A. Dumon ²

La micro-informatique, outil didactique dans l'enseignement expérimental de la chimie en 1^{re} année d'Université *

I. Contexte pédagogique

Dans le cadre des travaux pratiques de chimie du DEUG B 1^{re} année à l'Université de Pau (6 groupes de 25 étudiants), nous avons conçu une série de six manipulations (de 4 heures) basées sur la « technique des objectifs pédagogiques » (1). Le choix des manipulations a été effectué en tenant compte des objectifs, du public étudiant et des contraintes universitaires.

1. Les objectifs

Objectif terminal

L'étudiant doit être capable d'utiliser une démarche scientifique pour la résolution d'un problème basé sur l'expérimentation.

Objectifs intermédiaires

L'étudiant doit être capable :

1. après avoir pris connaissance de la verrerie volumétrique et avoir appris à la manipuler :
 - de préparer une solution en choisissant le matériel correspondant à la précision demandée,
 - d'avoir une attitude critique vis-à-vis des résultats expérimentaux (validité, reproductibilité, incertitude, erreur systématique, honnêteté);
2. après avoir identifié les variables intervenant sur un phénomène physico-chimique donné, de relier entre elles ces variables pour en tirer une loi;
3. d'élaborer le mode opératoire d'un dosage relativement complexe à partir de données introductives relatives aux composés intervenant dans le dosage.

2. Le public étudiant

Les étudiants sont en général peu motivés par l'enseignement de la chimie. Il nous a semblé préférable de concevoir des manipulations

traitant de problèmes se rapportant à la vie courante.

Les étudiants présentent un certain nombre de lacunes en chimie à l'entrée à l'Université (2). Les travaux pratiques serviront en partie à combler certaines de ces lacunes.

3. Les contraintes universitaires

L'intégration cours-travaux pratiques n'étant pas possible par suite de contrainte institutionnelles, nous n'avons pas recherché un lien direct avec le cours. Ce choix nous a permis de faire travailler tous les étudiants (en binômes) sur la même manipulation pendant la même séance.

Le fonctionnement simultané de 12 postes de travaux pratiques a nécessité la mise en place de manipulations d'un coût de fonctionnement peu élevé ou pouvant être réalisées grâce au regroupement du matériel présent dans l'ensemble des laboratoires.

Problèmes rencontrés

A l'issue des deux premières années de fonctionnement, nous avons constaté que les objectifs intermédiaires définis ci-dessus n'étaient que très rarement atteints par l'étudiant sans aide de l'enseignant.

- Étaient-ils trop ambitieux ?
- La méthode d'enseignement était-elle mal adaptée à la réalisation des objectifs ?

Il est vrai que, pour atteindre ces objectifs qui demandent la mise en œuvre de processus cognitifs complexes par l'étudiant, il est nécessaire de guider ce dernier dans sa démarche. L'enseignant n'est pas toujours apparu comme étant le meilleur guide possible, soit qu'il ne soit pas suffisamment disponible pour répondre aux étudiants, soit qu'il en dise trop ou trop peu.

Il nous a donc paru souhaitable d'introduire dans la salle de T.P. un autre interlocuteur disponible en permanence et apportant les mêmes renseignements à tous : le micro-ordinateur (TRS 80).

II. Relations entre travaux expérimentaux et micro-informatique

Dans une classification possible des logiciels de l'EAO, le mode d'utilisation choisi est le mode tutoriel : la micro-informatique est considérée ici comme un outil pédagogique devant guider

l'étudiant en vue de la réalisation d'objectifs étrangers à la micro-informatique.

De plus, compte tenu du développement considérable de la micro-

¹ Groupes de Recherche en Didactique de la Chimie (GREDIC **), Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64000 Pau, France.

² GREDIC **, ENS Souissi, B.P. 773, Rabat Agdal, Maroc.

* Cet article décrit une expérience pédagogique en cours qui bénéficie du soutien financier du Bureau des Techniques Nouvelles d'Enseignement et de l'Innovation Pédagogique (Min. Ed. Nale.).

** Ce groupe et 5 autres GREDIC constituent par des Conventions établies entre 6 Universités, le Laboratoire Interuniversitaire de Recherches en Didactique de la Chimie (LIRDIC).

informatique et de l'intérêt de son utilisation à tous les niveaux de l'enseignement de la chimie (3), un des buts de son introduction en travaux pratiques de première année est : faire manipuler le plus tôt possible « l'outil » micro-ordinateur par l'étudiant en vue de la réalisation d'objectifs implicites pour :

- le familiariser avec la manipulation de cet outil,
- lui donner envie d'en savoir plus sur le fonctionnement de l'appareil, sur le langage, sur la programmation, cette curiosité devant être exploitée au cours des années ultérieures.

Pour conduire l'étudiant à la réalisation intermédiaire définie ci-dessus, les séquences d'apprentissage suivantes ont été élaborées.

1. Objectif intermédiaire 1

a) Manipulation « Introduction à l'analyse quantitative »

- La première partie de la manipulation doit conduire l'étudiant à « être capable de choisir le matériel nécessaire à la préparation d'une solution compte tenu de la précision demandée » (objectif 1-1^{re} partie).

Pour cela, nous avons choisi de faire déterminer par pesée la quantité exacte d'eau contenue dans 100 ml mesurés respectivement avec un bécher, une éprouvette, une fiole jaugée.

- La deuxième partie de la manipulation doit conduire l'étudiant à être capable d'avoir une attitude critique vis-à-vis des résultats expérimentaux (objectif 1-2^e partie).

Déroulement de la manipulation : prises d'essais de 10 cm³ d'une solution A (de titre inconnu par l'étudiant) versées respectivement dans un bécher gradué, une éprouvette, une fiole jaugée → dilution à 100 cm³ → détermination des trois concentrations par dosage avec une solution B de titre connu donnée (1 mole de A réagit avec 1 mole de B) → mise en commun des résultats → discussion sur les origines possibles de la dispersion observée.

b) Intervention de la micro-informatique : programme « Analyse »

1^{re} partie :

- mise en commun des résultats du groupe, puis de l'ensemble des groupes;
- tracé des histogrammes des volumes déterminés par pesée pour le bécher, l'éprouvette et la fiole jaugée, afin de mettre en évidence les dispersions des résultats et d'en déduire le type de verrerie permettant d'obtenir la meilleure précision.

2^e partie :

- calcul de la valeur moyenne, de l'écart-type;
- rejet des valeurs erronées (le binôme doit refaire la manipulation);
- comparaison de la valeur moyenne à la valeur théorique (entrée par l'enseignant) d'où notion d'erreur systématique.

2. Objectif intermédiaire 2

a) Manipulation « cryométrie » : établissement de la loi

Dans une manipulation précédente, l'étudiant doit, à partir de l'étude de mélanges eau-antigel, eau-NaCl, identifier les variables qui interviennent sur le système.

Lors de cette manipulation, les étudiants réalisent par groupe les mesures d'abaissement cryométriques de trois solutions parmi les solutions suivantes :

- soluté A dans l'eau (6 concentrations différentes);
- soluté B dans l'eau (6 concentrations différentes);
- soluté C dans le benzène (6 concentrations différentes).

b) Intervention de la micro-informatique : programme « CRYO »

- Mise en commun des résultats de tous les groupes. Il est souhaitable de faire réaliser la même manipulation par plusieurs groupes afin de s'assurer de la validité des résultats stockés. Le programme en place permet à tout instant de corriger ou de rejeter les valeurs aberrantes.

- Une fois le stockage terminé le programme propose à l'étudiant une démarche logique visant à l'établissement de la loi de la cryométrie à partir des résultats expérimentaux obtenus par tous.

1^{re} étape : proportionnalité entre l'abaissement cryométrique, et le rapport du poids de soluté au poids de solvant;

2^e étape : proportionnalité entre l'abaissement cryométrique et l'inverse de la masse moléculaire du soluté;

3^e étape : influence de la nature, définition de la constante cryométrique.

3. Objectif intermédiaire 3

a) Manipulation « Les réactions d'oxydo-réduction » :

Dans une partie de cette manipulation, l'étudiant doit proposer un mode opératoire (conditions de pH, but poursuivi à chaque étape) pour le dosage par iodométrie des sucres contenus dans une orange.

Pour cela nous lui donnons :

- les conditions de stabilité de l'iode en solution aqueuse en fonction du pH;
- le principe du dosage iodométrique (direct ou en retour) par le thiosulfate;
- les conditions de la réaction de l'iode sur le glucose;
- le principe de la transformation du saccharose en glucose.

b) Intervention de la micro-informatique : programme « ORANGE »

Pour que l'étudiant puisse réaliser sa manipulation, il est demandé qu'il réponde correctement à une série de questions à choix multiples, soit à partir des données ci-dessus, soit à partir des résultats d'une partie de la manipulation.

Si la réponse est correcte : le mode opératoire détaillé et les renseignements nécessaires à la réalisation de l'étape suivante lui sont communiqués.

Si la réponse est incorrecte, selon les cas :

- des informations complémentaires lui sont données;
- il est renvoyé à la lecture des informations contenues dans le manuel;
- il est invité à recommencer sa manipulation.

Le calcul des concentrations massiques en glucose, saccharose et fructose étant relativement complexe, nous avons introduit dans le programme une partie « aide aux calculs ». Les résultats proposés par l'étudiant aux questions posées par la machine sont comparés aux résultats calculés par celle-ci à partir des résultats de mesures introduits par l'étudiant.

Si la réponse est correcte : le micro-ordinateur propose l'étape de calcul suivante.

Si la réponse est incorrecte : des questions relatives à la démarche de calcul sont posées à l'étudiant et/ou des informations complémentaires lui sont communiquées.

Enfin, une mise en commun des résultats est réalisée par le micro-ordinateur. Elle permet le calcul de la valeur moyenne et de l'écart type.

III. Évaluation. Conclusion

Après deux années d'utilisation de « l'outil micro-informatique » une première évaluation de l'utilité de son introduction dans l'enseignement expérimental de la chimie, en première année du premier cycle universitaire, peut être réalisée par comparaison avec les résultats obtenus lors des années antérieures, sans micro-ordinateur.

- A partir de l'observation du comportement des étudiants par les enseignants et des comptes rendus remis par les étudiants, nous pouvons conclure que l'objectif intermédiaire (2) a été atteint par la majorité des étudiants, ce qui indique que le programme « CRYO » est bien adapté à la réalisation de l'objectif.

- L'observation libre (sans grille d'évaluation) des étudiants et la concertation entre enseignants nous ont suggéré des modifications conduisant à une manipulation telle qu'elle a été décrite plus haut (§ II.1.a) ceci, afin de permettre aux étudiants de réaliser la première partie de l'objectif intermédiaire (1). En ce qui concerne la réalisation de la deuxième partie de cet objectif intermédiaire, il semble, pour cette manipulation, que le programme « ANALYSE » soit bien adapté. Cependant, pour pouvoir conclure avec certitude sur l'atteinte de l'objectif (1) une procédure d'évaluation basée sur des grilles d'observations sera mise en place à partir de cette année, pour l'ensemble des manipulations, afin de vérifier que les savoir-faire et les attitudes visés par cet objectif sont continuellement mis en œuvre par les étudiants.

- En ce qui concerne l'objectif (3), le programme « ORANGE » n'a été utilisé qu'une année, dans sa phase de mise au point, donc dans

des conditions peu satisfaisantes. Il est dès lors difficile de conclure. Il convient cependant de signaler que l'alternance micro-informatique-manipulations semble dérouter les étudiants. La fourniture d'un « fil conducteur » manuscrit, leur permettant de situer à chaque instant l'endroit de la manipulation où ils se trouvent, pourrait résoudre le problème.

A ce stade de l'expérience nous pouvons, d'ores et déjà, conclure que l'introduction du micro-ordinateur dans la salle de T.P. conduit à de nettes améliorations quant aux possibilités d'atteinte par les étudiants d'objectifs relativement ambitieux. Il faut cependant signaler que si l'on veut que l'utilisation de cet outil soit pleinement efficace il paraît nécessaire d'utiliser, pour un effectif de 25 étudiants par séance, trois micro-ordinateurs interconnectés, dont un joue le rôle de mémoire centrale (stockage des résultats des étudiants).

Bibliographie

- (1) D. Hameline, « Les objectifs pédagogiques », Ed. E.S.F. 1979.
- (2) A. Dumon, H. Cardy et P. Iratcabal, « Technique des objectifs pédagogiques et enseignement expérimental de la chimie », communication poster, Réunion ReCoDiC IV (novembre 1980).
- (3) M. Chastrette, « Quel est le niveau des bacheliers en chimie ? », *L'actualité chimique*, 1978, 3, mars, p. 46.
- (4) A. Dumon, « L'enseignement expérimental de la chimie physique dans le second cycle universitaire en France », *L'actualité chimique*, 1981, 4, avril, p. 29.

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 (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

Il ne sera pas délivré de facture.

Compte rendu de la réunion des responsables de la Licence-Maîtrise de chimie physique

R. Lissillour ¹

À la suite de l'enquête organisée, durant le dernier trimestre, sur les Licences et Maîtrises de chimie physique *, la Division Enseignement de la Société de Chimie Physique a réuni, le 27 janvier 1984, les différents responsables de cet enseignement. Le compte rendu qui suit résume la position des 12 Universités représentées à cette réunion.

Au cours de la réunion les points suivants ont été développés.

1. Originalité de la formation

Une définition vaut mieux que toute argumentation et une unanimité s'est faite sur le thème : « Développer et appliquer les concepts de la physique à la chimie partout où cela est possible ». En complément, il faut souligner que la discipline « Chimie physique se situe non seulement au carrefour évident de la chimie et de la physique mais trouve aussi un ensemble d'intérêts (de recherche et donc d'enseignement) en biochimie, biophysique (à preuve, l'intérêt des étudiants de pharmacie et de médecine)... jusqu'à l'informatique dont l'enseignement appliqué à la chimie se trouve de plus en plus développé dans les orientations de programme des licences maîtrises de chimie physique.

2. Objectifs

L'objectif primordial demeure : une préparation à la recherche, par un enseignement de haut niveau.

Nous reprenons les conclusions du rapport sur l'enquête 1983 : « 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. en laboratoires de recherche).

L'une de nos motivations pourrait être : la rapidité actuelle du développement de la connaissance oblige à former les étudiants, à pouvoir en suivre l'évolution, d'où la *nécessité d'un enseignement théorique de haut niveau.*

Toutefois, la souplesse des « maquettes » ministérielles a permis aux Universités de proposer une diversification, fonction des possibilités locales, en adaptant et même en *spécialisant* la formation. Ainsi, la mention « matériaux » est ajoutée et correspond réellement à une orientation des méthodes de recherche de la chimie physique vers le solide. Ce choix influence la philosophie de l'enseignement particulièrement le dosage théorie/expérience et fait appel à de nouveaux types de recrutement. En clair, la rue d'Ulm choisit la première voie, les meilleurs étudiants issus des IUT s'inscrivent dans la seconde.

3. Professionnalisation, stages en entreprises

Le problème de la professionnalisation est directement lié à l'objectif poursuivi.

- Dans le premier cas (préparation à la recherche), le DEA puis la thèse de 3^e cycle apparaissent comme suites logiques de la formation. La nécessité d'une professionnalisation au niveau licence-maîtrise n'est alors pas évidente, pas plus que l'organisation d'un stage durant le cursus. Ces problèmes sont repoussés au niveau 3^e cycle (cf. débouchés).

- Au contraire, dans le cadre d'un enseignement plus spécialisé, il apparaît évident de professionnaliser la formation de l'étudiant et les responsables concernés s'accordent pour prévoir le stage comme une nécessité pédagogique (il est généralement organisé au cours du second semestre de maîtrise). À noter, à ce sujet, que l'organisation de tels stages obligent universitaires et professionnels à se rencontrer. La participation de ces derniers aux enseignements (séminaires-conférences essentiellement et jurys) se fait alors tout naturellement.

En revanche, le problème du financement de ces stages de 8 semaines n'est actuellement pas résolu et si, dans certains cas, les industriels acceptent d'y participer il est nécessaire que la formation dispose d'un crédit affecté à cette action.

Enfin, il a été envisagé la création d'une bourse nationale des stages permettant des échanges inter-Universités.

4. Programmes, horaires

Il n'est pas apparu nécessaire de s'enfermer dans un carcan, ce que n'impose heureusement pas les textes ministériels.

Les programmes sont évidemment fonctions des objectifs précédemment cités. Ainsi, telle Université développera (en horaire et en niveau) un enseignement de chimie physique quantique alors que telle autre, sans occulter cet enseignement, insistera sur l'analyse cristallographique (théorique et pratique) de la matière et les interactions « réseau-électrons ».

Un débat s'est toutefois instauré à propos de l'enseignement,

¹ Responsable de la Division Enseignement, Laboratoire de chimie théorique, Université de Rennes I, Campus de Rennes-Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.

* *L'actualité chimique*, 1984, 2 (février), 39

considéré comme plus classique, de la chimie organique et minérale. Il est évident que les connaissances en la matière des étudiants issus du DEUG ne sont pas suffisantes et que cet enseignement du phénomène chimique demeure nécessaire en licence-maîtrise de chimie physique. On pourrait, néanmoins, souhaiter, dans certains cas, une meilleure adéquation (un certain modernisme !) de ces cours à l'aspect plus théorique de l'ensemble de la filière.

En ce qui concerne le problème matériel de l'horaire annuel : 600 heures annuelles (y compris les stages en deuxième année lorsqu'ils existent) correspondent à une demande moyenne.

5. Effectifs, relations avec les autres filières, débouchés

Le problème des effectifs ne semble pas se poser pour les Universités parisiennes. En revanche, certains établissements de Province ont éprouvé, surtout dans le passé, des difficultés de recrutement.

Dans le cas de faibles effectifs (non liés à des problèmes de numerus clausus), des enseignements communs à d'autres filières sont organisés, mais il est évident qu'un tel choix peut parfois nuire à la spécificité de la formation. A ce sujet, on fait souvent le parallèle entre licence ès sciences physiques et licence de chimie physique. Il est important de préciser que la première formation a pour but essentiel de former les étudiants au concours du CAPES, objectif qui

ne concerne en rien la filière « Chimie physique ». Il est, toutefois, raisonnable de prévoir des enseignements communs au niveau, par exemple, des « rappels et généralités » en cinétique chimique ou thermochimie... mais le niveau théorique de la « chimie physique » n'est pas applicable à celui du CAPES. En revanche, ce même niveau fait que la licence-maîtrise de chimie physique peut toujours être considérée comme l'une des meilleures préparations au concours de l'Agrégation.

Quant aux débouchés, l'option primordiale « Recherche » repousse le problème à l'issue des 3^{es} cycles, mais de l'avis général l'insertion professionnelle est pratiquement acquise tant en milieu universitaire qu'industriel pour les Universités parisiennes et de province qui se trouvent dans un tissu industriel dense (ex. Grenoble). Dans les autres cas, l'entrée dans la vie active au niveau maîtrise est exceptionnelle et le diplôme demeure sous-estimé par rapport à l'étiquette « Ingénieur ». Aussi, la majorité des étudiants doit poursuivre la formation :

- en se spécialisant en 1 an dans le cadre d'un DESS (ceux d'informatique sont particulièrement efficaces pour un placement ultérieur).
- en poursuivant deux ans d'études, après entrée sur titre dans une École d'ingénieurs.

A noter que certains stages, outre les contacts Université-Industrie déjà cités, créent l'opportunité de définition de thèmes de recherche niveau 3^e cycle avec soutien financier et éventualité d'embauche.

Démonstration pour les chimistes de la formule de calcul du DI d'un composé organique

Valdo Pellegrin ¹

La plupart des ouvrages d'enseignement de chimie organique et de spectrométrie de masse citent, sans la démontrer, la formule de calcul du Degré d'Insaturation (DI) d'un composé organique de formule brute $C_xH_yO_nN_z$:

$$DI = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1$$

A côté d'une démonstration purement mathématique (1), on peut retrouver cette formule en se basant sur des considérations de valence familières aux chimistes. C'est ainsi qu'on peut remarquer que le nombre d'atomes, C, O et N de la formule brute d'un composé peut être illimité. En revanche, le nombre d'atomes H est limité par le nombre des atomes C et N, mais pas par celui des atomes O.

Pour la formule brute C_xH_y , d'un hydrocarbure quelconque, le nombre maximal d'atomes H est obtenu dans le cas d'un alcane dont la formule est C_xH_{2x+2} . Donc pour un hydrocarbure quelconque, saturé ou pas, cyclique ou pas, on aura : $y \leq 2x + 2$

Si maintenant on introduit dans la structure moléculaire d'un

alcane C_xH_y , z atomes d'azote, chaque groupement amino NH_2 , remplaçant par exemple un H de l'alcane, n'apporte qu'un seul atome H par azote, si bien que dans une molécule contenant x atomes C et z atomes N, on ne pourra avoir au maximum plus de $2x + 2 + z$ atomes H. La formule brute $C_xH_yN_zO_n$ d'un composé organique quelconque sera donc telle que : $y \leq 2x + 2 + z$

L'égalité $y = 2x + 2 + z$ correspond à un composé saturé, c'est-à-dire à $DI = 0$.

L'inégalité $y < 2x + 2 + z$ correspond à un composé insaturé et/ou cyclique.

Dans ce dernier cas, la demi-différence entre le nombre y d'atomes H de la formule brute étudiée et le nombre maximal ($2x + 2 + z$) d'atomes H dans le composé saturé correspondant, donnera le degré d'insaturation (DI) :

$$DI = \frac{1}{2} [(2x + 2 + z) - y] = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1$$

(1) V. Pellegrin, *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 626.

¹ École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34075 Montpellier Cedex.

La chimie organique au service de la photographie en couleurs

P. Clément¹

Au lendemain même de la découverte de la photographie par J. N. Niepce et J. M. Daguerre, la reproduction des couleurs a constitué, pour leurs émules, un objectif très excitant.

E. Becquerel s'y attaqua en 1848, puis à la « Belle Époque », G. Lippmann proposa un ingénieux procédé interférométrique qui préfigurait l'holographie dont on fait grand cas actuellement.

Vers 1869, Charles Cros et Louis Ducos du Hauron, amateurs de génie, avaient, chacun de leur côté, jeté les bases de la photographie en couleurs contemporaine en appliquant les règles de la trivariance de la perception des couleurs par l'œil, règles que J. C. Maxwell avaient vérifiées par voie photographique dès 1861. La démonstration de Maxwell constitua ainsi le point de départ de plusieurs procédés « additifs » faisant appel à une trame trichrome jointe à une couche unique d'émulsion panchromatique (ex. Dufaycolor, Autochrome Lumière) ou à trois filtres bleu, vert et rouge, associés à une couche sensible de structure lenticulaire (ex. anciens films Kodacolor).

La synthèse « additive » des images colorées a retrouvé une nouvelle jeunesse dans les tubes récepteurs de télévision et avec l'introduction par E. Land des films à traitement instantané Polavision pour cinéma ou des diapositives 35 mm à accès rapide Polachrome, ces deux procédés faisant appel à une couche unique d'émulsion panchromatique développable en une seule opération par un « monobain » assurant l'inversion de l'image argentique négative en une image positive. Après pelliculage de la couche sensible, l'image positive masque la trame linéaire trichrome de haute définition à travers laquelle la couche sensible a été exposée. Toutefois la majorité des techniques photo et cinématographiques contemporaines, ainsi d'ailleurs que les méthodes de reproduction trichrome par imprimerie ou par xérogaphie, sont basées sur des synthèses dites « soustractives » dont le principe optique est fondamentalement différent :

La reproduction des valeurs (luminances) et des couleurs (chrominances) est en effet assurée par la superposition de trois colorants distincts formés individuellement dans trois couches dont les sensibilités sont ajustées pour les radiations bleues (B), vertes (V) et rouges (R), les densités finales respectives de ces colorants étant modulées par une méthode photochimique convenable. Les trois colorants de base (Jaune, Magenta et Cyan) de chacune des couches jouent ainsi le rôle de filtres et permettent de retrancher, à partir d'une lumière blanche, une fraction des radiations B, V ou R qui leur sont complémentaires, leurs densités finales étant fonction de cette soustraction optique.

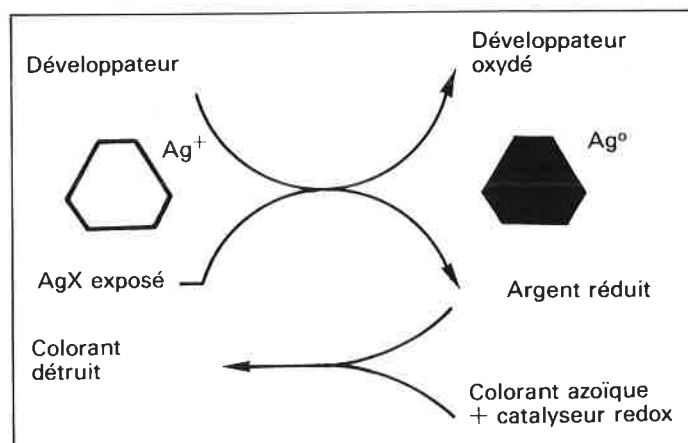
N'importe quelle couleur peut ainsi être reproduite par une combinaison ternaire des colorants Jaune (J), Magenta (M) ou Cyan (C) formés dans les trois composants de la couche photographique, quel que soit l'ordre de leur superposition.

Par exemple : l'ensemble des teintes bleues est obtenu par la combinaison des colorants M et C, celles des teintes vertes par le J et C, celle des teintes rouges par le M et J.

Les différentes luminances du sujet sont, quant à elles, assurées par un dosage approprié de chacun des colorants J, M et C, formés ou

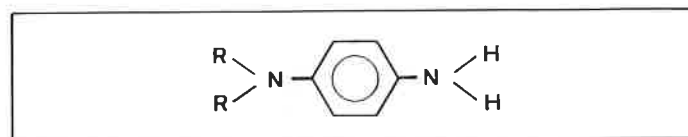
détruits par une voie chimio-photographique appropriée. Les gris sont ainsi obtenus par la présence équilibrée des trois colorants J + M + C, plus ou moins saturés, le blanc par l'absence de colorants, l'assombrissement des teintes rouges provient de la présence de colorant cyan dans la couche correspondante, etc. A l'heure actuelle, trois méthodes chimio-photographiques sont adoptées pour moduler, en couleurs, les différentes densités argentiques obtenues au cours du développement des images latentes dans chacune des 3 composantes photosensibles. (figure 1)

1. Destruction catalysée de 3 colorants azoïques incorporés dans les émulsions, cette opération étant réalisée à l'issue du traitement photographique, en profitant des propriétés réductrices de l'argent développé (ex. papier de tirage Cibachrome).



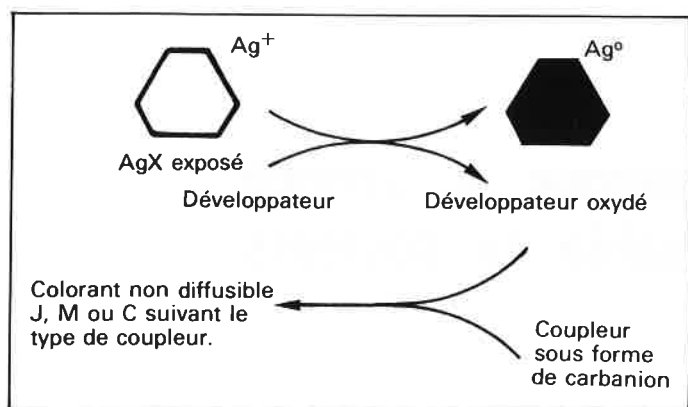
2. Libération, au cours du développement, de colorants organiques ou de précurseurs colorés, intégrés dans une couche sensible complexe (ex. épreuves à accès instantané dont les mécanismes mis en jeu seront explicités plus loin).

3. Synthèse extemporanée de colorants organiques au cours même du développement argentique. Cette méthode imaginée par R. Fischer, en 1912, donna lieu vers 1935, en particulier chez Agfa et Kodak, puis dans de nombreuses autres entreprises industrielles, à la commercialisation de toute une génération de surfaces sensibles en couleurs. La majorité des produits actuels de prises de vue, de tirage ou de copies mettent à contribution le principe de traitement dit « chromogène », suivant lequel un développeur de la classe des paraphénylènediamines :

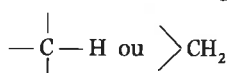


¹ Ing. ESPCI Dr. Ing., ancien Directeur des Recherches et Administrateur de la société Kodak-Pathé.

peut, sous la forme oxydée complexe qui est obtenue après réduction de l'halogénure d'argent exposé (AgX), réagir avec un coupleur pour donner finalement une matière colorée qui reste incorporée dans la couche.



Trois classes de coupleurs, porteurs de groupes

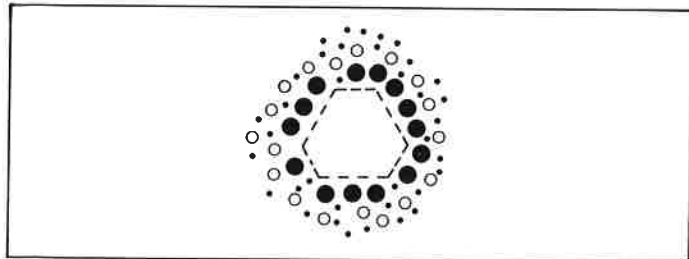


réactifs (en général méthyléniques), sont ainsi sélectionnées pour former des colorants azométhiniques J, M ou C de qualité spectrale et de stabilité convenables, les quantités de colorants synthétisés *in situ* étant fonction de la lamination de la couche sensible. Un seul développeur est donc employé pour cette opération.

EXEMPLES :	Développeur	Coupleurs	Localisation
Colorant JAUNE			couche sensible au bleu
Colorant MAGENTA			couche sensible au rouge
Colorant CYAN			couche sensible au vert

Les coupleurs photographiques, dont les molécules sont relativement simples, sont intégrés dans chacune des couches sous forme de microdispersions (ex. Ektachrome ou Kodacolor) ou peuvent être au contraire ajoutés dans la solution du révélateur afin de diffuser dans la gélatine jusqu'au voisinage immédiat des cristaux photosensibles en cours de développement (ex. traitement Kodachrome).

Dans les deux cas, le colorant est synthétisé autour de chaque grain d'argent, lequel est éliminé par oxydation dans une opération ultérieure afin de ne conserver que l'image colorée. La microstructure de l'image argentique, à l'origine de la granulation, est ainsi remplacée par celle, plus diffuse, d'un nuage de particules colorées.



Ce préambule était, semble-t-il, nécessaire pour expliciter maintenant le rôle joué assez récemment par les chimistes et les physico-chimistes pour améliorer les performances des produits photographiques en couleurs.

Exception faite de l'électrophotographie (ex. xérogaphie) de certaines techniques de photogravure ou des méthodes d'enregistrements vidéomagnétiques pour ciné (magnétoscopes), ou photo (ex. appareil Mavica de Sony), les procédés actuels de prise de vue et de tirage restent, dans leur grande majorité, basés sur la merveilleuse découverte de Niepce, Daguerre et Fox Talbot de la transformation photochimique des halogénures d'argent. On sait, grâce aux travaux de Gurney et Mott, que cette action est de nature photo-électrique et ionique et, à ce titre, le progrès spectaculaire de la physique du solide et des méthodes de cristallogénèse a beaucoup contribué à l'amélioration des performances sensitométriques des « émulsions » (efficacité quantique, sensibilité intrinsèque, rapport sensibilité/grain, pouvoir couvrant, contraste, etc.).

Les chimistes, de leur côté, ont eu fort à faire pour imaginer et synthétiser, avec un grand état de pureté, des centaines de milliers de molécules très complexes douées d'actions spécifiques lors de l'exposition ou du traitement de l'image latente : sensibilisateurs optiques, dopants photochimiques, antivoiles, colorants antidiffusants, filtres, agents transferts d'électrons, formateurs de colorants et nombreux autres additifs.

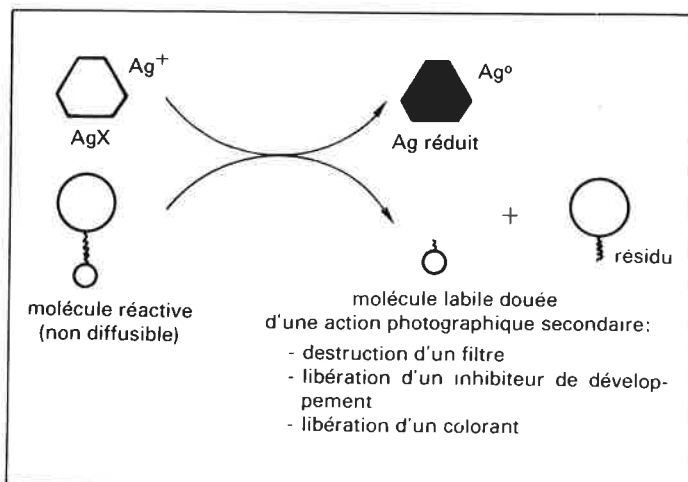
La photographie en couleurs doit beaucoup à la chimie structurale qui a permis de mieux calculer les réactivités des molécules intervenant dans le processus chromogène et de mieux définir les relations entre leur structure électronique et le spectre d'absorption ou la stabilité photochimique des colorants.

Voici quelques apports particuliers de la chimie fine dans les processus photographiques, apports qu'ignore le plus souvent le grand public lorsqu'il apprécie ou critique la qualité des films de cinéma, des diapositives ou des épreuves sur papier, et lorsqu'il utilise des caméras photo ou ciné de plus en plus compactes ou des appareils surprenants, délivrant instantanément des images sans attendre les délais fastidieux du traitement.

Les laboratoires des grandes industries photographiques se sont efforcés de mettre en valeur les ressources de réactions chimiques judicieuses réalisées « *in vivo* » (certains disent « *in filmo* »), au cours même du développement de l'image latente.

Une des idées les plus fécondes a été d'imaginer un ensemble de molécules ayant la propriété de pouvoir larguer, au cours de la réduction électrochimique de l'halogénure d'argent, un groupe labile susceptible de diffuser dans la gélatine afin d'y jouer un rôle physicochimique bien déterminé, par exemple :

- Destruction d'un filtre, permettant de corriger les couleurs imparfaites inhérentes aux colorants, améliorant ainsi la fidélité des couleurs :
- Production d'un inhibiteur de développement améliorant la microstructure de l'image (granulation, netteté).
- Libération d'un colorant transférable sur une couche adjacente pour obtenir immédiatement une image en couleurs.



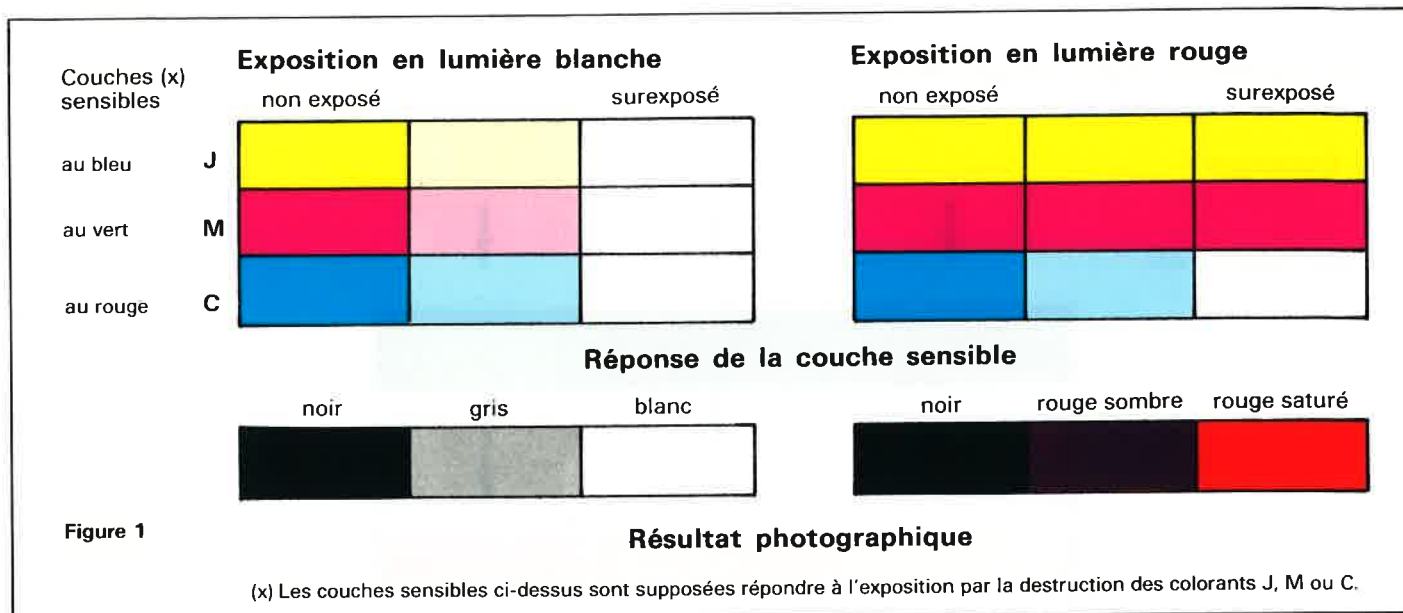


Figure 1.

Correction des couleurs par coupleurs colorés dissociables

Quelle que soit la nature des coupleurs adoptés dans les systèmes photographiques évoqués plus haut, on constate que les colorants primaires correspondants présentent des absorptions indésirables (de 15 à 30 %) qui nuisent à la reproduction fidèle des couleurs d'origine. Ces absorptions parasites sont particulièrement marquées :

- pour les colorants magenta qui ne devraient absorber que le vert, mais qui ne sont pas totalement transparents dans la région bleue,
- pour les cyan qui sont, en partie, opaques dans le bleu et le vert.

Une solution ingénieuse, appliquée à certains films négatifs de haute qualité pour amateurs et professionnels, consiste à greffer des fonctions chromophores, jaune par exemple, sur un coupleur magenta qui est a priori incolore. Dans ces conditions, une compensation automatique de couleurs indésirables est obtenue pour autant que ces fonctions soient libérées sous forme de résidus incolores labiles (donc éliminables dans les solutions de traitement) dans toutes les régions où se développe le colorant magenta proprement dit (figure 2).

Les molécules de coupleur coloré restent ainsi partiellement dans la couche en fonction inverse de l'exposition et agissent lors de l'opération ultérieure de tirage comme masque correcteur pour le vert. L'absorption dans le bleu reste en effet constante dans le négatif, grâce à la présence du coupleur jaune dans les régions peu exposées et à la couleur jaune indésirable du colorant magenta (figure 3).

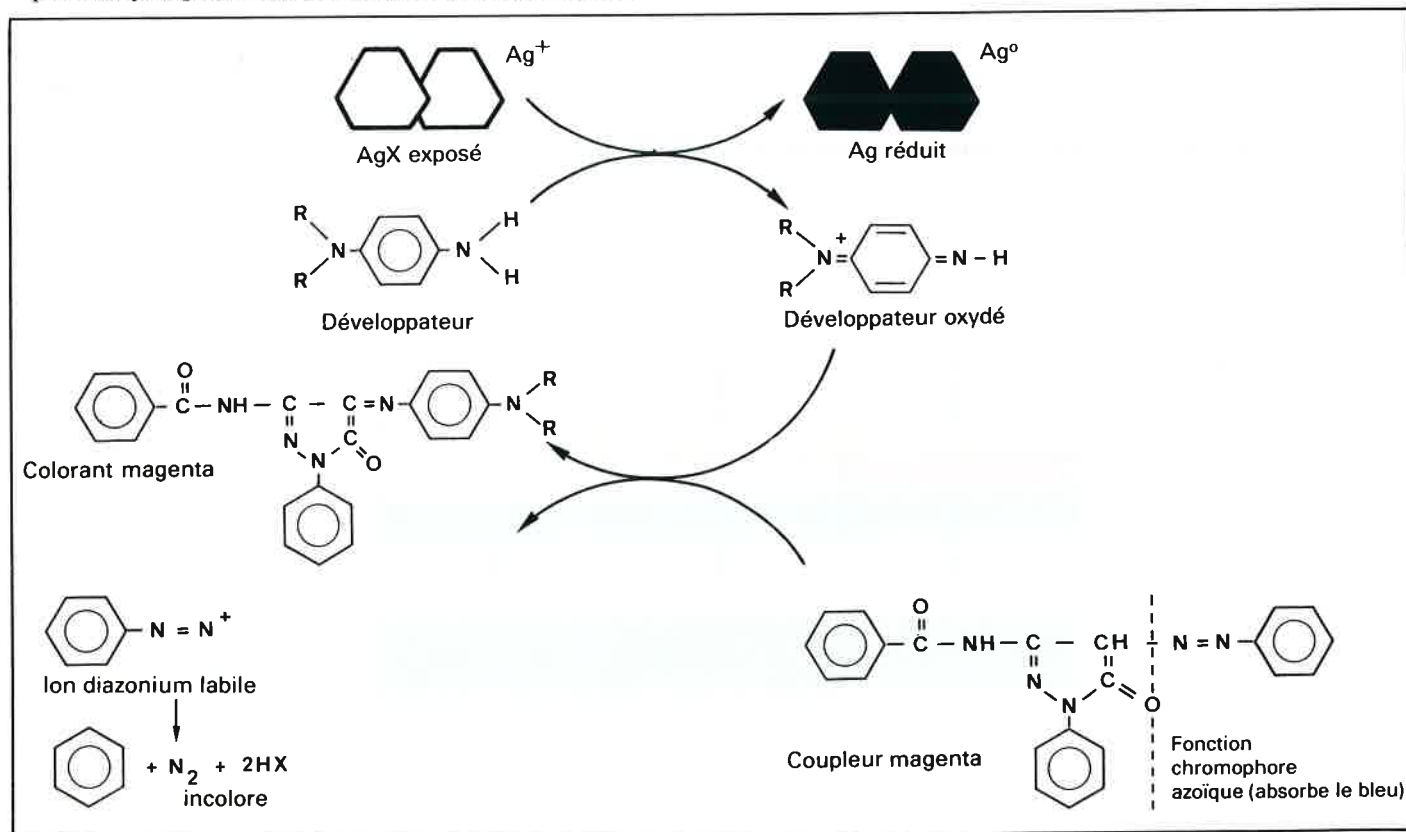
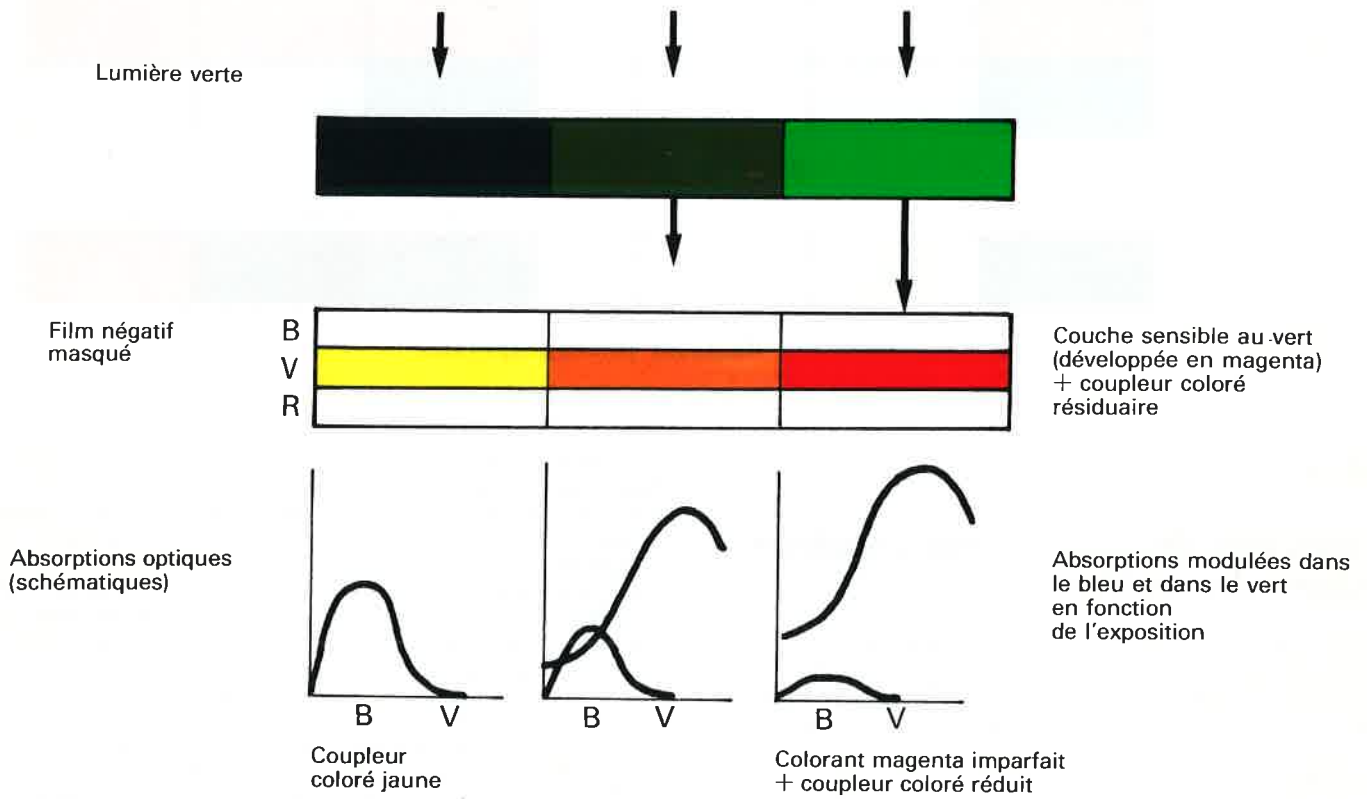


Figure 2.

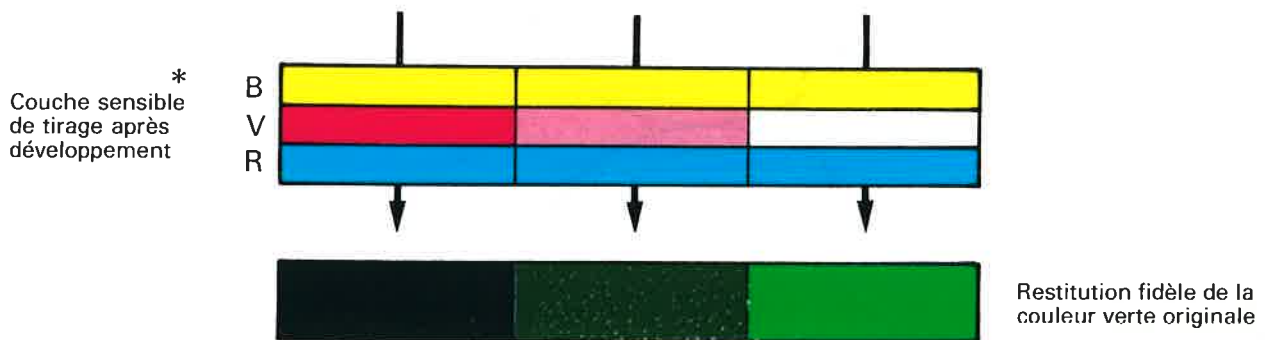
Ex. Correction d'une image verte

1) Exposition



2) Tirage en lumière blanche uniforme à partir du négatif masqué

3) Examen de l'image corrigée



* La couche sensible au bleu est uniformément modulée par le coupleur coloré résiduaire et par l'absorption parasite du magenta dans le bleu.

Figure 3.

Une technique équivalente est appliquée aux coupleurs cyan sur lesquels sont greffés des colorants orangés, autodissociables lors du traitement, qui améliorent considérablement la qualité des teintes rouges lors du tirage final sur un film ou un papier. La densité supplémentaire ainsi créée par les coupleurs colorés est caractéristique de la couleur jaune orangé de certains films négatifs développés (ex. Kodacolor, Eastman Color). Elle est bien entendu compensée lors du tirage par une filtration appropriée afin d'assurer la neutralité des gris de l'épreuve finale.

Amélioration des images par inhibiteurs de développement

Une réaction dérivée de la précédente consiste à greffer sur le coupleur (cyan par ex.) un précurseur capable de libérer un composé, de la classe des benzotriazoles, qui se fixe sur l'halogénure d'argent au cours même de son développement en inhibant partiellement sa réduction : (figure 4).

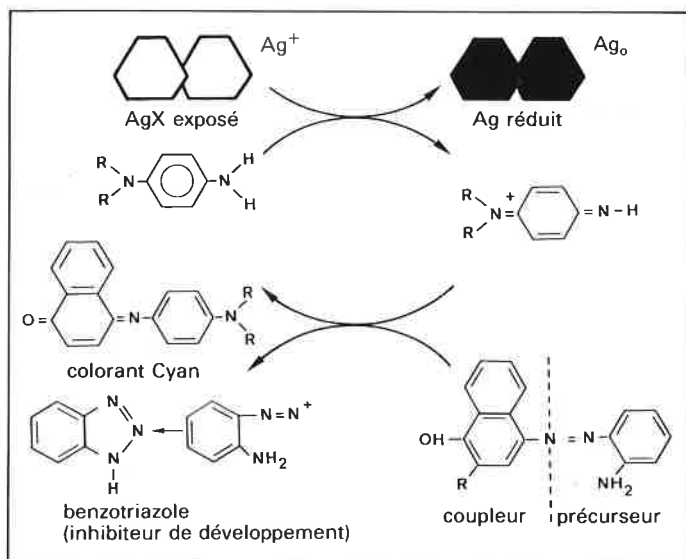


Figure 4.

Ce processus physico-chimique exerce une action très bénéfique sur les caractéristiques de l'image en couleur :

- la granulation est diminuée, pour autant que la balance coupleur/AgX soit correctement ajustée, car un nombre plus élevé de cristaux d'argent de petite dimension est formé, ce qui diminue en conséquence le diamètre des taches de colorant,
- la netteté est accrue subjectivement par modification du microcontraste de l'image, chaque détail de la photographie étant frangée d'une lisière de plus faible densité,
- la reproduction des couleurs est améliorée par la diffusion des inhibiteurs de développement au niveau d'une couche adjacente exposée. Par exemple, moins de colorant magenta est formé au voisinage immédiat de la couche sensible au rouge développée en cyan; les absorptions parasites du colorant cyan sont ainsi masquées, ce qui améliore les teintes vertes.

Ces progrès ont favorisé l'avènement des appareils photo de format réduit (genre pocket ou disc) et amélioré la qualité des images en couleurs avec des appareils de format traditionnel 35 mm (photo ou ciné).

Accès instantané aux images en couleurs

Quatre conditions doivent être remplies pour l'obtention quasi immédiate d'une épreuve en couleurs, en faisant appel à une synthèse soustractive trichromatique.

1. Déclenchement très rapide (quelques secondes) du développement argentique, par exemple par application à la surface de la couche exposée d'un révélateur très actif ou d'un « activateur » alcalin dans le cas où l'argent développeur est incorporé dans l'émulsion. Cette réduction doit être réalisable en pleine lumière ce qui nécessite de prévoir dans la structure photosensible des couches poreuses devenant opaques lors du traitement, lequel peut être effectué hors de l'appareil de prise de vue.

2. Libération de trois colorants soustractifs J, M et C en proportion inverse de la quantité de lumière reçue afin d'obtenir une épreuve directement positive en l'absence de tout négatif. Cette condition implique l'intervention de réactions chimiques assez complexes associées à des couches sensibles classiques (type négatives) ou au contraire à des émulsions ayant la propriété paradoxale de ne se développer que si elles ne sont pas exposées.

3. Migration transversale sur une couche distincte, elle-même contiguë à une couche blanche formant écran optique, des colorants ainsi libérés. Cette opération permet, en quelques dizaines de secondes, l'observation progressive de l'image colorée en s'affranchissant ainsi de l'élimination de l'argent métallique ou de la stabilisation du sel d'argent inutilisé, ces composés restant incorporés dans la partie opaque au dos de l'épreuve.

Les deux systèmes de « photographie instantanée » proposés indépendamment par Polaroid et Kodak font appel aux propriétés de molécules particulières, différentes, qui relâchent dans des conditions redox précises, des colorants labiles capables de migrer sans diffusion latérale notable à travers l'ensemble des couches. Ces colorants se fixent finalement sur une couche mordancée opaque et diffusante afin de former une image en couleurs directement positive qui est observable sur fond blanc.

Une méthode (cas du film Kodak PR.10), consiste à incorporer dans chaque couche sensible élémentaire un colorant greffé sur un substrat moléculaire actif (LC), la jonction chimique étant hydrolysée lors d'une oxydoréduction croisée déclenchée à l'origine par un agent de transfert d'électrons (ATE). Ce type de libérateur de colorant est a priori non diffusible en l'absence de traitement. Pour ne pas absorber la lumière, chacune des couches monochromes est disposée au-dessous d'une émulsion de haute sensibilité ayant une réponse directement positive à une lustration, les grains les moins exposés étant développables par l'action d'un agent chimique qui induit la formation d'un voile superficiel.

Lors du développement argentique, l'agent de transfert d'électrons ATE (par exemple un dérivé du 1-phényl-3-pyrazolidone) s'oxyde et peut se régénérer en oxydant à son tour le libérateur de colorant (par exemple un composé sulfonamidophénol ballasté comportant un colorant azoïque J, M ou C, attaché par la liaison sulfonamido) (figure 5).

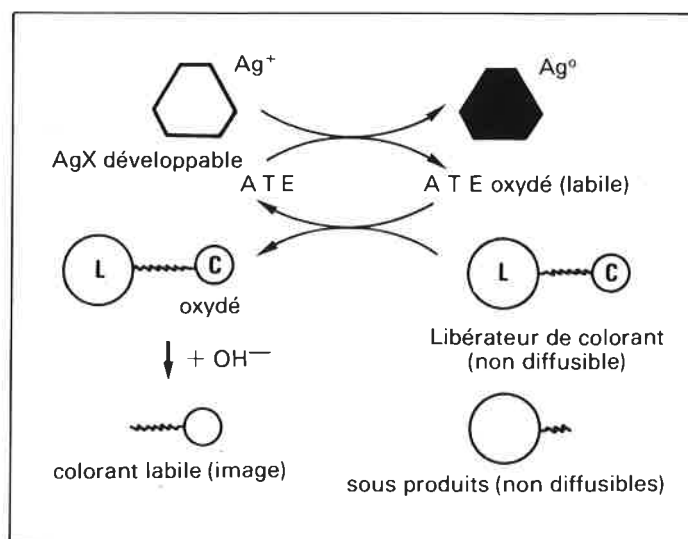
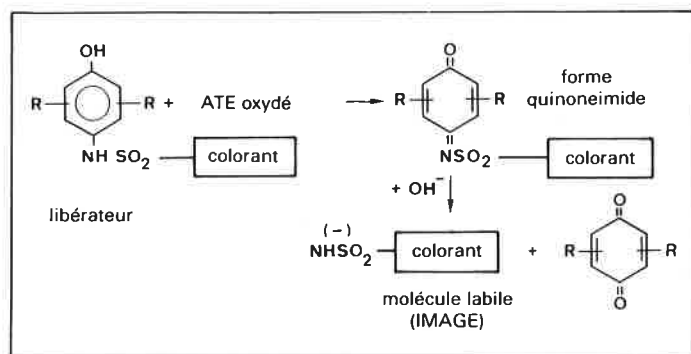


Figure 5.

Sous sa forme réduite, l'ATE régénéré peut à nouveau entamer le cycle de développement en agissant comme un messager qui fournit des électrons au porteur de colorant (LC). Sous sa forme oxydée (quinone-imide) ce dernier subit une hydrolyse alcaline du groupe sulfonamido en libérant finalement dans la couche le colorant J, M ou C approprié qui diffuse jusqu'à la couche mordancée pour former l'image.



Ces réactions se produisent dans des structures extrêmement complexes comportant un très grand nombre de couches et d'intercouches (une quinzaine environ), un dispositif étant prévu dans l'appareil et l'emballage des films pour injecter un révélateur visqueux et opaque au niveau des émulsions. Les colorants diffusent à travers les couches opaques et se concentrent en quelques minutes sur une couche protégée par un film transparent. Cette structure dite « intégrée » permet ainsi de développer l'épreuve en pleine lumière hors de l'appareil (figure 8).

Un perfectionnement de cette technique a été apporté par la possibilité de séparer la seule couche image de l'ensemble encombrant des couches chromogènes (épreuves Kodak Trimprint). Une variante du procédé PR.10 consiste à transférer les colorants libérés sur une couche réceptrice, non intégrée à la couche sensible de type négative ou positive.

On peut obtenir ainsi des tirages sur papier (ou sur film pour rétroprojecteurs) à partir d'épreuves négatives ou diapositives (système Kodak Ektaflex PCT).

Une seconde méthode (Polaroid Corp.) met en œuvre des colorants azoïques métallisés J M C greffés sur une molécule de développeur classique noir et blanc de la classe des hydroquinones.

Ces molécules sont a priori labiles sous leur forme ionisée en milieu alcalin. Elles s'oxydent au cours du développement d'une émulsion négative classique, cette réduction étant amorcée par un développeur auxiliaire (ex. méthylphénylhydroquinone) (figure 6).

Le changement de structure du colorant développeur oxydé modifie sa capacité de diffusion à travers les couches, si bien que les molécules non transformées J M C, libérées par voie photographique peuvent être collectées sur une couche mordancée qui est séparée de la surface sensible (épreuve Polacolor) ou intégrée dans celle-ci (épreuves SX 70) (figure 7).

Signalons que des brevets ont été déposés respectivement par Agfa-Gevaert et Fuji concernant l'emploi d'une chimie chromogène libératrice de colorants à partir de quinones ou d'orthosulfonamidophénols.

Des structures intégrées ont été proposées pour le tirage rapide d'épreuves à partir de diapositives (Agfa Speed) ou la prise de vue à l'aide d'un appareil à traitement instantané (Fuji Instant Film).

Conclusion

Lorsque l'on fait le bilan des réactions chimiques et physico-chimiques qui ont été imaginées assez récemment dans le domaine de la photographie en couleurs, on est tenté, malgré leur simplicité relative, d'évoquer quelques similitudes avec certains processus biologiques. Dans les réactions « in-vivo » et « in-filmo », ces phénomènes de synthèse et de diffusion se manifestent extemporanément à température ordinaire, en milieu hétérogène et colloïdal, et souvent au travers des membranes. Ils doivent obéir en outre à des spécificités et à des cinétiques qui sont réglées par des conditions rigoureuses d'hydratation, d'ionisation, de pH, de température et de potentiel redox.

En ce sens, la photographie, dans son approche photochimique, reste malgré son âge, une étonnante technique industrielle de pointe, domaine que les chimistes organiciens et les physico-chimistes habiles et ingénieurs n'ont pas totalement exploré.

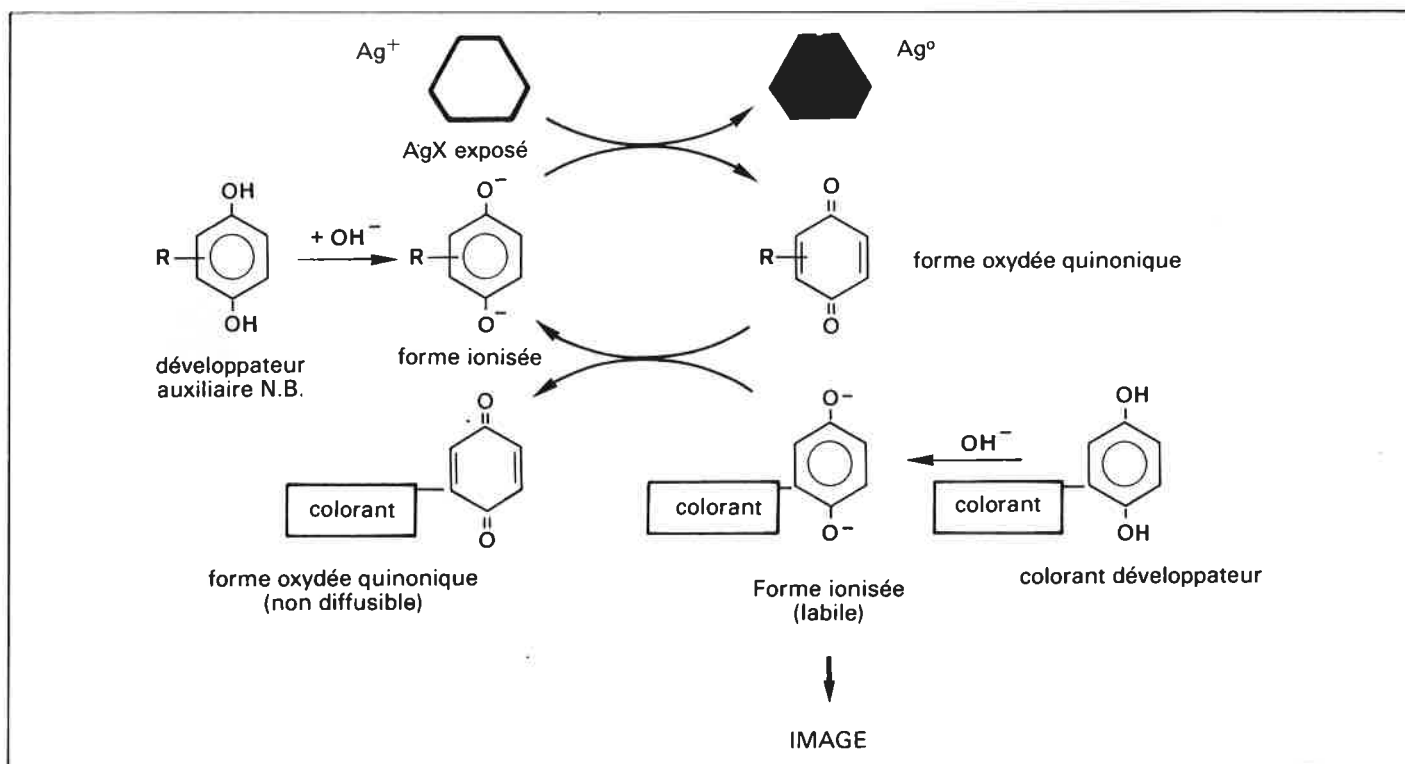


Figure 6.

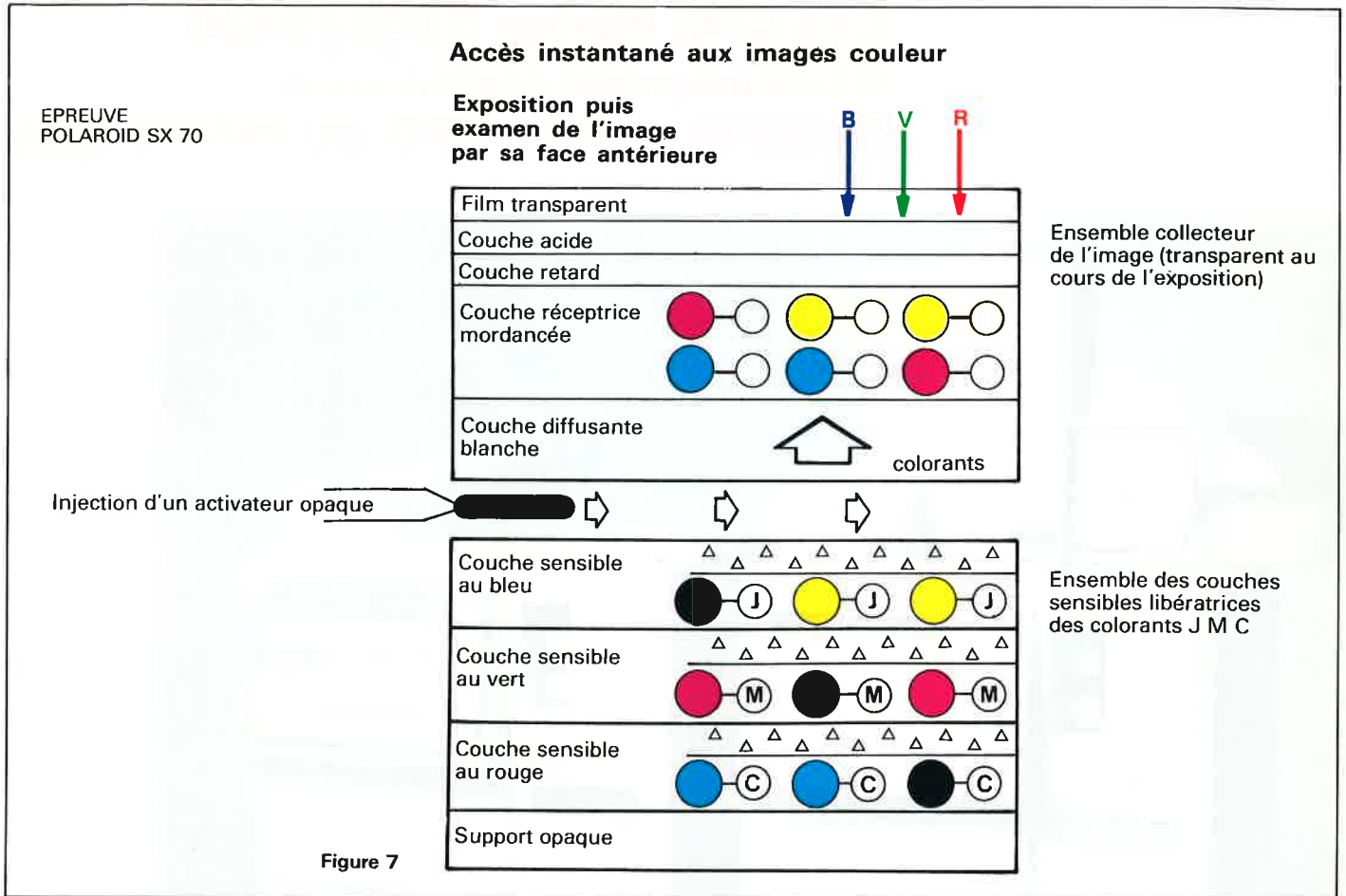


Figure 7.

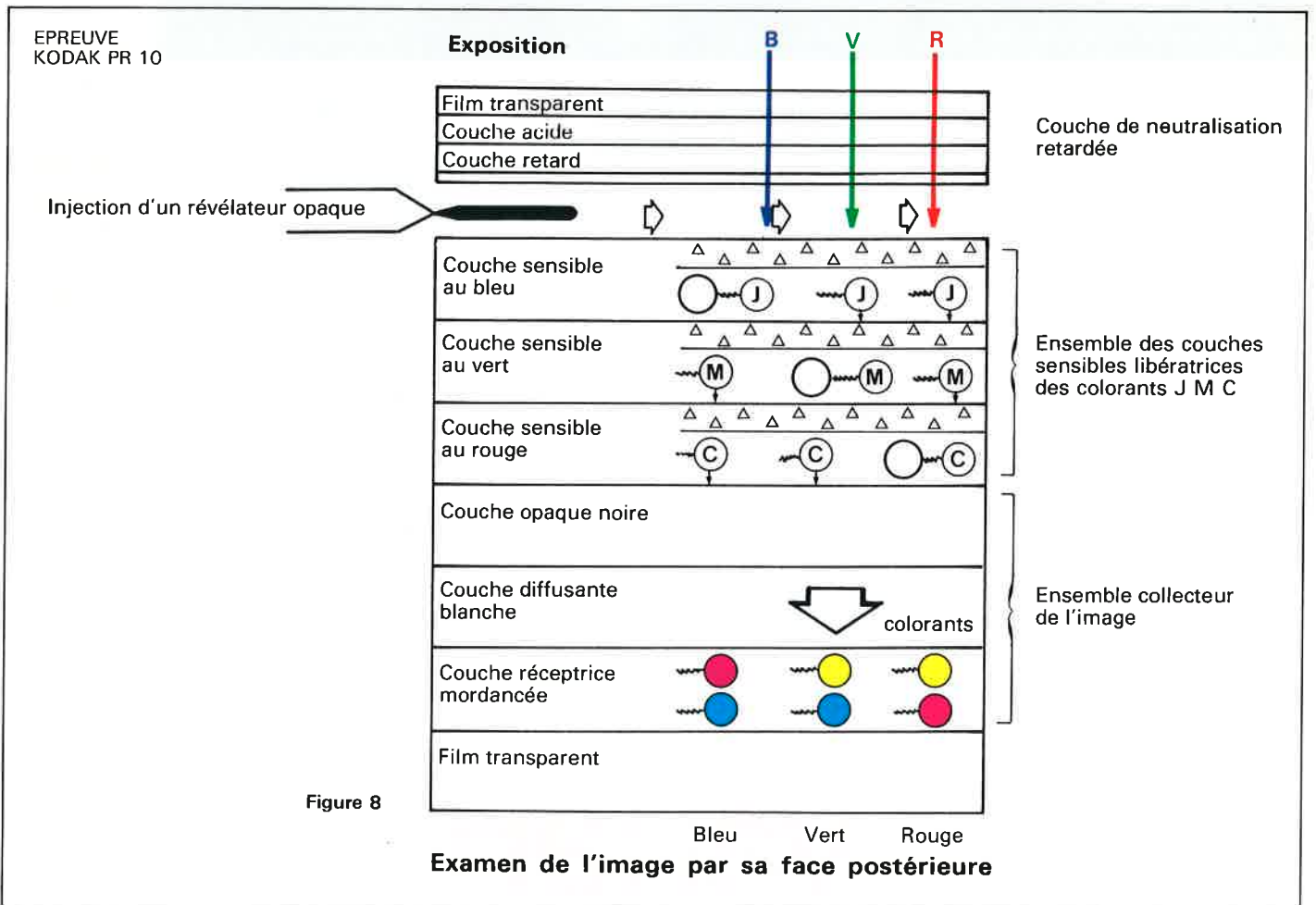


Figure 8.

Les CPG Varian 3300/3400 étudiés pour surpasser tous les autres CPG du même type



Le tout nouveau concept Varian pour ses nouveaux CPG de routine destinés aux laboratoires à grands volumes d'analyses, caractérise ceux-ci par leur économie, leur fiabilité, et leurs performances égales à des CPG hautes performances. Comparez ces caractéristiques à celles des CPG du même type.

Gain de place

- Les CPG 3300/3400 sont larges de 50 cm, y inclus l'imprimante-traçante incorporée.

Performances d'instruments de Recherche et versatilité

- Equipés des injecteurs, détecteurs (TCD, FID, FPD, ECD, TSD, HECD), colonnes hautes performances Varian.
- Mémoire quatre méthodes complètes pour réduire le temps de mise en œuvre et assurer la répétabilité des résultats.
- De configuration simple ou double colonne, avec injecteur colonnes remplies ou capillaires comme le Split/Splitless ou on-colonne.

Le nouveau four colonne pour une stabilité de température inégalée donne des performances excellentes pour toutes les applications en CPG capillaire.

- Contrôle total par microprocesseur des injecteurs, détecteurs, zones auxiliaires de température, four colonne, sensibilité détecteurs, échantillonneur automatique et imprimante-traçante incorporée.
- Contrôle automatique de quatre relais programmables pour activer des vannes et d'autres modules externes.

Disponibilité maximale

- Auto-test élaboré, incorporé en continu.
- Intervention facile par changement aisé des circuits.
- Un an de protection pour les méthodes mémorisées.

Le CPG 3300 est une version plus simple, à un prix particulièrement attractif, spécialement étudié pour les utilisateurs qui ont les mêmes exigences sur la qualité des résultats, mais ayant un besoin moindre en automatisation.

Pour toute information complémentaire écrivez ou téléphonez à votre agence Varian la plus proche.

La chromatographie intelligente de Varian



varian

Varian S.A. / Quartier de Courtabœuf / B.P. 12
F-91941 Les Ulis Cedex / Tél. (6) 907 78 26

Varian S.A. / N.V.
Av. Charles-Quint 545 / Keizer Karellaan 545
B-1080 Bruxelles / Brussel / Tél. (02) 466 20 00

Varian International AG / 71, av. Bois-de-la-Chapelle
CH-1213 Genève / Tel. (022) 93 10 46

Note importante

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

Technisciences, 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.

Technisciences célébrera, 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.

Analyse

Electron Microscopy and Analysis 1983

Institute of Physics Conference Series 68

par P. Doig

Ce volume comprend quinze conférences et 107 communications couvrant les progrès récents dans tous les aspects de la microscopie électronique, en particulier sur les techniques, l'interprétation et les applications actuelles.

Table des matières: Techniques de diffraction. Analyse par rayons X. BEELS et microscopie électronique analytique. Collecte des données et analyse d'image. Microscopie électronique de haute résolution. Structure magnétique. Application de la microscopie électronique à la chimie et à la catalyse. Microscopie électronique des céramiques. Application de la microscopie électronique aux métaux. Microscopie électronique des semi-conducteurs.

1984, 600 p.

Catalyse

Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes

par Louis M. Pignolet

Voici une revue actualisée des réactions en catalyse homogène et supportées sur polymères avec des complexes métalliques comportant des ligands phosphine. Les systèmes catalytiques les plus importants sont passés en revue; les détails expérimentaux des techniques synthétiques sont donnés; des résultats non publiés sont décrits.

Table des matières:

Introduction historique. Études mécanistiques de réactions catalytiques utilisant des techniques spectroscopiques et cinétiques. Caractéristiques structurales de complexes phosphine-métaux de transition d'intérêt pour les réactions catalytiques. Réactions d'hydrogénation asymétrique utilisant des complexes rhodium-diphosphine chirale. Complexes binucléaires à pont phosphine: progrès et perspectives. Réactions d'hydrogénation et d'hydroformylation utilisant des complexes binucléaires du rhodium à pont diphosphine. Phosphines tertiaires fonctionnalisées et ligands apparentés en chimie de coordination et en catalyse. Ligands polydentates et leurs effets en catalyse. Complexes cationiques du rhodium et de l'iridium en catalyse. Réactions d'hydrogénation des fonctions CO et CN par les complexes du rhodium. Réactions de décarbonylation par les complexes des métaux de transition. Catalyse homogène des réactions d'oxydation utilisant des complexes de phosphine. Catalyse dans les études de modèles de fixation de l'azote. Catalyseurs phosphiniques liés sur polymères. Index.

1983, 475 p.

Chimie minérale

A Textbook of Inorganic Chemistry (6th edition)

par A. K. De

Ce livre, dont la première édition date de 1961, paraît actuellement dans une sixième édition complètement refondue et réactualisée.

Commentaires...

Physical Chemistry of Transmembrane Ion Motions

(n° 24 de la série « Studies in physical and theoretical Chemistry »)

édité par G. Spach (Elsevier)

Ce livre contient l'ensemble des travaux les plus importants présentés à la 36^e Réunion internationale de la Société de Chimie Physique sur le thème « Physico-chimie des mouvements ioniques transmembranaires », qui a eu lieu à Paris du 27 septembre au 1^{er} octobre 1982. La structure des ionophores qu'ils soient de nature peptidique ou polyéther-carboxylique a été particulièrement étudiée (une dizaine de communications). D'autres aspects comme les interactions des ionophores avec leurs substrats (cation ou anion) (3 communications), avec des membranes modèles (une dizaine de communications) ou des membranes reconstituées (une douzaine de communications) ont été exposés. Mentionnons également la présentation de quelques méthodes spectroscopiques intéressantes nécessitant des adaptations particulières à l'étude de ces problèmes comme la RMN, le dichroïsme infrarouge, l'EXAFS. Il faut noter enfin que des résultats intéressants ont été obtenus sur le mode d'action des peptides antibiotiques du type de l'alaméthicine, qui contiennent une proportion importante d'un aminoacide particulier, l'acide α -isobutyrique (Aib).

Les travaux présentés à ce Congrès comptent parmi les plus avancés dans ce domaine et doivent intéresser chercheurs fondamentalistes comme ceux travaillant dans l'industrie pharmaceutique ou dans la recherche agronomique.

Table des matières:

Aspects fondamentaux de la chimie minérale: structure atomique; radioactivité; structure des molécules; classification

Modern Chlor-alkaly Technology

by C. Jackson
Ed. Ellis-Horwood

L'ouvrage rassemble les communications présentées au Symposium international sur le chlore, qui s'est tenu à Londres en juin 1982. On peut considérer qu'il rend compte de l'état des développements techniques à cette date dans l'industrie du chlore et de la soude en Europe, aux USA et au Japon. Mais cette compilation d'articles de différents auteurs, bien qu'organisée en sept grandes rubriques thématiques, laisse au lecteur le soin d'effectuer une véritable synthèse.

La première partie, consacrée au procédé à diaphragme, s'attache aux progrès accomplis dans la réalisation de cellules très compactes à électrodes bi-polaires acier-titane ainsi qu'à l'utilisation de nouveaux diaphragmes en PTFE microporeux.

On découvre dans la deuxième partie que l'introduction des nouvelles membranes cationiques a permis un gain substantiel d'énergie dans la production électrochimique de soude : 2 100 kWh par tonne en 1981 alors que l'on consommait 2 800 kWh en 1976.

Une approche technico-économique des cellules à membranes et de la conversion des cellules à diaphragme en cellules à membranes fait l'objet des articles de la troisième partie.

L'électrocatalyse et ses implications dans le revêtement des électrodes (anodes DSA) sont traitées en quatrième partie.

La cinquième partie, consacrée à la fabrication du chlorate de sodium, révèle la tendance à l'accroissement de la capacité des unités (prototype de 100 000 A).

L'énergétique des procédés et leur impact économique ainsi que l'analyse de la situation actuelle et des tendances de l'industrie mondiale du chlore et de la soude sont ensuite abordés. Enfin, la septième et dernière partie sacrifie aux questions d'environnement et de sécurité.

Ce livre montre que cette industrie, relancée par l'avènement des anodes DSA, reste encore capable d'appréciables innovations tant sur le plan des matériaux que sur le plan énergétique.

périodique des éléments; réactions chimiques et équilibres chimiques; dissociation électrolytique, production des métaux.

Chimie des éléments du groupe A et de leurs composés : les gaz rares; éléments à électrons de valence *s*; éléments à électrons de valence *p*; Chimie des éléments de transition et de leurs composés : revue générale des éléments de transition; éléments de la série 3 *d*; éléments de la série 4 *d*; éléments de la série 5 *d*.

Sujets particuliers : éléments des séries 4 *f* et 5 *f* (lanthanides et actinides). Appendice.

1983, 784 p.

Chimie organique

1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions

par A. Padwa

Voici une revue générale sur la chimie des réactions de cycloaddition dipolaire qui jouent un rôle important dans la synthèse des systèmes hétérocycliques. On y discute, en détail, de la géométrie, de la structure électronique et de la réactivité chimique de divers types de dipôles 1,3. Le livre passe également en revue la théorie du mécanisme, les réactivités et sélectivités des cycloadditions dipolaires et comprend de nombreuses tables, des calculs d'orbitales moléculaires et des figures.

Table des matières : note historique, principes et critères mécanistiques; ylures de nitrile; oxydes et imines de nitrile; diazoalcanes; azotures et oxyde nitreux; ylures d'azométhane, imines d'azométhane; systèmes à cycles mésoioniques; nitrones; azimines, composés azoxy et composés nitrés; ozone et oxydes de carbonyle; cycloadditions dipolaires intra-moléculaires; théorie des cycloadditions dipolaires 1,3; cycloréversions dipolaires 1,3; cycloadditions dipolaires d'ordre supérieur.

1984, 2 000 p.

New Pathways for Organic Synthesis Practical Applications of Transition Metals

par H. M. Colquhoun, J. Holton,
D. J. Thompson et M. V. Twigg

Voici un guide pratique pour l'utilisation des métaux de transition en synthèse organique. Comportant de nombreuses références et illustrations, ce volume comprend une quantité importante de procédés qui ont des applications dans la synthèse de produits pharmaceutiques, d'herbicides, de colorants et d'autres produits organiques et qui sont présentés selon la nature du produit synthétisé ou selon le type de synthèse utilisé.

Table des matières : Introduction. Formation de liaisons carbone-carbone. Formation de composés carbocycliques. Formation de composés hétérocycliques. Isomérisation des alcènes. Introduction directe et élimination des groupes carbonyle. Réduction. Oxydation. Préparation et manipulation des catalyseurs à métaux de transition. Index.

1983, 440 p.

Mécanisme des réactions

Mechanisms of Organometallic and Inorganic Reactions, (volume 2)

par M. V. Twigg

Table des matières :

• Réactions de transfert d'électrons : aspects généraux et théoriques. Réactions entre complexes métalliques. Réactions redox métal-ligand.

• Réactions de substitution et apparentées : réactions de composés des éléments non métalliques. Réactions de substitution des complexes métalliques inertes : nombres de coordination 4 et 5; nombres de coordination 6 et au-dessus : le chrome, le cobalt, autres centres inertes. Réactions de substitution de complexes métalliques labiles.

• Réactions de composés organométalliques : réactions de substitution et d'insertion. Formation et rupture de liaisons métal-alkyl; addition oxydante et élimination réductrice. Réactivité d'hydrocarbures coordinés. Réarrangements, échanges intramoléculaires et isomérisations. Catalyse homogène de réactions organiques par des complexes des ions métalliques. Index.

1984, 425 p.

Polymères

Handbook of Plastics Testing Technology

par V. Shah

Ce livre est un guide général pour tester les plastiques; il insiste sur les méthodes les plus récentes en usage et donne les propriétés physiques, les moyens d'identification, de caractérisation et d'analyse des plastiques, leur résistance chimique, leur inflammabilité, les points de rupture et les analyses statistiques. Il décrit la signification du test et le procédé pour le mettre en œuvre avec ses avantages et ses inconvénients. De nombreuses illustrations (dessins et photographies) des équipements les plus récents sont également données.

1984, 450 p.

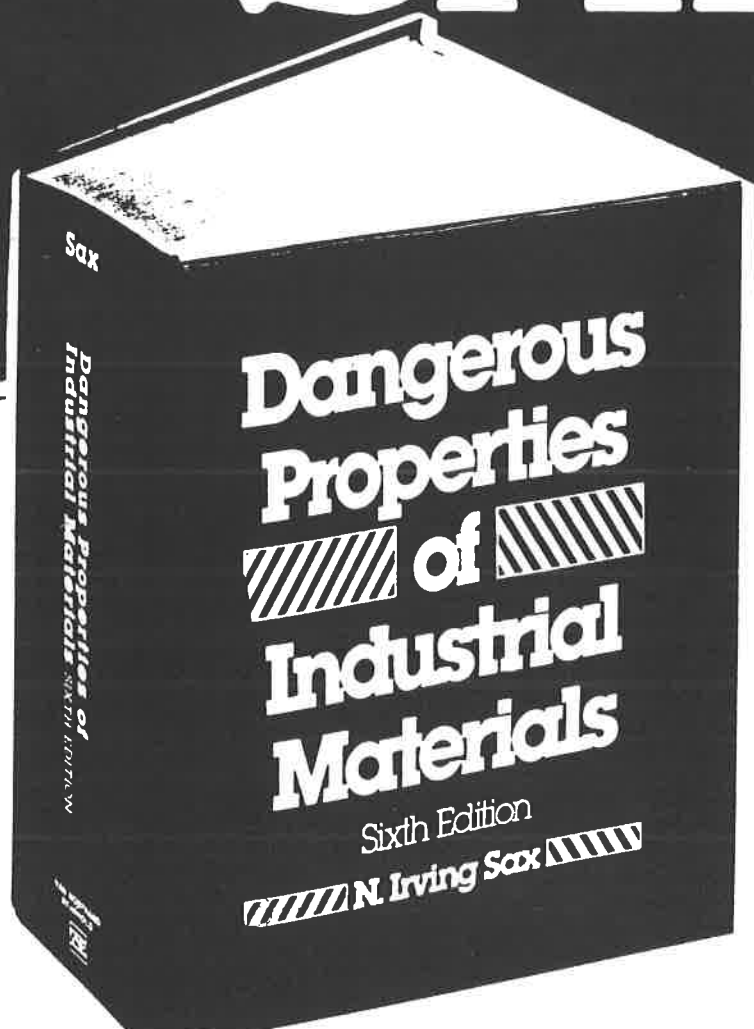
THE ONLY INDUSTRIAL & LABORATORY GUIDE TO 18,000 CHEMICALS

NEW SIXTH EDITION

DANGEROUS PROPERTIES OF INDUSTRIAL MATERIALS

SAX

NEW



**3 TIMES LARGER
WITH 11,000 EXTRA
CHEMICAL ENTRIES**

**FIRST NEW EDITION
SINCE 1979**

**PUBLICATION DATE
10th MAY 1984**

'Sax is one of those books that has a biblical status, taken down from shelves to be consulted in times of doubt, referred to as a source of unquestioned wisdom, ... Sax will be indispensable'. **NEW SCIENTIST**

*Pour bénéficier du prix de souscription avant parution
envoyer d'urgence vos commandes à :*

techniisciences

LIBRAIRIE INTERNATIONALE - INTERNATIONAL BOOKSELLERS

103, rue La Fayette — 75010 PARIS — Tél. : 285.50.44 — 878.24.39

This NEW Edition fully covers :

● **General Toxicology** ● **Ventilation Procedures** ● **Biohazards** ● **Nuclear Medical Applications**

Epoxy Resin Chemistry II

par Ronald S. Bauer

Ce livre présente les progrès récents dans la chimie et la technologie des résines époxy. Il donne une revue actualisée de la caractérisation et les applications dans les revêtements, les composites et les adhésifs. Il couvre la capacité au moulage, le durcissement de la résine, l'adhésion à l'acier et le vieillissement. Il décrit les effets des impuretés, des cinétiques de durcissement isothermique et de la ramification.

Table des matières :

Résines époxy modifiées par des élastomères pour des applications de revêtement. Nouveaux modificateurs élastomères polysiloxanes pour des réseaux époxy. Polymères réactifs *n*-butyl acrylate pour utilisation dans le durcissement des résines époxy. Performance dans la résistance aux chocs de résines époxy avec du poly-*n*-butyl acrylate. Synthèse, morphologie et stabilité thermique de résines époxy modifiées par des élastomères. Agents chélatants polyfonctionnels pour l'amélioration de la durée de l'adhésion des résines époxy à l'acier. Résines époxy à base de tris(hydroxyphényl)méthane. Résines époxy-épisulfure à durcissement rapide pour utilisation à température ambiante. Influence du vieillissement physique sur les propriétés dépendantes du temps des réseaux époxy et des composites à matrice époxy. Effets des impuretés sur la stabilité à l'hydrolyse et le comportement de durcissement des résines époxy. Cinétique de durcissement isothermique de résines époxy. Ramification de polyhydroxyéthers à base de bisphénol de haut poids moléculaire. Caractérisation et analyse de la capacité au moulage de résines époxy. Copolymères époxy-acryliques pour les revêtements de récipients.

1983, 300 p.

Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science

par Lon J. Mathias et Charles E. Carraher

Table des matières :

- Modification des polymères : modification chimique des polymères via la catalyse par transfert de phase; modification chimique de polystyrène chlorométhylé par les oxydes de phosphine, catalysée par transfert de phase; réactions de Wittig supportées sur polymère et catalysées par transfert de phase.
- Synthèse de polymères : synthèse de polyéthers par polycondensation catalysée par transfert de phase; effet de la triéthylamine sur la synthèse de polyéthers du groupe IV B; utilisation d'agents de

transfert de phase dans la synthèse de polyamines de l'antimoine (V).

- Aspects mécanistiques : mécanismes de catalyse par les ions phosphonium et ammonium quaternaires supportés sur polymères; catalyseurs supportés sur polymères chiraux dans les réactions de transfert de phase; catalyseurs de transfert de phase optiquement actifs supportés sur polymères.

- Liaisons ioniques et polymères chélatants : polyesters et polyamides contenant des noyaux THF, capables de lier des ions; propriétés de liaison aux ions de polymères réticulés possédant des ligands éthers couronnes; liaison sélective des cations par des polymères possédant des éthers couronnes.

- Polyoxyéthylène : polyoxyéthylènes substitués par le soufre; copolymères séquentiels éther-thioéther; polyéthylèneglycols comme catalyseurs de transfert de phase; substitution nucléophile photoinduite des anisoles en présence du polyéthylèneglycol (PEG); utilité du PEG dans les réactions photochimiques.

1984, 420 p.

New Monomers and Polymers

par Bill M. Culbertson

Table des matières :

Polyimidines : une nouvelle classe de polymères. Synthèse et propriétés d'oligomères d'éthers aryliques terminés par des acétylènes. Polyphénylènes hétérocycliques aromatiques contenant des groupes diphenyléther et diphenylsulfure. Polyamides substitués, précurseurs d'alkyl- et d'alcényl-polybenzoxazoles. Synthèse de polyformals aromatiques. Nouveaux polymères préparés à partir de composés de N-cyano-urée. Poly (N-acyléthylèneimines) avec des substituants à chaîne latérale aromatique polarisables et leurs complexes : synthèse, structure et propriétés électroniques. Synthèse en solution aqueuse de complexes polyurées, polythiourées et polyamides du platine II. Synthèse de polyamines dichloropalladium II. Poly (oxyéthylène-*g*-éthylèneimines) en forme de peigne et d'étoile. Colorants macromoléculaires : stratégies de synthèse. Quaternarisation de polymères de condensation. Para-méthylstyrène : un nouveau monomère commercial pour l'industrie des styréniques. Nouveaux monomères vinyliques organométalliques : synthèse et comportement à la polymérisation. Synthèse de polymères organométalliques. Synthèse et caractérisation par RMN de copolymères de l' α -fluorostyrène avec l'acrylate de méthyle. Polymères de quinodiméthane. Index.

1983, 450 p.

Dangerous properties of industrial materials

6^e édition

par N. Irving Sax

Le but de cet ouvrage, dont la précédente édition date de 1979, reste le même : promouvoir la sécurité par la connaissance la plus actuelle des propriétés dangereuses des produits industriels. Sa taille, considérablement augmentée – plus de 3 000 pages au lieu de 1 000, plus de 18 000 produits décrits au lieu de 7 000 – reflète l'explosion récente de l'information toxicologique. Au cours de ces pages, on trouve des données essentielles sur la toxicologie, le contrôle de la contamination de l'air, les cancers liés à l'industrie et à l'environnement, les biorisques du travail, les applications en médecine nucléaire, le transport, le stockage et la manipulation des produits dangereux, les techniques et les produits adaptés à la lutte contre le feu, les procédés essentiels de ventilation, les incompatibilités de produits, l'identification et le contrôle des cancérigènes, la symptomatologie de l'exposition... etc.

On trouve aussi toutes les constantes physiques et chimiques. Les descriptions physiques, formules, masses moléculaires, points de fusion, points d'ébullition, limites d'explosion, points éclair, densités et températures d'auto-ignition sont fournis chaque fois que c'est possible. Pour la première fois, on a inclus les données cliniques en expérimentation animale et humaine. Quand le facteur temps est essentiel dans un accident, on peut trouver en quelques secondes le degré de toxicité d'une substance et les mesures d'urgence à adopter; il y a aussi un système numérique rapide d'évaluation des risques pour chaque produit de même que les mesures qui permettent d'inverser ou de limiter les effets dangereux. Les données cliniques sont classées de la manière suivante : irritation de la peau et des yeux, données mutagènes, tumorigènes, tératogènes, cancérigènes, néoplastigènes, toxicité et effets sur la reproduction.

On a pris également soin d'éviter les répétitions d'entrées dues aux synonymes : 40 000 synonymes sont cités dont les noms sont donnés en anglais, français, allemand, néerlandais, polonais et italien. La section bibliographique comprend 3 000 références.

3 136 pages, parution mai 1984.

Nouveaux systèmes Varian pour CPL

Varian Associates présente les nouveaux modèles 5000 et 5500 de CPL optimisés pour la chromatographie en phase liquide sur micro-colonnes remplies, utilisés pour les applications à grande sensibilité de détection, à faible volume d'échantillon disponible et à moindre consommation de solvants.

Tous les éléments du CPL sont optimisés pour obtenir les meilleures performances de détection, de pompe et de colonne. De plus, les faibles débits de solvants permettent le couplage direct au spectromètre de masse (MS) pour l'identification des constituants de l'échantillon par LC/MS.

Le modèle 5500 Microbore-1 CPL comprend : le CPL à gradient ternaire 5560 monté et testé en usine et qui contrôle par microprocesseur les faibles débits, le four colonne, le détecteur programmable UV-200 avec sa cellule de 0,5 microlitre et le kit gradient microbore-1 installé et testé. Le kit inclus une colonne de 1 mm de diamètre interne. Les avantages de ce système entièrement intégré sont le test en usine et l'obtention d'analyses précises en isocratique, en gradient d'élution binaire et ternaire, avec injection manuelle et l'automatisation de la pompe et du détecteur. Un système entièrement automatique est obtenu en ajoutant un échantillonneur modèle 8085. Tous les modèles de ce système intégré sont contrôlés par un seul élément clavier-écran qui rend le système facile à utiliser.

Les colonnes Microbore-2 (2 mm de diamètre interne) sont une autre alternative pour la CPL sur micro-colonnes remplies. Les colonnes permettent un gain en sensibilité de 5 et de 80 % en solvant avec tout CPL modèle 5020 avec détecteur UV-100 ou le modèle standard LC 5560 avec le détecteur UV-200. Deux types de colonnes Microbore-2 sont disponibles une pour les composés polaires et l'autre pour les apolaires.

Un système de traitement des données est disponible si l'utilisateur demande une exploitation de qualité de ses résultats. Jusqu'à quatre CPL 5560 (ou CPG) peuvent être raccordés à ce système, y inclus les détecteurs associés ou échantillonneurs automatiques. Ce système donne des analyses de grande qualité en CPL Microbore-1 isocratique, gradient binaire ou ternaire.

Renseignements : Varian S.A., quartier de

Courtabœuf, B.P. 12, 91941 Les Ulis Cedex. Tél. : (6) 907.78.26.

La série Méga des CPG haute résolution

Les chromatographes haute résolution de la série Méga offrent les avantages combinés de l'automation et de la construction modulaire. Cette série propose également des injecteurs et des détecteurs facilement interchangeables.

Il existe deux variantes principales : les 5300 et 5160, qui sont la base de deux gammes de chromatographes multiformat ou consacrés à la capillaire.

La série Méga est avant tout un four de colonnes, de grande stabilité thermique, avec un contrôleur multifonctionnel MFC 500 qui incorpore un programmeur de température linéaire multi-rampe.

On peut choisir parmi quatre configurations de l'unité de base combinant différents systèmes, circuits pneumatiques et comparatifs pour détecteurs.

Cette ligne de produits est complétée par le nouveau processeur multifonctionnel MFP 510 basé sur un ensemble clavier + vidéo rendant facile le dialogue interactif.

Ce processeur multifonctionnel, en plus d'assurer l'intégration des pics et la correction de la ligne de base, assure le contrôle de dispositifs externes. Une interface RS 232 C permet des traitements de données en différé lorsque le MFP 510 est relié à des ordinateurs périphériques tels que le microprocesseur haute efficacité HEC 960 de Carlo Erba Strumentazione.

Renseignements : Erba Science, 127-129, rue de Paris, 91300 Massy.

Le spectrophotomètre IR, modèle 1800 à transformée de Fourier

Le modèle 1800 de Perkin Elmer est une nouvelle génération d'interféromètre de Michelson. Le cœur du spectromètre est le banc optique d'une conception unique qui comporte les images configurées de l'échantillon, de la séparatrice et du détecteur. Ce dispositif assure d'excellentes performances en ordonnée tout en permet-

tant à l'instrument d'opérer en double faisceau. On peut également obtenir des spectres en simple faisceau après différence avec le fond.

La spécification en rapport signal/bruit en utilisant le détecteur standard DTGS est meilleure que 700/1 à 2 000 cm^{-1} pour un seul balayage de 2 cm^{-1} de résolution. Un soin particulier a été apporté à la mesure de l'ordonnée dans la conception du modèle 1800; ce qui permet d'atteindre une remarquable linéarité jusqu'à 3 unités de densité optique.

La résolution est meilleure que 0,2 cm^{-1} . L'instrument est équipé pour recevoir deux sources, deux séparatrices et deux détecteurs. Sont en cours de développement toute une variété de sources, détecteurs et séparatrices ainsi qu'une interface de couplage chromatographie gazeuse et divers accessoires.

Le modèle 1800 utilise trois systèmes à microprocesseur différents : le contrôleur du système et deux autres microprocesseurs localisés dans l'unité optique.

Renseignements : Perkin Elmer S.A., 83-85, av. Aristide Briand, 94110 Arcueil. Tél. : (1) 664.18.58.

Spectrophotomètre d'absorption atomique sans flamme

Techmation propose un spectrophotomètre d'absorption atomique, sans flamme, construit au Canada par Scintrex.

Ce spectrophotomètre, à correction de fond par effet Zeeman, modèle AAZ-2, de très grande sensibilité, est le premier analyseur de traces qui peut être employé indifféremment au laboratoire, sur le terrain et partout où les contraintes d'emplacement et de puissance électrique sont de première importance.

L'instrument, très compact, facilement transportable (25 kg) ne nécessite pas de circulation d'eau pour le refroidissement et peut être alimenté sous une tension de 80 à 130 V sous 500 W (régulateur de tension incorporé).

Le cycle du four, réglable et programmable, permet d'atteindre les conditions optimales en fonction des diverses matrices analysées. L'atomiseur est un filament de tungstène formé en V, offrant les mêmes avantages qu'un four graphite, et peu coûteux à remplacer.

Le système optique, simple faisceau

compensé pour les dérives de source, utilise un monochromateur donnant une dispersion réciproque linéaire de 4,3 nm/mn. La gamme spectrale couverte est de 200 à 400 nm.

La correction de fond Zeeman est produite par un champ magnétique de 10 K gauss modulé à 50 Hz et ne comporte pas de pièce en mouvement.

Les résultats sont affichés sur un voltmètre numérique à 4 chiffres et peuvent être traités par un calculateur extérieur.

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

Préparation automatique de perles pour l'analyse par fluorescence X

Philips présente sa machine automatique de préparation de perles, MAPP'X pour l'analyse par fluorescence X. Pour sa mise au point Philips France a collaboré avec la Société des Ciments Français, inventeur du procédé, qui est à la base de la conception de cette machine. Ce système assure de façon autonome et automatique la pesée d'échantillons, la préparation des échantillons sous forme de perles en verre au lithium, le transfert et le chargement de la perle dans le spectromètre de fluorescence X, l'analyse de l'échantillon avec édition directe des résultats en concentration, le retour et l'éjection de la perle avec stockage éventuel des échantillons.

La machine peut être utilisée dans les usines cimentières et sidérurgiques, pour le contrôle de la production en continu par spectrométrie de fluorescence X (spectromètre multicanal de fluorescence X, type PW 1600/10). Elle se compose d'une unité de pesée automatique de l'échantillon et du fondant, une unité de fabrication des perles (perleuse PERL'X 2) et le dispositif de transport et d'introduction des perles dans le spectromètre.

La préparation des échantillons en forme de perles (au lieu des pastillages pressés pour

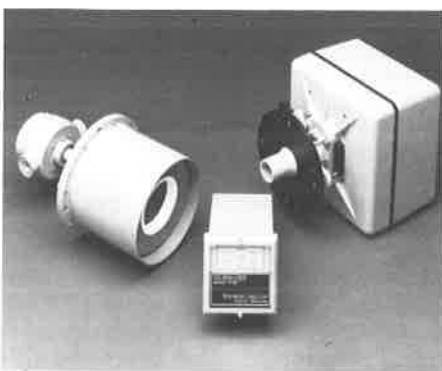
la fluorescence X) supprime les effets granulométriques, minéralogiques et d'in-homogénéité, ce qui permet d'obtenir des résultats analytiques moins dispersés et sans dérive. De plus, les conditions de propreté de préparation sont améliorées en évitant la pollution des spectromètres. Avec la machine de préparation de perles PERL'X 2, incluse dans le système MAPP'X, on obtient une répétition de préparation extrêmement fiable, garantissant la meilleure précision analytique.

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

Le modèle 5100 Rosemount des analyseurs de CO

Le modèle 5100 des analyseurs d'oxyde de carbone de Rosemount pour les gaz de combustion comporte, protégés par des boîtiers industriels robustes, un ensemble émetteur, un ensemble récepteur et un coffret électronique, qui analysent en continu le taux de CO dans les gaz de combustion.

L'appareil est muni d'un microprocesseur et d'un clavier à double fonction, facilitant l'entrée des paramètres et l'accès aux fonctions. La communication digitale entre le coffret de commande et le récepteur permet d'effectuer un diagnostic à distance.



L'analyseur de CO est extrêmement souple. L'électronique à microprocesseur possède une mémoire permanente « EEPROM » qui lui permet de stocker plusieurs jeux de paramètres correspondant aux différentes conditions opératoires de la chaudière. Les fonctions de routine comprennent la concentration du CO en ppm, la compensation de la longueur du trajet optique, le contrôle de l'optique du récepteur, du gaz de combustion, de la température, etc. L'appareil est capable de s'auto-étalonner en zéro et échelle. La procédure de diagnostic compense automatiquement les dérives, sans intervention de l'opérateur ou arrêt du procédé. L'affichage du diagnostic en salle de contrôle prévient des opérations de maintenance à effectuer éliminant par ce fait la dépense due à une maintenance périodique préventive.

L'émetteur a une durée de vie quatre fois plus longue que les sources IR conventionnelles et n'a pas besoin d'une purge à l'air en raison de son positionnement à l'intérieur du conduit.

L'alignement de la source et du détecteur est extrêmement simple et ne prend pas plus de 15 min, en raison de son système original de guidage audiovisuel. Le détecteur, un élément pyro-électrique non réfrigéré, est stable à haute température et élimine les besoins de maintenance des systèmes à refroidissement thermo-électriques classiques. La stabilité à haute température est confortée par des composants électroniques supportant 85 °C.

Renseignements : Rosemount S.A.R.L., 1, place des États-Unis, 94578 Rungis (Orly). Tél. : (1) 687.26.12.

Les balances 1500 MP8 pour le pesage industriel

La nouvelle série de balances électroniques 1500 MP8 est conçue tout particulièrement pour des applications industrielles très diversifiées et débordant largement le pesage de routine.



- Modèle 1501 MP8 : 11 000 g de portée, 0,1 g de précision de lecture.
 - Modèle 1507 MP8 : 5 500 g de portée, 0,01 g de précision de lecture.
- Les dimensions du plateau sont de 235 x 180 mm.

Les claviers, raccordés directement à la sortie RS 232, permettent des applications spécifiques, telles que le comptage de pièces, le pesage d'animaux, le contrôle statistique et la mesure de densité.

L'électronique est testée automatiquement dès la mise sous tension de l'appareil.

Renseignements : Société Sartorius France, 11, avenue du 1^{er} Mai, B.P. 27, 91122 Palaiseau Cedex. Tél. : (6) 920.93.11.



Nouveau dispositif d'ultrafiltration à usage unique

Sous le nom de Centrisart I, la société Sartorius a développé un nouveau dispositif d'ultrafiltration à usage unique d'une capacité de 2,5 ml. Celui-ci permet l'obtention d'un ultrafiltrat exempt de protéines et apyrogène. La concentration d'une solution de protéines est également possible; son emploi nécessite une centrifugeuse de laboratoire.

Centrisart I offre de nombreuses solutions aux problèmes de l'ultrafiltration, notamment lorsque l'emploi d'un agent précipitant comme le TCA ou une cellule à agitation magnétique sont proscrits. L'obtention d'un concentrat a été prévu par le fabricant que pour des cas où le rapport de concentration reste dans l'intervalle 1 à 5. Le Centrisart I est compatible pour des solutions aqueuses de pH 4 à pH 8.

Exemples d'application :

- séparation de protéines et particules pour l'analyse à faible poids moléculaire (acides aminés, HPLC);
- recherche de liaisons protéiniques de poids moléculaires identiques sur des médicaments et produits pharmaceutiques;
- concentration de substances à poids moléculaires élevés (exp. enzymes) en vue d'une augmentation de l'activité.

Renseignements : M. Steil, Sartorius France S.A.R.L., 11, avenue du 1^{er} mai, B.P. 27, 91122 Palaiseau Cedex. Tél. (6) 920.93.11.

Hottes mobiles sans raccordement pour la filtration des gaz toxiques et des fumées

L'efficacité de filtration des Captair, qui atteint 99,99 % pour les polluants de masse moléculaire supérieure à 30, permet de rejeter sur place l'air traité.

Ces hottes mobiles existent en deux modèles de principe et de forme identiques. Le premier retient les gaz toxiques en aspirant l'air à travers un filtre moléculaire à réaction catalytique dont la surface de captation atteint 1 800 à 2 000 m² par gramme. Le second comporte un filtre composite, destiné à retenir, en plus des molécules de gaz, les particules plus fines des vapeurs et fumées blanches comme celles de l'acide sulfurique en ébullition. Le volume d'air traité à l'heure est d'environ 154 m³.

La durée de vie des cartouches filtres varie de huit mois à deux ans suivant la nature et l'importance des produits évaporés. La saturation des cartouches filtres peut être détectée et signalée par un système électronique.

Certains Captair, dont le volume intérieur est de 0,39 m³, peuvent se juxtaposer à la demande.

Renseignements : Erlab D.F.S. S.A., 16, rue Morel Billet, B.P. 30, 27340 Pont-de-l'Arche. Tél. : (35) 23.04.70 et 71.

Distributeur manuel Zipette

Ce distributeur est idéal pour transvaser en toute sécurité, et avec précision, les solutions aqueuses, les solvants organiques et les liquides dangereux. Il peut travailler en semi-automatique, la seringue se remplissant après chaque distribution, ou en manuel. Les matériaux en contact avec le fluide sont en Teflon ou en verre.

La Zipette existe en 2 versions : piston en verre ou en Teflon et 4 gammes de volumes : 0-5 ml, 0-10 ml, 0-30 ml et 0-50 ml.

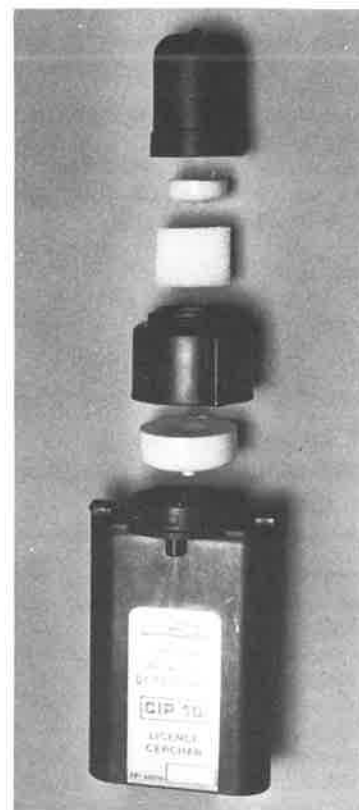


La Zipette est livrée avec adaptateurs pour col de bouteille diamètre 33, 38 et 45 mm et tube PVDF 300 mm pour réservoir profond.

Renseignements : Bioblock Scientific, B.P. 111, 67403 Illkirch Cedex. Tél. : (88) 67.14.14.

Capteur individuel de poussières

Une tête cylindrique, un boîtier parallélépipédique, le tout d'une hauteur de 165 mm : telle est la présentation générale du CIP 10. De petite dimension, léger (moins de 300 g), autonome, il sert à mesurer les quantités de poussières nocives respirées par l'homme à son poste de travail, dans les mines, l'industrie, ou tout autre environnement poussiéreux. L'inspiration est simulée par un ventilateur qui effectue un prélèvement à un double niveau : les grosses particules, celles qui sont normalement arrêtées par les voies respiratoires supérieures sont retenues à un premier niveau : le second niveau capte les particules susceptibles de pénétrer dans les alvéoles pulmonaires, donc les seules nocives : ce sont elles qui feront l'objet d'une mesure. Quant aux plus fines particules normalement rejetées à l'expiration, elles retournent dans l'atmosphère. Les avantages de cet appareil sont nombreux :



- son autonomie, supérieure à 10 heures, permet une utilisation continue durant une journée de travail;
- son débit (10 l/min), maintenu pendant 8 heures, suffit à recueillir des quantités de poussières facilement pesables;
- les filtres, lavés et séchés après chaque opération, sont réutilisables pour ainsi dire indéfiniment;
- de sécurité intrinsèque, il peut être utilisé dans les atmosphères explosibles.

Renseignements : Charbonnages de France, 9, avenue Percier, 75008 Paris. Tél. : (1) 563.11.20.

Thermomètre multistandard

F.G.P. Instrumentation commercialise un nouveau thermomètre à affichage numérique : le PME Tritherm.

Cet appareil accepte des sondes platines 100 ohms à 0 °C, des thermocouples NiCr-



Ni et un autre type de thermocouple à la demande. Il est équipé de batteries internes. En outre, il possède une sortie analogique (1 mV/°C).

Présenté dans un faible encombrement et monté dans un boîtier robuste, ce thermomètre est particulièrement bien adapté au contrôle et aux mesures industrielles et de laboratoire.

Renseignements : F.G.P. Instrumentation, B.P. n° 15, 78340 Les Clayes-sous-Bois. Tél. : (3) 055.74.92.

Pour les eaux de lavage : un nouveau verre à membrane pour électrode

La société Schott-Geräte GmbH (Groupe Schott) présente le nouveau verre à membrane de type « S ».

Ce verre à haute résistance alcaline permet aux électrodes un étalonnage plus fiable dans le temps et une réponse rapide dans les solutions alcalines bouillantes. Il est possible de régler exactement l'alcalinité des eaux des tours de lavage. Ainsi, la pollution et la consommation en base seront considérablement réduites. Après un contact de plus de 30 jours dans une solution alcaline ($C_{NaOH} > 1 \text{ mol/l}$) à 100 °C, le décalage du point zéro et les mesures de pH seront encore stables à $\pm 0,1 \text{ pH}$, cela correspond à une durée de vie plusieurs fois supérieure à celle d'une électrode conventionnelle.

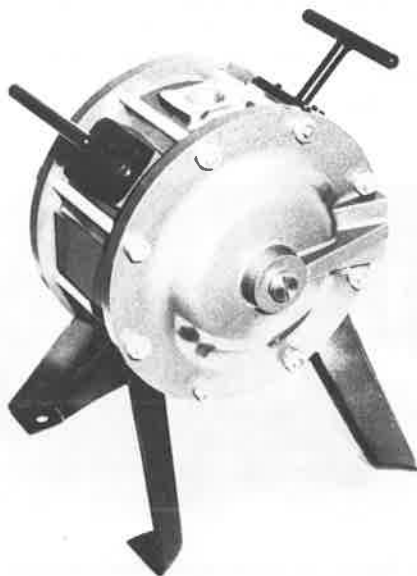
Les électrodes de pH à verre « S » sont livrées avec tête à visser et membrane sphérique ou en calotte. Elles sont aussi disponibles en électrodes combinées, pouvant être montées dans le dispositif miniature de mise sous pression ou dans un presse étoupe.

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

Pompe pour fluides corrosifs

Mise au point par la société Flotronics AG (Suisse), cette pompe de transfert pneumatique à double membrane est spécialement conçue pour véhiculer des produits corrosifs.

Sa construction, unique et compacte, maintient les liquides véhiculés au centre de la pompe au seul contact avec du PTFE. Le carter est en fonte d'aluminium sur lequel sont raccordées directement les tuyauteries d'aspiration et de refoulement, éliminant ainsi les tubulures et joints externes des pompes traditionnelles. Cette pompe est équipée d'un système pneumatique simple, utilisant de l'air comprimé « usine »; elle est munie d'un distributeur d'air cinq voies banalisé qui autorise la variation du débit.



Elle est fournie en version standard avec corps et clapet en PTFE massif. D'autres matériaux, y compris le polypropylène, sont disponibles pour des applications moins corrosives. Dans tous les cas, les membranes sont plaquées PTFE.

Renseignements : Fluidcontrol, 29, rue Edgar Quinet, 93300 Aubervilliers. Tél. : (1) 834.41.00.

Viscosimètre à lecture directe

Il s'agit d'un viscosimètre à mobile tournant, conçu autour d'un microprocesseur, qui permet de lire directement la



viscosité en centipoises quels que soient la vitesse et la broche ou le cylindre utilisés. Ainsi, pour toutes les mesures sur des produits non newtoniens ou newtoniens faisant référence à la viscosité Brookfield (NFT 51 210, ISO 2555, NFT 60-152, NFT 76-102, ASTM D 2 824-61T et DIN 51 398), ainsi que pour les mesures comparatives entre fournisseurs et clients, il n'est plus nécessaire d'avoir recours à des tableaux ou des abaques.

Cet appareil permet également le raccordement d'un enregistreur ou d'une imprimante. Il est également possible d'imprimer les valeurs de viscosité à intervalles de temps prédéterminés, ce qui permet de suivre son évolution.

La mise en température des échantillons est réalisée dans un bain thermostaté ou au moyen d'un thermostat à circulation. Pour des températures plus élevées (260 °C) un four électrique avec régulation et lecture numérique de la température à $\pm 0,1 \text{ °C}$ est disponible.

La version LV8 à 4 broches et 8 vitesses couvre une gamme de 20 à 1 million de centipoises. Une seconde version RV8 à 6 broches et 8 vitesses permet de mesurer des viscosités comprises entre 100 et 8 millions de centipoises.

Renseignements : Rheo, 112, place des Miroirs, 91000 Évry. Tél. : (6) 077.71.21.

F. Garnier ¹

De nouveaux polymères conducteurs, les polythiophènes *

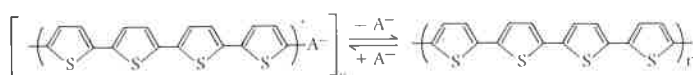
Les polymères organiques conducteurs constituent une nouvelle classe de matériaux qui connaît un important développement depuis l'élaboration, en 1977, du polyacétylène. Compte tenu de leurs applications potentielles extrêmement larges (conduction, affichage, stockage d'énergie, protection de semi-conducteurs, électrodes modifiées, ...), ces matériaux suscitent une très vive compétition entre différents centres de recherche publics et privés. Si des considérations autres que scientifiques ont souvent amené des laboratoires à des déclarations fracassantes sur la réalisation « d'étapes décisives », l'analyse de la littérature montre que ces matériaux sont encore loin de répondre aux espoirs mis en eux.

Quel est, en effet, l'état des connaissances ? Bien que ces polymères aient fait l'objet de très nombreuses études physico-chimiques approfondies, celles-ci n'ont principalement porté que sur un nombre restreint de polymères : le polyacétylène, le polyparaphénylène et le polypyrrole. Il n'existe ainsi, à l'heure actuelle, pas de données permettant de prévoir *a priori* l'ensemble des propriétés « stabilité, conductivité, réversibilité du dopage » qui conditionnent tout développement de ces matériaux. En effet, les instabilités du polyacétylène, du polypyrrole vis-à-vis de l'oxygène n'ont toujours pas reçu de solution satisfaisante malgré l'ampleur des travaux qui y ont été consacrés. Par ailleurs, les travaux entrepris sur les modifications structurales des polymères (polyacétylènes et polypyrroles substitués) ont été décevants en ce qui concerne la conductivité. Enfin, la réversibilité du dopage n'est généralement obtenue que dans des conditions expérimentales extrêmement contraignantes, liées à la très grande réactivité de ces matériaux vis-à-vis de O₂.

Si ces polymères ont montré, dans des conditions expérimentales particulières, des propriétés extrêmement intéressantes liées à leur comportement quasi métallique à l'échelle moléculaire, il est cependant toujours apparu que leurs propriétés macroscopiques étaient encore largement dominées par des défauts morphologiques et structuraux.

Dans notre laboratoire, la première synthèse électrochimique du polythiophène a été réalisée, en 1981, par G. Tourillon, et les caractéristiques de ce polymère et de ses dérivés, analysés par la suite, permettent de les considérer comme une nouvelle génération de polymères conducteurs.

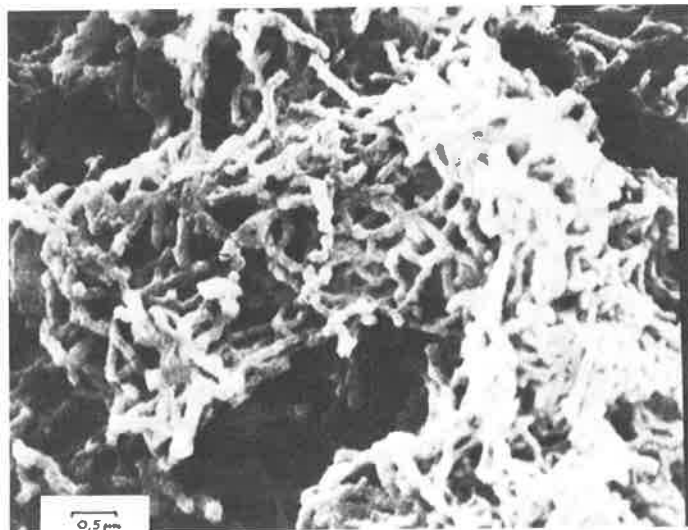
Leur synthèse électrochimique s'effectue par polymérisation radicalaire en présence d'un anion A⁻ qui conduit ainsi directement au polymère dans son état dopé (1), greffé sur l'anode (Pt, Au, SnO₂, ...) sous forme d'un film mince d'épaisseur contrôlée. Ce polymère peut, par la suite, être réversiblement réduit vers sa forme neutre non dopée (2).



Notre approche a consisté à effectuer un effet de structure sur le monomère, par substitutions en positions 3 et 4, à faire varier la nature du dopant A⁻ ainsi que les conditions expérimentales de synthèse pour dégager des relations entre la structure des polymères et leurs propriétés.

Le taux de dopage de ces polymères, qui est de l'ordre de 25 à 30 %, a pu être accru jusqu'à 50 % dans le cas du polyméthyl-3 thiophène.

Leur morphologie est de type fibrillaire, les fibres ayant un diamètre de l'ordre de 300 Å dans leur état dopé (2) neutre, et 1 000 Å dans leur état dopé (1). Jusqu'à quelques milliers d'Å d'épaisseur, ces films montrent une très grande homogénéité. Les clichés de microscopie effectués pour de plus grandes épaisseurs (photo) montrent une morphologie analogue à celle rencontrée pour d'autres polymères conducteurs tel que le polyacétylène. Dans le cas de polythiophène à taux de dopage élevé, une structure cristalline a été mise en évidence et les résultats de diffraction électronique et de rayons X sont en accord avec une maille hexagonale, correspondant à une structure hélicoïdale.



¹ Laboratoire de photochimie solaire, ER 241, CNRS, 2 à 8, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.

* Complète l'article paru dans le numéro de septembre 1983, p. 23.

Dans leur état neutre, ces polythiophènes présentent un maximum d'absorption vers 480 nm, et, dans leur état dopé, apparaît une très large bande comprise entre 600 et 3 000 nm, associée à la présence de porteurs libres. L'intensité de cette très large bande augmente avec le taux de dopage, en accord avec l'augmentation de leur conductivité. Les observations par RPE d'un signal dysonien ainsi que d'une diminution de la largeur de bande avec la diminution de la température montrent un comportement quasi métallique à l'échelle moléculaire, pour ces chaînes de polythiophène dopé. Les valeurs relativement faibles des conductivités électriques macroscopiques déterminées sur des poudres compressées, $10 < \sigma < 1,5 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, soulignent le rôle limitatif déterminant joué par les contacts interchaînes.

Le comportement d'électrode greffée de ces polythiophènes a été caractérisé, et particulièrement sa réversibilité. L'analyse des potentiels d'oxydo-réduction a permis de rendre compte de la remarquable stabilité de ces polymères. En effet, les potentiels de réduction de leur état dopé ($\sim 0,7 \text{ V/SCE}$) et d'oxydation de leur état neutre ($\sim 0,3 \text{ V/SCE}$), compris entre ceux d'oxydation de H_2O et de réduction de O_2 , permettent de comprendre pourquoi ces polythiophènes présentent une telle stabilité à la fois dans leur état dopé et neutre.

Cet ensemble de caractéristiques remarquables nous a permis d'analyser les propriétés de polythiophènes dans les domaines suivants :

- protection de semi-conducteurs de faible gap (nGaAs) contre la photocorrosion au milieu aqueux. En effet, le greffage d'un film

mince de polythiophène conducteur sur la surface de nGaAs permet de transférer vers le milieu électrolytique les charges apparaissant à la surface du semi-conducteur avant que la photocorrosion n'ait lieu. Alors que les meilleurs résultats obtenus avec le polypyrrole concernent une stabilisation d'une dizaine de minutes, le polyméthyl-3 thiophène a déjà permis une stabilisation d'environ 17 heures pour ce semi-conducteur particulièrement sensible;

- effet photovoltaïque présenté par les polythiophènes qui, sous leur forme réduite, se comportent comme des semi-conducteurs organiques. Un rendement énergétique de 4,7 % a été obtenu sous rayonnement monochromatique de faible intensité ($\sim 1 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$). En photoélectrochimie, des caractéristiques très intéressantes et une remarquable photostabilité ont été obtenues;

- effet électrochrome de ces matériaux qui passent d'un état neutre, rouge, à un état dopé, bleu, avec un temps de basculement très faible, de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. Le très important nombre de cycles (10^5) déjà obtenu dans des conditions expérimentales rudimentaires apparaît très prometteur;

- stockage d'énergie grâce à cette électrode organique qui peut être réversiblement chargée et déchargée, et dont l'un des intérêts potentiels réside dans la grande puissance instantanée accessible.

Le développement de ces applications très intéressantes est encore largement conditionné par l'amélioration des caractéristiques, notamment de régularité et d'homogénéité, de ces nouveaux matériaux. Cependant, les propriétés déjà présentées par les polythiophènes et leurs dérivés, et particulièrement leur remarquable stabilité, apparaissent comme très prometteuses.

Mme C. Cazeau-Dubroca ¹

Mme A. Peirigua ¹

Un polymère luminescent

Les polymères organiques dopés forment une nouvelle classe de matériaux dont les propriétés photoactives suscitent un intérêt croissant, tant pour les problèmes fondamentaux qu'ils posent que pour leurs très vastes domaines d'applications. Avec Philippe Cazeau (LA 35, Laboratoire de chimie organique, du silicium et de l'étain) nous avons découvert un nouveau matériau dont ils étudient les propriétés. Ces recherches ont conduit à un dépôt de brevet CNRS-ANVAR en 1983.

Cette nouvelle classe de matériau est obtenue à partir de polymères à liaison hydrogène dopés par des molécules dites « TICT » (Twisted Internal Charge Transfer : transfert de charge par torsion interne) à de faibles concentrations.

Le matériau transparent résultant est doué de propriétés luminescentes intenses et originales. Les luminescences obtenues (dans le bleu, le vert ou le jaune dépendent de la molécule dopante)

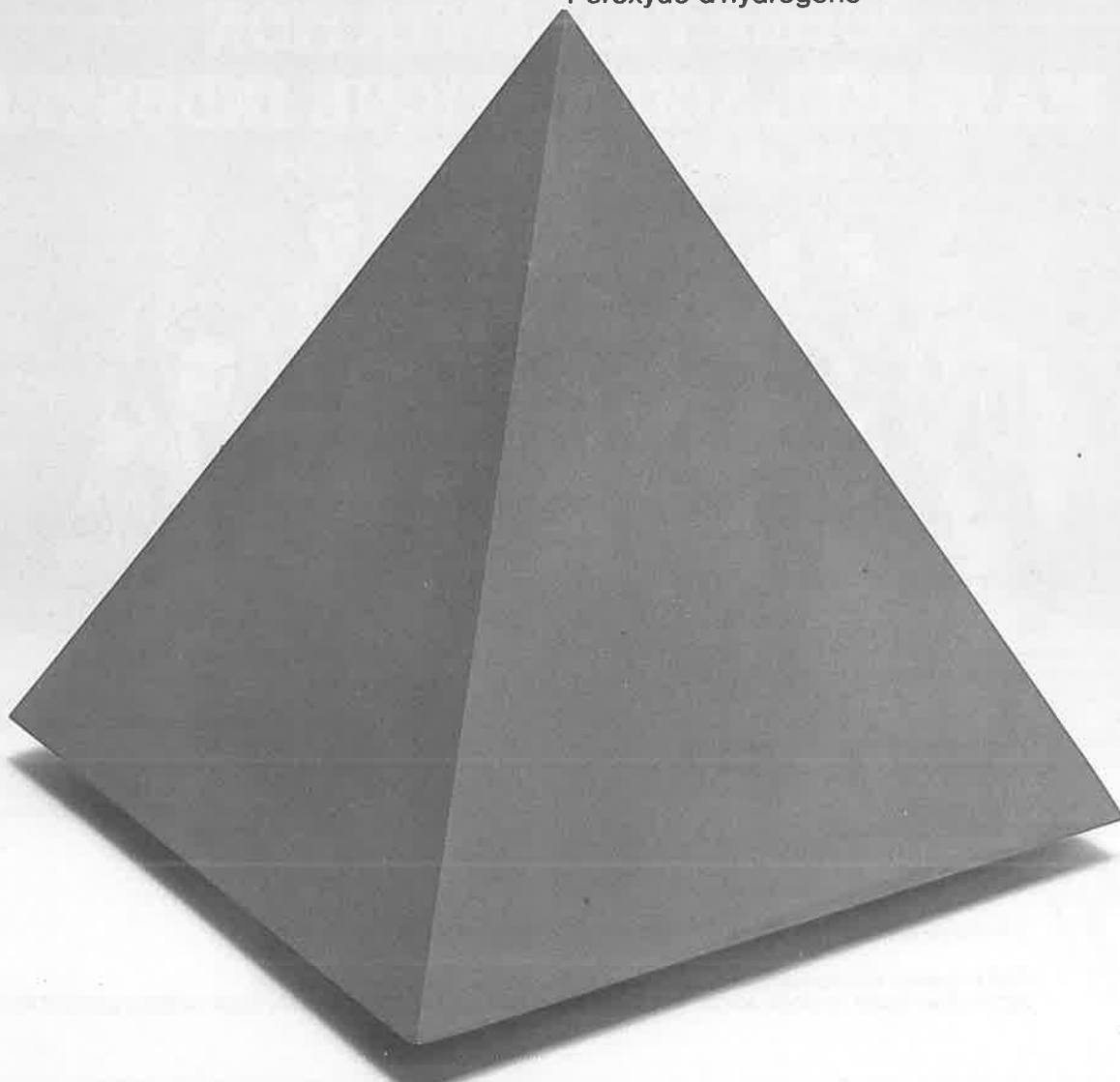
généralement cette luminescence est une double fluorescence : l'une normale, quasi instantanée, non rémanente et l'autre anormale dite « TICT », décalée vers le rouge et de très grande rémanence (visible au moins plusieurs secondes après l'arrêt de l'excitation).

La couleur rémanente peut être sélectionnée. Elle dépend de la longueur d'onde d'excitation et/ou des molécules dopantes incluses dans le polymère.

De tels matériaux trouveront des applications originales dans des domaines intéressants tant les designers que le grand public, le monde de l'audiovisuel, les publicistes, les décorateurs, enfin tous ceux que les arts plastiques passionnent, sans oublier naturellement le monde du cinéma ou du théâtre pour qui les artifices lumineux sont sources de créativité.

¹ Centre de physique moléculaire optique et hertzienne, Laboratoire associé au C.N.R.S., 283, Université de Bordeaux I, 33405 Talence.

Peroxyde d'hydrogène



Acide de Caro

Persulfates alcalins

Peracides organiques

Toutes les dimensions de l'oxygène actif

Le peroxyde d'hydrogène et les produits peroxydés peuvent apporter l'oxygène actif sous la forme qui convient le mieux à vos réactions : liquide ou poudre, molécule organique ou minérale...

Vous avez intérêt à vous adresser au spécialiste de l'oxygène actif, le spécialiste des produits peroxydés.



L'AIR LIQUIDE
DÉPARTEMENT CHIMIQUE

Service technique d'applications
80, avenue de la République, 93300 Aubervilliers - (1) 833.09.89.

Coupon à renvoyer à L'Air Liquide Département Chimique
Service technique d'applications :
80, avenue de la République, 93300 Aubervilliers.
(1) 833.09.89.

Monsieur

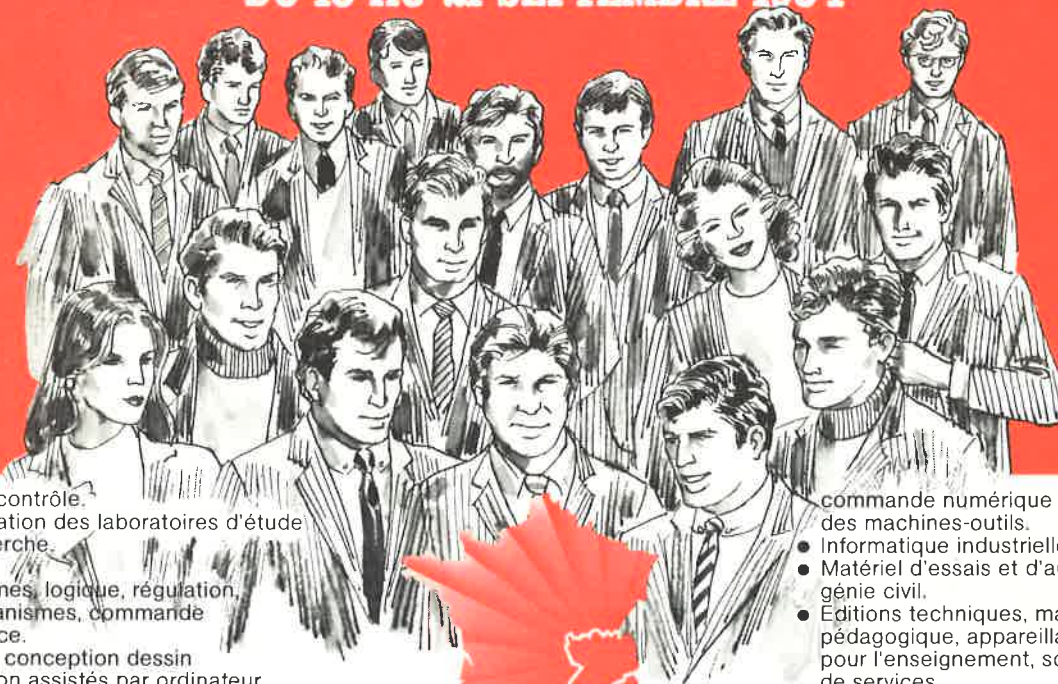
Établissement

Adresse

..... Tél.

souhaite une information complémentaire sur les produits peroxydés.

20ème PRÉSENTATION DE MATÉRIEL SCIENTIFIQUE INDUSTRIEL DU 18 AU 21 SEPTEMBRE 1984



- Mesure et contrôle.
- Instrumentation des laboratoires d'étude et de recherche.
- Pollution.
- Automatismes, logique, régulation, servo-mécanismes, commande de puissance.
- Robotique, conception dessin et fabrication assistés par ordinateur.

- commande numérique des machines-outils.
- Informatique industrielle et scientifique.
- Matériel d'essais et d'auscultation génie civil.
- Editions techniques, matériel pédagogique, appareillage audiovisuel pour l'enseignement, sociétés de services.



Manifestation agréée par le Ministère du Commerce et de l'Artisanat.

CAST, Centre d'Actualisation Scientifique et Technique INSA - Bâtiment 705
20, avenue Albert Einstein 69621 VILLEURBANNE CEDEX Tél. (7) 893.24.45 Télex 340753 CEDSELEX LYON - ERLY 114

Coherence Lyon



SOCIÉTÉ SUISSE
DE CHIMIE
Verlag Helvetica Chimica Acta
Boîte postale, CH-4002 Bâle

HELVETICA CHIMICA ACTA

Souscription Vol. 67, 1984 (Frs.s. 475.-)

En stock

Réimpressions	Vol. originaux
Vols 1-27 (1918-1944)	Vols 29-66 (1946-1983)
Vol. 28 (1945) épuisé	

Veillez demander la liste des prix-courants

<p>Biochimie, biologie 1, 3, 4, 9, 15, 17 Biotechnologies 2, 5 Charbon 13 Chimie organique 1, 3, 4, 4 bis, 12 Chimie thérapeutique 3, 15 Documentation 14 Électrothermie 7</p>	<p>Expositions 2, 10 Génie chimique 11 Glucides 9, 17 Hétérocycles 12 Industrie 2, 5, 7, 10, 11, 13 Informatique 5, 11 Matériaux composites 16</p>	<p>Pharmacologie 10, 15 Polymères 15 Prix 17 Publication 18 Thermodynamique 8</p>
--	--	---

* 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. Conférences de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles

- **Mercredi 25 avril 1984 à 11 heures**, M. le Pr Rudolph A. Abramovitch (Clemson University, South Carolina, U.S.A.): *Espèces éniuns : formation et applications en synthèse organique.*
- **Vendredi 11 mai 1984 à 16 heures**, M. le Pr Rudolph A. Abramovitch (Clemson University, South Carolina, U.S.A.): *Transposition sigmatropique des énes-oxydes pyridiniques.*
- **Mercredi 16 mai 1984 à 11 heures**, M. le Pr A. Fischli (Département de recherche pharmaceutique, Hoffmann-La Roche, Bâle, Suisse): *Réarrangements non enzymatiques du squelette C—C catalysés par la vitamine B₁₂.*
- **Mercredi 23 mai 1984 à 11 heures**, Mme Élyette Casadevall, Directeur de recherche au C.N.R.S. (Laboratoire de chimie bio-organique et organique physique, E.N.S.C.P., Paris): *Botryococcus braunii : une algue à hydrocarbures.*
- **Mercredi 13 juin 1984 à 11 heures**, M. le Pr Andrew S. Kende (College of Arts and Science, University of Rochester, N.Y., U.S.A.): *Total Synthesis of Polyoxygenated Natural Products.*
- **Mercredi 13 juin 1984 à 16 heures**, M. le Pr Andrew S. Kende (College of Arts and Science, University of Rochester; N.Y., U.S.A.): *Novel Chemistry of Para Diazo Oxides.*

2. Novotech 84

Ce 2^e Forum international des nouvelles technologies se tiendra à Bilbao (Espagne), du 8 au 11 mai 1984. Il est organisé par les Foires internationales de Bilbao et de Bruxelles et sera consacré aux nouvelles technologies : biotechnologies, chimie, mesure et contrôle, électronique, énergies alternatives, robots, télématique, électromécanique, etc.

Renseignements : Feria internacional de Bilbao, Apartado 468, Bilbao, Espagne.

3. Conférences des Laboratoires de Vitry-Thiais

Elles auront lieu dans l'Auditorium du Groupe.

- **Mercredi 16 mai 1984 à 10 h 30**, M. Michel Hubert-Habart (Institut Curie, Paris): *Polyamines et chimiothérapie anticancéreuse. Recherche de nouveaux analogues.*
- **Mercredi 6 juin 1984 à 10 h 30**, Dr R. J. M. Nolte (Université d'Utrecht): *Molecular Architecture. Design and Construction of Artificial Enzymes and Related Molecules.*
- **Mercredi 27 juin 1984 à 10 h 30**, Pr J. Reisse (Université Libre de Bruxelles): *La matière organique dans le système solaire.*

4. Séminaires de l'E.N.S.C.P.

Les réunions ont lieu à 16 heures, amphithéâtre A, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e).

- **Judi 17 mai 1984**, Dr J. Berlan (E.N.S.C.P.): *Stéréochimie en série indanone.*
- **Judi 24 mai 1984**, Dr Mac Gregor (Laboratoires Bristol Myers, Syracuse, U.S.A.): *The interdisciplinary approach to β -lactame antibiotics development.*
- **Judi 7 juin 1984**, Dr M. Gaudry (Université Pierre et Marie Curie, Paris): *Carboxylations enzymatiques dépendant de la vitamine K.*
- **Judi 21 juin 1984**, Pr E. P. Kundig (Université de Genève, Suisse): *Échange et transformation d'arènes dans les complexes naphthalènes du chrome.*

4 bis. Séminaires de chimie organique de Paris VI

Les conférences ont lieu à 11 h, au bâtiment F, 8, rue Cuvier, Paris (5^e), salle 434 (4^e étage).

- **Lundi 14 mai**, L. Brandsma (Université d'Utrecht, Pays-Bas): *Titre non parvenu.*
- **Lundi 21 mai**, J. C. Depezay, (École Normale Supérieure, Paris): *Approche de synthèse de leucotriènes LTB₄.*
- **Lundi 28 mai**, J. Tessier (Société Roussel-Uclaf):

Quelques problèmes de synthèse rencontrés dans l'accès industriel aux insecticides pyréthrinoïdes.

• **Lundi 4 juin**, G. Gelbard (C.N.R.S., Vernaison) :

Les réactifs supportés en chimie organique. Quelques exemples d'application à l'oxydation et à la réduction.

5. Colloque international fermentation et informatique

Ce Colloque, qui se tiendra à Paris les **21 et 22 mai 1984**, est organisé par l'Association Innobio et la revue *Bio-Science*; il est placé sous le patronage du Ministère de l'Industrie et de la Recherche.

Une surface d'exposition sera réservée aux industriels désireux de réaliser une présentation de leurs matériels, équipements et services.

Langues du Colloque : français et anglais, avec traduction simultanée.

Renseignements : Innobio, 26, rue Guynemer, 75006 Paris. Tél. : (1) 544-05-31.

6. L'enseignement de la chimie et les techniques audio-visuelles

Cette réunion conjointe de la Division Enseignement de la Société Chimique de Belgique et du Groupe multimédia de ReCoDiC (Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie) se tiendra, les **5 et 6 juin 1984**, à l'Université Libre de Bruxelles.

Conférences :

• *Construction d'un produit éducatif télévisuel*, par Jean Donnay (Facultés universitaires N.D. de la Paix à Namur).

• *Problématique de la production de diapositives*, par Gérard Bouhot (Université Paris Val-de-Marne).

• *Structures moléculaires, modèles, dessins, idéogrammes*, par Guy Ourisson (Université de Strasbourg).

• *What educational research has to say to the makers of audio-visual material*, par Alex H. Johnstone (Université de Glasgow).

Deux Tables rondes : la diapositive; la vidéo.

Démonstration : techniques et utilisation en chimie expérimentale du rétroprojecteur (Marcelle et André Delplancke, Université Libre de Bruxelles).

Renseignements et inscription : Bernadette Wilmet, Chimie générale 1 (CP 160), Université Libre de Bruxelles, av. F. D. Roosevelt 50, 1050 Bruxelles, Belgique.

7. Congrès international d'électrothermie

Le X^e Congrès International de l'Union Internationale d'Électrothermie se tiendra à Stockholm du **18 au 22 juin 1984**, où l'on attend plus de 700 délégués venant du monde entier.

Le thème central sera : *L'électrothermie : une solution pour améliorer l'économie.*

Le programme prévoit la présentation d'environ 100 rapports sur les différents aspects de l'électrothermie :

- techniques déjà bien établies pour la fusion et les traitements thermiques de produits métalliques et non métalliques;
- techniques de pointe telles que bombardement électronique, plasma et chauffage par micro-ondes;
- automatisation des processus;
- études concernant les effets sur l'environnement et les conditions de travail;
- aspects économiques des applications dans les domaines industriel et résidentiel;
- chauffage par pompes à chaleur.

Une large place sera réservée à la discussion, avec traduction simultanée en allemand, anglais et français.

Des stands d'exposition permettront aux congressistes de prendre contact avec des constructeurs de matériel, des industriels utilisateurs et des ingénieurs-conseils et de trouver auprès d'eux les informations techniques et économiques qu'ils recherchent.

Pour tout renseignement : Comité Français d'Électrothermie, Tour Atlantique, 92080 Paris La Défense Cedex 6. Tél. (1) 778.14.06.

8. Thermodynamique des solutions de non-électrolytes

La troisième Conférence internationale sur ce thème aura lieu à Clermont-Ferrand, du **2 au 5 juillet 1984**.

Renseignements, inscriptions : M. Jean-Pierre Grolier (3 CITSNE), Thermodynamique et cinétique chimique, BP 45, F 63170 Aubière (France). Tél. (73) 26.41.10.

9. Colloque sur la structure et les propriétés des polysaccharides végétaux

Ce Colloque organisé conjointement par le C.N.R.S. et l'I.N.R.A. aura lieu, à Nantes, du **9 au 11 juillet 1984**.

Pour tous renseignements contacter Mme C. Mercier, INRA, Laboratoire de biochimie et technologie des glucides, La Géraudière, 44072 Nantes Cedex.

10. Ipharmex 84

Pour la 5^e fois, la Société Suisse de Pharmacie (SSPh) et les associations professionnelles qui lui sont proches organisent, en collaboration avec la Foire suisse d'Échantillons, l'exposition internationale de la pharmacie : Ipharmex 84, qui se tiendra du **11 au 14 septembre 1984**, à Bâle.

A cette occasion, l'Association suisse des chimistes organise, en collaboration avec SSPh, le 7^e Congrès du génie chimique de Bâle qui aura pour thème : *Formes de présentation moderne des médicaments* (13 septembre).

Notons que l'Ilmac (Salon international de la chimie) aura lieu conjointement avec l'Ipharmex.

Renseignements : secrétariat Ipharmex 84, case postale, CH-4021 Bâle.

11. Simulation et conception assistées par ordinateurs des procédés chimiques

Un colloque sur ce thème est organisé par Progec (Association pour la Promotion du Génie Chimique) en collaboration avec le CNRS et le GEPICA. Il se tiendra à l'Institut du Génie Chimique de Toulouse, les **19 et 20 septembre 1984**.

Les conférences permettront de dégager les tendances actuelles et les perspectives à court et moyen terme du développement de la C.A.O dans l'industrie chimique, pétrolière et agro-alimentaire.

Les auteurs désirant présenter une communication sont invités à présenter leurs projets avant le 1^{er} mai 1984 en indiquant le titre de l'exposé et en joignant un résumé de 300 mots.

Thèmes retenus par le Comité scientifique : *Simulation des procédés : flowsheeting*, et *synthèse optimale des procédés*.

La langue du colloque est le français, mais les communications faites en anglais seront acceptées.

Renseignements : Secrétariat de Progec, Institut du Génie Chimique de Toulouse, chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex. Tél. : (61) 52.92.41.

12. X^e Colloque européen de chimie hétérocyclique

Le X^e Colloque européen de chimie hétérocyclique se tiendra, à l'Université de Kaiserslautern (R.F.A.), du **1^{er} au 3 octobre 1984**. La liste des conférenciers qui ont accepté de présenter une conférence plénière est la suivante : W. Adam (Würzburg, R.F.A.); A. Fava (Bologne, Italie);

M. Franck-Neumann (Strasbourg, France); H. Fritz (Bâle, Suisse); R. Grigg (Belfast, Royaume-Uni); S. Hanessian (Montréal, Canada); R. Huisgen (Munich, R.F.A.); G. L'Abbe (Louvain, Belgique); G. Märkl (Regensburg, R.F.A.); F. Mathey (Thiais, France); A. Meyers (Fort Collins, U.S.A.).

Pour tous renseignements, s'adresser au Professeur M. Regitz, Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, Plaffenbergstrasse, 6750 Kaiserslautern (R.F.A.).

13. GRECO Charbon

Ce GRECO dont les axes de recherche concernent la caractérisation des charbons et leur hydroliquéfaction, la solvolysé, la pyrolyse orientée vers la formation de liquides et gaz, tiendra sa réunion annuelle, ouverte, le 22 octobre 1984, à Lyon. Aux exposés des participants au GRECO pourraient s'ajouter des exposés d'autres chercheurs sur les sujets en question. Adresser vos propositions accompagnées d'un résumé, avant le 31 juillet 1984. Le Comité de Direction du GRECO se réunira le 23 octobre à Lyon. Les Équipes candidates à entrer dans le GRECO, dans les axes de recherches indiqués, sont invitées à le signaler avant le 31 juillet 1984. Indiquer le programme de recherche en 2 pages maximum, la composition de l'équipe qui travaillerait sur ce programme, les financements éventuellement déjà obtenus par ailleurs sur ledit programme.

Renseignements : H. Charcosset, Institut de Recherches sur la Catalyse, 2, av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex. Tél. : (7) 893.34.71.

14. L'information en chimie

Le premier colloque national sur ce thème, organisé par le C.N.I.C., (Centre National de l'Information Chimique) avec le concours de la Société de Chimie Industrielle, aura lieu, les 13 et 14 novembre 1984, à Paris.

Renseignements :

- sur le contenu scientifique : M. C. Dutheil, CNIC. Tél. : (1) 551.37.40.
- sur l'organisation matérielle : Société de Chimie industrielle, Tél. : (1) 555.69.46.

Toute correspondance doit être adressée, dans l'un et l'autre cas, à la Maison de la Chimie, 28, rue St-Dominique. 75007 Paris.

15. Polymères synthétiques et milieux biologiques

Sur ce thème, se tiendra du 14 au 16 novembre 1984, à Rouen, le 14^e Colloque national du Groupe Français des Polymères (GFP).

Le programme comporte quatre thèmes :
I. *Polymères d'intérêt biomédical* (réponses biologiques au contact de polymères synthétiques, prothèses, organes artificiels, substitut de tissus...)
II. *Polymères d'intérêts thérapeutique et pharmacologique* (délivrance contrôlée de drogues par prodrogues macromoléculaires ou par microencapsulation, ciblage à l'aide de polymères...)
III. *Autres domaines d'intérêt* (polymères en agronomie, biocides macromoléculaires, immobilisation de cellules...)
IV. *Modélisation — molécules et systèmes* (systèmes biomimétiques, liposomes polymérisés, polymères catalyseurs, chimio-mécanique, origine de la vie...).

Renseignements et inscription : Colloque National (GFP), LSM, INSCIR BP 8, 76130 Mont-Saint-Aignan. Tél. : (35) 71.71.41.

16. Matrices organiques dans les matériaux composites

Ce Colloque, organisé par l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et la Société Nationale Elf-Aquitaine, est placé sous le patronage de CNRS, AMAC, CODEMAC, GFP. Il aura lieu les 13 et 14 décembre 1984 à Pau. Son objectif est de rassembler les spécialistes dans le domaine des matrices organiques pour composites. Le programme prévoit des conférences et des communications affichées qui seront introduites par une courte communication, ainsi que quatre Tables rondes.

Les thèmes retenus sont : *Chimie et physico-chimie des matrices à l'état fondu. Problèmes aux interfaces et surfaces. Méthodes de caractérisation. Nouvelles matrices*
Une première circulaire sur ce Colloque est disponible.

Pour tous renseignements, s'adresser à Mme M. F. Grenier-Loustalot, Faculté des Sciences, Avenue Louis-Sallénave, 64000 Pau. Tél. : (59) 02.88.64 (poste 210).

Prix Benjamin Delessert 1984

La Fondation Benjamin Delessert récompensera cette année une thèse de Doctorat 1983 (Doctorat-ès-Sciences, Doctorat Ingénieur, Doctorat 3^e cycle), ayant trait aux problèmes concernant :

- la biochimie des glucides
- leur métabolisme normal et pathologique
- leur valeur technologique

Les ouvrages devront parvenir à la Fondation avant le 15 juin 1984. Le montant du prix attribué sera de 10 000 F.

Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser à la Fondation Benjamin Delessert, 30, rue de Lübeck, 75116 Paris. Tél. : 553. 41.69 (10 h - 17 h).

18. Guides

Sous ce titre paraissent des brochures bidisciplinaires (physique et chimie) éditées par le service « Guides » de l'Université P. et M. Curie. Ces brochures sont particulièrement destinées aux professeurs du secondaire. Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, le sommaire de Guides 6 (octobre 1983) :

- *Physico-chimie des solutions : acidité, pH et notions connexes*, par J. L. Brisset (Maître-Assistant à l'Université P. et M. Curie)
- *Être acide*, par J. Thibault et D. Davous (Maître-Assistants à l'Université de P. et M. Curie)
- *Énergie et puissance : unités employées. Quelques ordres de grandeur*, par Ch. Perrin de Brichambaut et J. Dettwiller (Direction de la Météorologie)
- *Les planètes : généralités et construction d'un abaque planétaire*, par L. Mousselin (Maître-Assistant à l'Université P. et M. Curie).

Pour tous renseignements : Service « Guides », Université Pierre-et-Marie-Curie, Couloir 32-22-3^e étage, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 336.25.25 (poste 40-40).

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.F.C. : 70 F.

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

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

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.F.C. : 70 F

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

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

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

Un livre édité par la Société Chimique de France

Les matériaux et les milieux extrêmes

En octobre 1983, le CESTA (Centre d'Études des Systèmes et des Technologies Avancées) a organisé un Colloque sur les milieux extrêmes. Par ce terme il faut entendre les milieux où l'homme peut difficilement vivre, mais où il cherche à intervenir, soit directement, soit par l'intermédiaire de systèmes télécommandés. Le compte rendu complet de ce Colloque, paraîtra dans la revue de l'Institut Français du Pétrole. Le lecteur trouvera ici deux exemples de problème « matériaux » qui y ont été abordés (rapportés ici par M. Bertrand, IFP).

Les fibres optiques en milieu extrême

Une première communication, présentée par B. Kling (CEA), concernait les câbles à fibres optiques haute tension capables lors d'expérimentations nucléaires souterraines de résister aux cimentations des puits forés ou à l'impact de cailloux. Ces câbles sont susceptibles de remplacer les classiques câbles coaxiaux par rapport auxquels ils bénéficient de plusieurs avantages : poids et encombrement inférieurs, coût moindre et efficacité meilleure.

Selon l'orateur, en 1985 toutes les transmissions de données se feront par câbles optiques, les câbles coaxiaux n'étant plus utilisés que pour le transport d'énergie. Le câble, mis au point par le CEA, comprend 18 fibres optiques protégées par une série de tubes en cuivre ou de feuillards d'acier. Il résiste à une pression de 300 bars et son atténuation optique est inférieure à 4 dB/km. Une version à jonc cylindrique rainuré résiste à 600 bars tout en conservant une bonne souplesse.

M. G. Turquet de Beauregard (CEA) étudiait, dans une seconde communication, l'effet des rayonnements nucléaires sur les fibres optiques qui, sur les matériaux du commerce, multiplient par 10 le coefficient

d'atténuation optique (celui-ci passe de 2 à 20 dB/km). Deux types de fibres ont été expérimentés :

- celles à saut d'indice (cœur de silice pure),
- celles à gradient d'indice (silice dopée au germanium seul ou au germanium et au phosphore).

Le choix du matériau dépend de l'application envisagée. Sur le plan de la transmission optique, les fibres à gradient d'indice dopé au germanium pur donnent les meilleurs résultats. Le coefficient d'atténuation de 2 à 5 dB/km augmente de 2 dB/km seulement après exposition à 200 rad.

Mais un nouveau candidat, le verre chloré (une invention française), vient de faire son apparition et risque de modifier la situation.

Les matériaux en aéronautique

M. J. Balazard a passé en revue les matériaux utilisés par l'industrie aéronautique pour la fabrication de ses véhicules et engins. Il s'agit principalement de :

- métaux : alliages légers d'aluminium, aciers, titane.
- matériaux composites : à fibres de verre, à fibres de carbone, à fibres aramide.

Ces matériaux doivent parfois résister à des conditions extrêmes lors du lancement de fusées spatiales ou de la récupération de satellites entrant dans l'atmosphère à des vitesses hypersoniques, mais, plus généralement, ils doivent supporter des sollicitations mécaniques au cours d'une vie de 10 à 15 ans ou conserver leurs qualités après un stockage de plusieurs années (cas des engins balistiques).

Le coût influe aussi sur le choix d'un matériau, encore convient-il que les ingénieurs chargés de la conception et de la

fabrication d'une pièce tiennent compte de plusieurs sortes de coût : matière de base, conception, production, contrôle, fonctionnement, entretien...

Cet ensemble de facteurs explique que les alliages légers, dont la technologie est bien connue, ne perdent que lentement du terrain en face des matériaux composites dont les qualités de légèreté et de meilleure tenue à la fatigue sont prédominantes dans certains cas de fonctionnement sévère. Nous allons donner quelques exemples :

- Les pales d'hélicoptère en matériau composite (cœur en fibre de verre enrobé de fibres de carbone) ont une durée de vie pratiquement illimitée mais doivent être alourdis pour permettre un atterrissage d'urgence en autogiration.

- En revanche, la légèreté représente un avantage considérable pour les engins spatiaux ou balistiques; le lancement d'un satellite géostationnaire de 1 tonne revient à 200 millions de francs (soit 200 000 F le kg) et là l'emploi de fibres de carbone pour la fabrication de la cellule représente vraiment une voie d'avenir.

- Les matériaux carbone/carbone (matrice de carbone enrobée de fibres de carbone) sont utilisés dans les engins balistiques et les lanceurs de satellites.

Les alliages légers d'aluminium n'ont cependant pas dit leur dernier mot. On voit en particulier émerger des composites à fibres et à matrice métalliques susceptibles de cumuler les avantages des matériaux composites (légèreté, solidité...) et ceux des métaux (technologie éprouvée, meilleure intégration dans un ensemble de pièces métalliques...).

L'orateur a signalé un autre domaine délicat, celui des lubrifiants capables d'opérer sous vide (beaucoup de satellites ont été perdus car on ne pouvait plus déplacer leurs antennes ou déployer leurs panneaux solaires).

L'État a réparti les 12,85 milliards de francs des nationalisées

Le Gouvernement a réparti les 12,85 milliards de francs 1984 de dotations en capital prévus pour les nationalisées, qui auront reçu plus de 30 milliards en 3 ans. Dans la chimie, CdF-Chimie reçoit 1 milliard de francs, Rhône-Poulenc 300 millions de francs et EMC 200 millions de

francs. De plus, 1 milliard de francs sera ventilé dans le cadre des opérations de restructuration (apurement des pertes de PCUK et des engrais).

Les exportations suisses ont augmenté de 5,8 % en 1983

Les exportations de la chimie suisse ont atteint 5,5 milliards de dollars l'année dernière. Augmentation également des

importations (+ 5,6 % à 3,3 milliards de dollars), ce qui correspond à un excédent de 18 milliards de francs. Ce chiffre est à rapprocher des 19,8 milliards de francs du solde du commerce extérieur de la chimie française mais qui correspond à des exportations françaises d'un montant deux fois plus élevé (88,2 milliards de francs). Le Marché Commun reste le partenaire privilégié de la chimie suisse (46,7 % des exportations et 78,2 % des importations). 16,4 % des exportations ont été dirigées vers l'Asie et 14,6 % vers l'Amérique du Nord (dont 8,8 % vers les États-Unis).

Laporte renforce son implantation aux USA

Laporte (G.B.), filiale de Solvay, vient d'acheter deux fabricants de spécialités :

- Great Lakes Biochemical, producteur de produits chimiques pour le traitement des eaux et spécialiste de techniques de fermentation biochimique, dont le chiffre d'affaires a atteint 7 millions de dollars en 1983.

- Chemical Specialties, fabricant de produits chimiques pour le traitement du bois, dont le chiffre d'affaires a atteint 15 millions de dollars en 1983.

Ecetoc propose une méthode supplémentaire pour les essais des produits chimiques dans l'environnement

La répartition *n*-octanol/eau d'un produit chimique, exprimée par le coefficient de partage *P*_{oe}, est une propriété importante utilisée pour prévoir le sort du produit chimique, quand il est libéré dans l'environnement, ainsi que sa probabilité d'accumulation dans les tissus des organismes vivants. Le *P*_{oe} est l'une des propriétés physico-chimiques fondamentales exigées dans le projet de notification et/ou de contrôle des produits chimiques.

Dans les lignes directrices largement admises et publiées par l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques (OCDE), le *P*_{oe} est déterminé en agitant la substance avec du *n*-octanol et de l'eau et en analysant les deux couches (méthode par agitation en flacon). Dans son nouveau rapport technique n° 9 « Évaluation des méthodes chromatographiques en phase inversée pour déterminer les coefficients de partage », Ecetoc (Centre d'Écologie et de Toxicologie de l'Industrie Chimique Européenne) a évalué deux méthodes de détermination du *P*_{oe} basées sur la chromatographie en phase inversée. En principe, le produit chimique est dissous dans un milieu contenant de l'eau plus un solvant organique et est passé sur une phase hydrocarbure, immobilisé soit sur une colonne chromatographique avec un adsorbant solide (chromatographie liquide à haute performance CLHP), soit sur une couche mince d'un adsorbant déposé sur une plaque (chromatographie sur couche mince CCM). Le produit chimique descend dans la colonne ou traverse la plaque à une vitesse déterminée par son partage entre la phase solvant et la phase hydrocarbure. Son comportement dans les systèmes chromatographiques peut être rapporté à son *P*_{oe}, en le comparant à la chromatographie de composés ayant un *P*_{oe} connu et dont la structure est (de préférence) proche de celle du produit chimique.

Une revue de la littérature, et plus particulièrement les résultats comparatifs inter et intra-laboratoires, montrent que la technique CLHP donne des valeurs du *P*_{oe} qui sont équivalentes à celles obtenues par la méthode par agitation en flacon, que sa reproductibilité est légèrement supérieure et qu'elle est reconnue comme étant correctement validée. La méthode de CCM n'a pas encore été suffisamment validée. Elle est cependant moins onéreuse en équipement et en main-d'œuvre que la CLHP, et il serait souhaitable de compléter sa vérification.

Les techniques de calcul du *P*_{oe} à partir des « constantes de séparation » des molécules sont décrites dans ce rapport. Elles fournissent une information valable pour choisir les conditions des essais de CLHP ou CCM et les produits de référence. Les valeurs calculées peuvent être plus précises que les valeurs expérimentales des produits dont le *P*_{oe} se situe aux extrêmes ou à l'extérieur de l'intervalle mesurable.

Des copies du rapport peuvent être obtenues auprès du Dr W. J. Bobtinck, Ecetoc, avenue Louise 250, bte 63, B-1050 Bruxelles.

Mise en place du Comité « Eau-nitrates »

Huguette Bouchardeau a mis en place le Comité « Eau-nitrates », le 23 février 1984. La création de ce Comité fait suite aux nombreuses recommandations, et à la réflexion approfondie engagée par le groupe de travail présidé par M. Henin, Directeur de recherches à l'Institut National de la Recherche Agronomique.

Ce Comité, présidé par M. Pruvost (chef de la mission spécialisée d'inspection générale de l'environnement et de la qualité de la vie), a pour rôle de préciser et de suivre l'application du programme national d'actions relatif à la pollution des eaux par les nitrates, mené conjointement par le secrétariat d'État et le ministère de l'agriculture.

Il associe les représentants des départements ministériels concernés, de la recherche agronomique, ainsi que ceux des usagers de l'eau. Afin de renforcer son efficacité, il sera doté d'un bureau permanent et s'appuiera sur le « Comité scientifique Azote » présidé par M. Henin.

Les diphénols chez Rhône-Poulenc

Il y a une dizaine d'années, Rhône-Poulenc avait mis en route, à Saint-Fons, une importante unité de production simultanée

de pyrocatechine et d'hydroquinone par oxydation directe du phénol à l'aide du peroxyde d'hydrogène.

La capacité actuelle de l'unité est de 18 kt pour l'ensemble des deux produits et fait de Rhône-Poulenc le leader mondial sur le marché libre de ces deux produits (Eastman-Kodak, aux U.S.A., est le premier producteur mondial d'hydroquinone, mais l'emploi essentiellement pour ses besoins captifs en photographie).

Le procédé Rhône-Poulenc fait agir l'eau oxygénée concentrée sur un large excès de phénol, en présence d'un peracide (acide perchlorique) et d'un métalloïde susceptible de complexer les métaux pour limiter les problèmes de corrosion.

Certains brevets de Rhône-Poulenc de 1975 signalent l'emploi d'autres peracides ou de benzaldéhyde pour orienter la production préférentiellement vers l'obtention d'hydroquinone.

Compte tenu de l'évolution des marchés de ces deux produits, il ne semble cependant pas que Rhône-Poulenc ait mis en œuvre industriellement ces modifications.

Incidentement, on notera que, malgré tous les efforts accomplis jusqu'ici par de nombreuses équipes de recherche, il n'est toujours pas possible de produire par cette voie simple et élégante le 3^e isomère : la résorcine, pourtant intéressante, qui reste préparée par la voie pénible de la sulfonation.

Le développement de la photo noir et blanc représente toujours aujourd'hui le principal emploi de l'hydroquinone (50 % environ de son marché); pour le reste, divers dérivés sont utilisés comme anti-oxydants soit dans l'industrie du caoutchouc, soit comme inhibiteurs de polymérisation de certains polymères (acryliques).

Les emplois de la pyrocatechine se répartissent dans trois directions principales :

- par condensation sur l'isobutylène, on obtient le dérivé tertio-butylé qui est un anti-oxydant pour élastomères SBR.

- le production de divers intermédiaires pharmaceutiques et aromatiques. Parmi ces derniers, Rhône-Poulenc est un important producteur de l'éther méthylé : le gajacol, intermédiaire de préparation de la vanilline et de l'éthyl-vanilline.

- Les phytosanitaires parmi lesquels on peut citer le Baygon de Bayer, et, plus spécialement, le Furadan de FMC. Pour ce dernier produit d'ailleurs FMC a annoncé récemment qu'il abandonnait l'o-nitrophénol comme produit de départ pour adopter le pyrocatechol qui lui sera fourni sous contrat de long terme par Rhône-Poulenc.

Les Japonais vont produire du silicium en Grande-Bretagne

Shin-Etsu Handotai va investir 43 millions de dollars dans la construction d'une usine de silicium haute pureté pour semiconduc-

teurs, à Livingstone, un type de produits fourni actuellement essentiellement par les États-Unis, la R.F.A. et le Japon. Shin-Etsu Handotai est l'un des 3 grands mondiaux de la spécialité (avec Monsanto et Wacker) et sa production en Grande-Bretagne alimentera le marché européen, mais Rhône-Poulenc est un outsider sérieux dans ce domaine depuis son accord avec Siltec.

Démarrage d'une nouvelle unité de MTBE en Belgique

SIBP, « joint venture » entre Petrofina et British Petroleum, a mis en service une unité de 100 000 t/an de MTBE à Anvers. Cette unité est fondée sur le procédé développé et licencié par Phillips Petroleum : la réaction catalytique entre le méthanol et l'isobutène à température et pression modérées.

Une première unité de MTBE en Espagne

Fondée sur un procédé de Huels, cette unité de 45 000 t/an fonctionnera à partir d'isobutylène. Elle sera implantée à Somorrostro et devrait être opérationnelle à la fin 1986. Petronor pourra ainsi commencer la production d'essence à faible teneur en plomb pour adapter le produit aux normes de la CEE, qui devraient entrer en vigueur en Espagne vers 1986-1987.

L'Air Liquide développe ses activités aux Pays-Bas

La Carboxylique Française, filiale de L'Air Liquide, s'associe avec la société belge L'ACP, pour financer et installer aux Pays-Bas une des plus importantes unités européennes de production de gaz carbonique. Cette unité, qui sera installée à Geleen, produira 100 000 tonnes de gaz par an.

Un phosphite stabilisant/antioxydant des polymères

Un phosphite solide, stabilisant/antioxydant pour emploi avec produits alimentaires, stable à l'hydrolyse, a été mis au point par Witco pour une large gamme de polymères.

Intitulé stabilisant Mark 5060, ce nouvel additif est un ester mixte distéaryl diphosphite de pentaérythritol recommandé pour le moulage, l'extrusion, les applications fibres et films avec des polymères tels

que polypropylène, polyéthylènes haute et basse densité, polystyrène modifié, ABS, polyester et la plupart des plastiques techniques. Il possède une action synergique avec les antioxydants phénoliques butylés, thioesters, absorbants UV et stabilisants de type amine et/ou nickel.

Un procédé électrolytique pour l'éthylène glycol

Des chercheurs américains développent un procédé de fabrication d'éthylène-glycol par électrohydrodimérisation du formaldéhyde. Un procédé à rapprocher de celui de l'électrohydrodimérisation de l'acrylonitrile en adiponitrile. Le coût serait 20 % inférieur à celui de la voie classique à partir d'oxyde d'éthylène.

Film polypropylène, pas d'aide gouvernementale pour Courtaulds

Courtaulds souhaite faire passer de 2 000 à 9 000 t/an la capacité de production de film polypropylène de son unité de Swindon. La Commission des Communautés européennes vient de décider que le Gouvernement britannique ne pouvait pas mettre à exécution son projet d'aide qui se montait à 1,35 million de livres sur un total d'investissements de 12,6 millions de livres. A ce propos, on cite toujours l'esprit capitalistique de la chimie de base, mais 150 millions de francs d'investissement pour une augmentation de production de 7 000 t/an de film polypropylène est beaucoup plus capitalistique que la polymérisation elle-même du propylène.

Nouvelle technologie japonaise de purification du TBAS

Nitto Chemical a mis au point un procédé de purification de l'acide acrylamido-2 méthyl-2 propane sulfonique (TBAS). Le TBAS est un monomère produit à partir d'acrylonitrile, d'isobutylène et d'acide sulfurique. Il est utilisé pour améliorer les hauts polymères coagulants à base d'acrylamide, les agents de renforcement du papier et les produits pour la récupération du pétrole. La demande japonaise pour ce produit est estimée à 100 t/an.

Japon : le procédé MAN pour le méthacrylate de méthyle

Asahi Chemical démarre une unité de 50 000 t/an sur procédé MAN. Ce procédé

Une nouvelle Ultramicrobalance chez Perkin-Elmer



L'Autobalance AD-6 de Perkin-Elmer a une sensibilité de 0,1 µg plus

- La mémorisation de 899 échantillons
- La statistique des pesées
- L'addition ou la multiplication par un facteur de vos pesées, et plus encore, tout cela par l'intermédiaire de touches de fonction.

Des pesées compliquées simplifiées à l'extrême :

D'un accès très facile, avec un amortisseur de plateau, l'AD-6 Perkin-Elmer permet une manipulation des échantillons à peser encore plus facile. Une sensibilité de 0,1 µg avec une capacité totale de 5 g vous amène les performances que vous souhaitez pour vos micropesées.

Et plus encore !

Venez voir comme la nouvelle Autobalance AD-6 peut répondre à vos besoins en microbalance.

Contactez vite :

Perkin-Elmer
Division Instruments
1, rue Franklin - B.P. 67
78391 Bois d'Arcy Cedex
Tél. : (3) 460.61.62

PERKIN-ELMER

MAN (méthacrylonitrile) part d'isobutylène, transformé en TBA (alcool tertio butylique), en MAN, en méthacrylamide puis en méthacrylate de méthyle. Il nécessite un investissement moins important que l'autre procédé basé sur l'isobutylène avec oxydation directe (procédé mis en œuvre par Mitsubishi Rayon et Nihon Methacryl Monomer).

Du Pont présente un polyester très résistant pour l'automobile

Il s'agit d'une combinaison de polyester renforcé de verre et d'élastomère. Le président de la division matériaux plastiques espère que les ventes de ce nouveau produit atteindront 11 millions de t en 1989. Le prix se situe vers 4 000 dollars/tonnes.

BASF accroît ses capacités de production de glyoxal

BASF vient de porter à 15 000 t/an ses capacités de production de glyoxal, dans sa nouvelle unité de Ludwigshafen (RFA). Le glyoxal est un produit intermédiaire utilisé dans de multiples domaines, en particulier la fabrication de produits auxiliaires pour les industries du textile et du papier. Il est en outre employé par l'industrie pharmaceutique pour la formulation de désinfectants ainsi que dans les industries du bâtiment, de la photographie et des colorants. La chimie fine dérivée du glyoxal enregistre une expansion rapide et continue et la décision de BASF devrait relancer la compétition dans un secteur où Hoechst détient le leadership mondial (avec 2 usines en France à Cuise-Lamotte et à Lillebonne).

L'ingénierie génétique sera à l'origine d'un doublement du marché des enzymes industrielles en dix ans

Les enzymes représenteront un marché dans l'industrie européenne de 89 millions de dollars en 1992 (près du double du montant atteint en 1982), et pourraient même enregistrer une croissance plus élevée en raison des développements intervenant dans l'ingénierie génétique. Une nouvelle étude de Frost and Sullivan, intitulée « Marché des enzymes industrielles en Europe » (n° E 553) indique que le marché des enzymes enregistre une croissance de près de 5 % l'an au cours des premières années de la décennie 1980, et cette expansion devrait s'accélérer pour atteindre un taux de 12 à 15 % l'an vers la

fin de la décennie et au cours des années 1990. En 1982, le marché s'élevait à 46 millions de dollars et on s'attend à un total de 51 millions de dollars en 1983 (en dollars constants 1982).

Des 200 enzymes qui ont fait l'objet d'une recherche détaillée eu égard à leur utilisation, 16 enzymes constituent les principaux catalyseurs industriels et représentent à elles seules plus de 90 % du marché. Le coût des enzymes affecte le développement du marché.

L'ingénierie génétique pourrait fournir de nouvelles approches permettant de résoudre les problèmes de prix de revient. Plutôt que d'extraire les enzymes à partir de sources végétales ou animales, leur production par micro-organismes devrait permettre une large augmentation du nombre d'enzymes utilisées par l'industrie, de 25 à 50 % vers la moitié des années 1990.

Plus de 80 % des enzymes industrielles sont utilisées actuellement afin de réaliser la conversion de polymères tels que protéines, amidons et graisses, en molécules plus petites et il est « peu probable que ce rôle connaîtra des changements marquants », d'ici à 1992.

Biogen acquiert 50 % d'une société pharmaceutique allemande

Biogen N.V. (Nasdaq-Bgenf) a annoncé l'acquisition d'une participation de 50 % dans la société pharmaceutique Bioferon biochemische Substanzen GmbH und Co, jusqu'ici filiale à part entière de la Société Dr. E. Rentschler GmbH und Co., de Laupheim, R.F.A.

Bioferon fabrique actuellement un produit pharmaceutique contenant de l'interféron bêta, commercialisé sous le nom de « Fiblaferon ». Les Autorités ouest-allemandes ont récemment autorisé Bioferon à fabriquer le « Fiblaferon » et Rentschler à le vendre pour le traitement d'infections virales graves. Le « Fiblaferon » est ainsi le premier produit à base d'interféron au monde au bénéfice d'une autorisation de mise sur le marché.

L'expérience de Bioferon devrait accélérer l'enregistrement et la commercialisation de l'interféron gamma recombinant de Biogen. Bioferon collaborera avec Biogen en ce qui concerne l'expérimentation clinique de l'interféron gamma recombinant en Allemagne fédérale et la société Rentschler le commercialisera.

Par ailleurs un brevet de produit concernant les interférons alpha obtenus par les techniques d'ingénierie génétique va être délivré à Biogen. Ce brevet accorde à Biogen et à Schering-Plough Corp., son preneur exclusif de licence, le droit d'exclure des tiers en ce qui concerne la fabrication et la vente des interférons alpha recombinants dans les onze pays signataires de la Convention sur le Brevet Européen, ce

qui représente un tiers du marché pharmaceutique mondial. Le brevet couvre les interférons alpha obtenus par manipulations génétiques dans des bactéries, des levures ou des cellules animales. Par ailleurs, Biogen s'efforce activement d'obtenir une protection du brevet pour les Etats-Unis.

L'édulcorant de Searle reconnu non toxique par la FDA

La FDA a rejeté la demande d'enquête complémentaire (cf. *L'actualité chimique*, mars 1984, p. 88) sur l'édulcorant Aspartame de Searle présentée par un groupe de consommateurs. Cette demande, a estimé la FDA, était insuffisamment étayée, et toutes les études menées à bien à ce jour ont mis en évidence la non-toxicité du produit.

Searle, qui a investi l'année dernière 100 millions de dollars dans une nouvelle unité d'aspartame aux États-Unis, envisage de s'implanter en Europe. Il faut dire que les ventes mondiales d'aspartame sont passées de 74 millions de dollars en 1982 à 336 millions en 1983. Il semble que Searle soit en train de développer un nouveau procédé de fabrication susceptible de réduire sensiblement les coûts (actuellement, l'aspartame vaut 20 fois plus cher que la saccharine).

Du Pont de Nemours lance un nouvel insecticide

Le marché français des insecticides du sol vient de s'enrichir d'un nouveau produit : « Oncol » 5 G. Commercialisé sous forme de microgranules, il est destiné à lutter contre les ravageurs souterrains et aériens des cultures de betteraves, de maïs et de tournesol. « Oncol » 5 G contient 5 % de Benfuracarbe, matière active du groupe des carbamates issue de la recherche de la société japonaise Otsuka Chemical Cy. La toxicité de cette matière est voisine de celle de la deltaméthrine soit de 15 à 150 fois moins élevée que celle d'insecticides du sol d'efficacité comparable. Ce faible niveau de toxicité constitue d'ailleurs un des points forts de ce nouveau produit.

La spectrométrie de RMN pour solide entre à l'École

Grâce aux efforts conjugués du Ministère de l'Industrie et de la recherche, du Ministère de l'Intérieur et de la Ville de Paris, l'ESPCI vient d'acquiescer un ensemble de Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire pour solide.

Cet outil scientifique d'avant-garde, le premier exemplaire installé en France, comprendra, lorsqu'il sera complet, deux consoles fonctionnant respectivement à des fréquences nominales de 300 Mhz et 100 Mhz pour l'observation des protons. Cet équipement permet l'étude des solides par l'observation de l'ensemble des noyaux possédant un moment magnétique; de surcroît, son dispositif dit à « Angle magique » et polarisation croisée donne accès à de multiples domaines de recherche :

- l'immense domaine des composés carbonés par l'observation notamment du ^{13}C .
 - l'innombrable famille des silicoaluminates par l'observation notamment du ^{29}Si et ^{27}Al .
 - le domaine des matériaux macromoléculaires et des composites.
- Ce vaste champ d'application en permet

l'utilisation par trois laboratoires de l'École spécialisés dans les matériaux nouveaux (conducteurs ioniques, fibres...), les polymères et les matériaux composites... Une voie particulièrement intéressante est développée conjointement sur les études d'interfaces, à la fois du point de vue dynamique et statique.

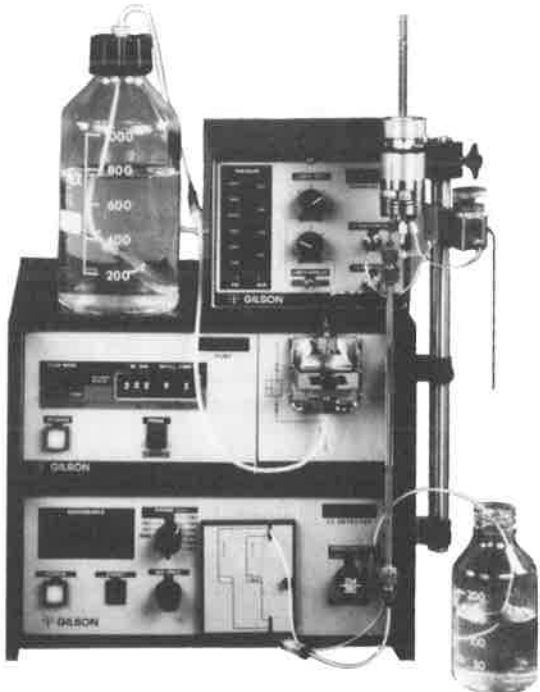
Les hommes, les entreprises


Suite à la prise de contrôle de Creusot-Loire Entreprises (désormais CLE) par Technip, certaines modifications sont intervenues dans les Directions générales des deux sociétés :

On note chez Technip la nomination à la

Direction générale de M. Philippe Terris, Directeur financier, qui rejoint donc l'équipe dirigeante constituée par M. Jacques Célérier, Président-Directeur général, M. Lucien Sajus, Directeur général, MM. Jean Delafont et Guy Rupied, Directeurs généraux adjoints, et M. Pierre Errecalde, Secrétaire général. M. Jean-Jacques Navarre est nommé Adjoint au Directeur général, chargé des activités « Industries ». Les activités « Pétrole, gaz, chimie » sont contrôlées par M. Jean Delafont.

Chez CLE, on confirme la nomination de M. Jacques Célérier comme Président-Directeur général, et de M. Guy Rupied comme Directeur général. M. Bernard Sillion, Directeur général adjoint, est maintenu dans ses fonctions ainsi que M. Bernard Kerlo, Directeur commercial à la Direction générale.



CLHP 

LE BON SENS GILSON

- éléments modulaires
- systèmes évolutifs
- programmation aisée en mode conversationnel interactif.

SYSTÈME ISOCRATIQUE ANALYTIQUE

- Débit : à partir de $0,5 \mu\text{l}/\text{min}$ pour la micro analyse
- Idéal pour le contrôle qualité et les travaux de routine simples
- Un système de base (évolutif) particulièrement compact

GILSON S.A. un constructeur français à votre service

72, rue Gambetta 95400 VILLIERS LE BEL Tél. : (3) 990.54.41



LA PROJECTION
ACOUSTIQUE
DES CONTRAINTES
DISTRIBUTIONNELLES

Contribution
à la reconnaissance
automatique
de la parole.
Denis Ramasse

- les contraintes distributionnelles et leur parenté avec la neutralisation
- recherche de la manifestation de cette parenté au niveau acoustique
- essai d'application à la reconnaissance automatique de la parole

15 × 21; 284 p.; dos collé
142 fig.; 6 tabl.
ISBN 2-222-03250-4; 142 F

FLORE DESCRIPTIVE
DES MONTS NIMBA
(CÔTE D'IVOIRE,
GUINÉE, LIBÉRIA)

Tome VI
Jacques-Georges Adam

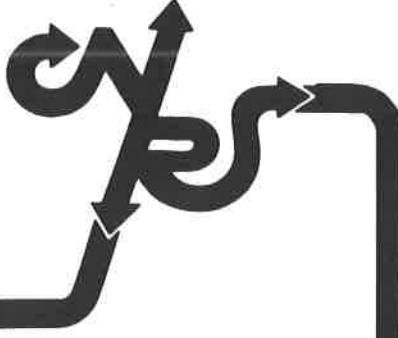
- ce dernier tome comprend la famille des Cypéracées et celle des Poacées
- pour chaque espèce : description des appareils végétatifs et reproducteurs, référence au type biologique et au biotope, époques de floraison et de fructification

21 × 27,5; 136 p.; broché
16 pl. fig.
ISBN 2-222-03267-9; 200 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS

15 quai Anatole France 75700 Paris



Paléoécologie
de l'homme fossile (5)
PATHOLOGIE OSSEUSE
AU MOYEN-ÂGE
EN PROVENCE

- pathologie de 250 squelettes provenant de 4 sites
- mise en évidence de comportements socio-culturels par l'étude des anomalies congénitales héréditaires et du mode de traitement des fractures
- aspects ethnographiques révélés par la présence de certaines maladies infectieuses ou métaboliques

21 × 29; 278 p.; dos collé
16 fig.; 23 tabl.; 117 pl. fig. ou phot.
ISBN 2-222-03328-4; 240 F

Fondements des sciences
L'EXPLICATION
DANS LES SCIENCES
DE LA VIE

Direction : Hervé Barreau

- épistémologie des sciences de la vie traitée par des auteurs de plusieurs disciplines, s'intéressant aux raisons pour lesquelles biologistes et chercheurs médicaux reconnaissent comme valides certains types d'explication

16 × 24; 260 p.; broché
7 pl. fig.
ISBN 2-222-03208-3; 90 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS

15 quai Anatole France 75700 Paris



RECHERCHE EN DIDACTIQUE
DE LA PHYSIQUE :

Les actes du premier atelier
international
RESEARCH ON PHYSICS
EDUCATION :
proceedings of the first
international workshop
La Londe-les-Maures, 1983

- présentation et bilan des principales tendances et résultats essentiels en matière de recherche sur l'enseignement et l'apprentissage de la physique dans un cadre scolaire universitaire ou extra-scolaire.

15 × 21; 672 p., broché
132 fig.; 25 tabl.; 1 phot.
ISBN 2-222-03360-8; 250 F

Cahiers de paléontologie
LES RHYNCHONELLIDÉS
DES PLATES-FORMES
DU JURASSIQUE MOYEN
EN EUROPE OCCIDENTALE
Dynamique des populations
évolution-systématique
Bernard Laurin

- analyse morphologique (ontogénèse, analyses statistiques multivariées)
- relations entre populations et paléoenvironnements
- définition des espèces
- systématique
- modalités évolutives et liaisons avec les variations du milieu
- application biostratigraphique
- phylogénie.

21 × 27; 496 p.; broché
144 fig.; 101 tabl.; 74 pl. fig.;
3 cart.; 14 pl. fig. h.t.
ISBN 2-222-03340-3; 400 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS

15 quai Anatole France 75700 Paris

- Société de Chimie physique
- Société de Chimie Biologique
- GAMS
- Société Chimique de France
- Société de Chimie Industrielle

Société de Chimie Physique

Photophysique et photochimie au-delà de 6eV

38^e Réunion internationale de la Société de Chimie physique

Nous rappelons que cette Réunion se déroulera, du 21 au 24 septembre 1984, à Bombannes (près de Bordeaux) sur les thèmes directeurs suivants : 1. *Description des états électroniques d'énergie supérieure à 6eV : états de Rydberg et de valence, états superexcités, états électroniques des ions.*

2. *Création des états excités (en particulier absorption multiphotonique, impact électronique, utilisation du rayonnement synchrotron, collisions avec espèces métastables).*

3. *Évolution des états excités : auto-ionisation, dissociation, fluorescence, transfert d'état à état.*

4. *Chimie des états excités en phase gazeuse, condensée ou superficielle.*

5. *Physico-chimie atmosphérique et interstellaire.*

Conférences invitées

- A. C. Albrecht (Cornell) : *The Multiphoton Exploration of Highly Excited States and Ionization in the Condensed Phase.*
- J. A. Beswick (LPPM et LURE, Orsay) : *Theory of Molecular Photodissociation.*
- W. A. Chupka (Yale) : *Multiphoton Ionization: Spectroscopic Applications.*
- K. Dressler (ETH, Zürich) : *Rydberg-Valence Interactions in Diatomic Molecules.*
- E. Evleth (CMOA, Paris) : *Theoretical Aspects of Molecular Rydberg Chemistry.*
- S. Leach (LPPM, Orsay, and Observatoire, Meudon) : *Laboratory Studies of Molecular Ions of Astrophysical Interest.*
- J. C. Lorquet (Liège) : *Rate Constants of Nonadiabatic Reactions.*
- J. Lukasik (Ec. Polytechnique) : *Génération de rayonnement cohérent et accordable dans l'UV lointain.*
- J.P. Malrieu (Toulouse) : *Near-Adiabatic Solutions.*
- P. Morin (CEA, DPC, Saclay, et LURE, Orsay) : *Resonant Photoionization Processes in Simple Molecules Excited by VUV Synchrotron Radiation.*
- J. P. Simons (Nottingham) : *Photodissociation Dynamics in H₂O and D₂O.*

- T. G. Slanger (Stanford, Res. Inst.) : *Gas Phase Reactions and Behavior of Atmospheric Components: N₂, O₂, NO, NO₂.*
- R. Srinivasan (IBM, Yorktown Heights) : *Action of VUV Light on Organic Polymer Films, Applications to Semiconductor Technology.*
- C. von Sonntag (Mülheim) : *Solution Photochemistry of High Energy Species.*
- K. H. Welge (Bielefeld) : *Photophysical and photochemical studies with narrowband, tunable lasers down to 1,000 Å.*
- J. Wolfrum (Heidelberg) : *Gas Phase Reactions of Hot Radicals and Others Species Produced by Laser Excitation.*
- G. Zimmerer (DESY, Hamburg) : *Kinetics of Excited States Produced by Synchrotron Radiation.*

Publication

La réunion fera l'objet d'une publication intégrale (conférences, communications orales et affichées, discussions) dans les six mois suivant sa tenue.

Comité d'organisation

Mlle M. C. Castex (LIMHP/CNRS, Villetaneuse), J. Collin (Inst. de Chimie, Liège), E. Evleth (CMOA/CNRS, Paris), Mme J. Fournier (ESPCI/CNRS, Paris), T. Govers (CNRS et Air Liquide, Jouy en Josas), Mme F. Lahmani (LPPM/CNRS, Orsay) Présidente, Mme I. Nenner (CEA/DPC, Saclay), C. Troyanowsky, secrétaire général, Mme C. Vermeil (ESPCI/CNRS, Paris).

Renseignements, programme

Le programme complet sera disponible en mai. Le demander à la Société de Chimie physique, 38^e Réunion internationale, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris. Tél. : (1) 707.54.48.

Forum des Jeunes Chercheurs

Le Forum des Jeunes Chercheurs de la Société de Chimie Biologique se tiendra cette année à l'Université de Grenoble, au début septembre 1984.

Organisateur : M. H. B. Osborne,
Laboratoire de biologie moléculaire cellulaire, Département de la Recherche Fondamentale, CEN-G, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, Tél. : (76) 97.41.11, poste 5015.

Programme

- Trois conférences qui seront précisées ultérieurement;
- Des communications orales ou par affiches, thèmes libres;
- Des Tables rondes et Ateliers;
- Le débat 1984 sur la recherche;
- Une visite du réacteur à neutron (HFR) à l'Institut Paul Langevin.

Comme chaque année, les communications sont réservées aux (jeunes) biochimistes ayant au plus le grade de chargé de recherche, maître-assistant ou chef de travaux.

Inscriptions

Les préinscriptions seront prises jusqu'au 30 mars 1984. L'inscription est gratuite pour les membres de la Société de Chimie Biologique, à jour de leur cotisation. Le droit d'inscription pour les participants non membres est de 368 F et de 192 F pour les moins de 35 ans.

Hébergement

Il sera assuré à la Cité Universitaire.
Pour tout renseignement, s'adresser à l'organisateur.

Congrès d'automne 1984

Il est prévu un Colloque international organisé par l'I.N.S.E.R.M., la Société de Chimie Biologique et la Société Française d'Endocrinologie sur les thèmes.

Récepteurs membranaires des hormones peptidiques. Régulation et transmission de l'information.

Ce Colloque se tiendra à Paris (Faculté de Médecine Saint-Antoine) les 19-20 et 21 septembre 1984.

Des conférences, des présentations par affiche ou orales et des Tables rondes sont prévues sur les aspects nouveaux en accord avec le programme général :

- Mécanisme d'action des hormones peptidiques et facteurs de croissance.
- Métabolisme et régulation des récepteurs.
- Phosphorylation des récepteurs et des protéines.
- Calcium et protéine-kinase...

Comité scientifique : MM. S. Bonfils, P. Freychet, J. Hanoune, S. Jard, M. Laburthe, J. Picard et G. Vincendon.

Inscriptions :

Pour recevoir le formulaire d'inscription s'adresser à : M. J. Picard, Laboratoire de biochimie II, Faculté de Médecine Saint-Antoine, 27, rue Chaligny, 75571 Paris Cedex 12.

Réunion du Groupe « Le laser en chimie analytique »

Cette réunion qui se tiendra le **mercredi 25 avril 1984**, à 14 h, au GAMS, 88 boulevard Maiesherbes, Paris (8^e) se déroulera sous forme de Table ronde et aura pour objet : « *Les aspects techniques et humains de l'introduction du laser dans un laboratoire de chimie analytique* ».

Elle sera introduite par de courtes présentations sur le laser,

l'instrumentation existante, et les applications analytiques qu'elle permet.

Renseignements : GAMS, 88 boulevard Maiesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 563.93.04+.

Journées d'actualisation en instrumentation analytique Paris, 23-24 mai 1984

Dans le but de fournir à ses Membres une information précoce et de qualité sur les nouveautés en instrumentation analytique, le GAMS organise ces Journées, en collaboration avec le Comité Interprofessionnel des Fournisseurs du Laboratoire (CIFL), les 23 et 24 mai 1984, à Paris.

Voici une première liste des exposés qui seront présentés :

Communications orales

- Une nouvelle conception instrumentale en spectrométrie d'émission plasma, par J. Soudière (Beckman, Gayny).
- Présentation du spectromètre d'émission atomique à source I.C.P. Plasmascan 710/3000 de la Sté Labtam (ex. Labtest), (Australie), par J. Landre (Techmation, Paris).

- Un nouveau spectromètre ICP séquentiel rapide DPS 1500 et ses applications, par J.-L. Stehle (Sopra, Bois-Colombes).
- La correction de fond Smith-Hieftje. Une nouvelle génération de spectromètres d'absorption atomique, par J. Borgnon (R. Delhomme et Cie, Paris).
- La fluorescence atomique à plasma inductif. Description de la technique et ses avantages, par X. (Baird Europe, Besançon).
- Spectromètre 3520. Spectromètre de fluorescence de rayons X, série 8400, par X. (Baush and Lomb, A.R.L. France, Le Mesnil-St-Denis).
- Le modèle 1800, spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier, par G. Chevalier (Perkin Elmer, Bois-d'Arcy).
- L'analyse continue en procédés industriels dans les solutions aqueuses par infrarouge/CIR de la Sté G.A.C.-USA, par A. Leblois, J. Landre (Techmation, Paris).
- Les CPG 3400 et CPL 2000 complètent la gamme des chromatographes Varian, par J.-M. Huen (Varian S.A., Les Ulis).
- Centrale informatique de laboratoire chromatographique, modèle 450, par J. L. Azemar (Beckman, Gagny).
- Les chromatographes en phase gazeuse de la gamme DI 700, par J. Grégoire (Delsi Instruments, Suresnes).
- Injecteur direct automatique sur colonne capillaire, par Dr G. Gaspar (Erba Science, Massy).
- Mise au point et applications d'un analyseur de glucose semi-automatique, à électrodes enzymatique, par J. Tacussel, J.-J. Fombon (Solea-Tacussel, Villeurbanne).
- Système de purge, d'adsorption et désorption pour analyse des composés organiques volatils dans l'eau, par M. Carnoy (Recomat S.A., La Garenne Colombes).
- Mélangeur numérique de gaz de 1 ppm à 100 % pour laboratoire et

- industries, par M. Voge (Recomat S.A., La Garenne Colombes).
- Une nouvelle génération de spectromètres Auger et Esca très performants, plus intégrés et plus faciles à utiliser, par J.-M. Belles (Perkin Elmer, Division Physical Electronics, Grenoble).
- La Robotique : la solution aux problèmes de préparation d'échantillons de laboratoire, par Dr G. Seroussi (Zymark, Pantin).
- Progrès en spectrométrie de masse à transformée de Fourier, par M. Brocas (Nicolet Instruments, Plaisir).

Communications par affiches

- Une nouvelle orientation de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier, par P. Lamanche (Beckman, Gagny).
- Progrès récents dans le domaine de l'ionomètre automatique, par J. Tacussel, J.-J. Fombon (Solea Tacussel, Villeurbanne).
- Les microcolonnes, leur utilisation, leurs matériels (en HPLC), par X. (Touzard & Matignon, Vitry-sur-Seine).
- Nouveau spectrophotomètre Shimadzu SPD-M1A à batterie de photodiodes pour HPLC, par F. Sarlin et S. Rabiet (Touzard & Matignon, Vitry-sur-Seine).
- STIMAX : nouveau monochromateur à fibre optique, par D. Lepère, Mme D. Fessard, J.-P. Laude (Instruments S.A., Division Jobin-Yvon, Longjumeau).

Le programme définitif sera adressé aux participants régulièrement inscrits.

Renseignements et inscriptions : GAMS, 88, boulevard Maiesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 563.93.04+.

Réunion de la Commission « Spectrométrie moléculaire »

Cette réunion aura lieu le **jeudi 7 juin 1984**, à 9 h 30, à l'Institut Français du Pétrole, 1-4, avenue de Bois-Préau, 92500 Rueil-Malmaison.

Programme

- Spectrométrie infrarouge par interférométrie. Généralités. Utilisation quotidienne dans un laboratoire d'analyse, par J.-C. Roussel (Institut Français du Pétrole).
- Infrarouge dispersif/FT : Quelles solutions pour quels problèmes ? par M. Snozzi (Rhône-Poulenc, Vitry).
- Quelques exemples de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, par MM. Albert

(Rhône-Poulenc, Décines), et Velleret (Rhône-Poulenc, Centre Recherches des Carrières, St-Fons).

- Spectrométrie infrarouge photoacoustique et réflexion diffuse : étude comparée, par Mme Lafage (Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison).

Repas (possible à l'I.F.P., tarif Visiteurs).

Libre discussion sur l'instrumentation en spectrométrie infrarouge. Visite du Laboratoire infrarouge de l'Institut Français du Pétrole.

Renseignements : GAMS, 88, boulevard Maiesherbes, 75008 Paris. Tél. : (1) 563.93.04+.

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 »).

Division Chimie organique

Journées de chimie organique de Palaiseau

Les Journées de chimie organique se dérouleront dans les locaux de l'École Polytechnique, à Palaiseau (près d'Orsay), les 12, 13 et 14 septembre 1984.

Conférences

Les conférenciers suivants ont accepté de participer à ces Journées : D. Arigoni (Zurich), Y. Ban (Sapporo), R. Carrié (Rennes), E. Corey (Harvard), F. Mathey (Thiais), R. U. Lemieux (Alberta), J. P. Pete (Reims), J. Salaun (Orsay), G. Stork (New York).

Communications orales

8 Communications orales d'une demi-heure (discussions de 10 mn comprise) auront lieu dans l'amphithéâtre.

Toute demande de communication orale doit être accompagnée d'un résumé de 2 pages et parvenir au Professeur J. Normant, tour 44, 2^e étage, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 avant le 20 avril *déla*i de rigueur.

Communications par affiches

Des communications par affiches seront présentées en 3 séances dans le hall.

Un panneau de contreplaqué (fourni par les organisateurs) de

1,20 m × 1,20 m sera mis à la disposition de toute personne, ou groupe de personnes, présentant une communication.

Les demandes de communication par affiche, accompagnées d'un résumé de 1 à 2 pages, doivent parvenir au Professeur J. Normant avant le 20 avril *déla*i de rigueur.

La présentation de toute communication est réservée aux membres de la Société Française de Chimie.

Renseignements importants

- Hébergement : une convention de location d'un nombre déterminé de chambres dans une résidence du Club Unesco a été engagée.

- Transport : la S.N.C.F. accorde aux participants une réduction de 20 % sur les billets aller-retour; un ticket de réduction sera envoyé, par les organisateurs, sur demande.

Les participants intéressés par les rubriques hébergement et transport doivent l'indiquer en retournant la fiche d'inscription insérée dans ce numéro.

- Repas : les repas pourront être pris au restaurant self-service de l'École.

- Informations à paraître : dans *L'actualité chimique* de juin, on trouvera, outre les titres des conférences et communications, tous les détails concernant l'accès à l'École Polytechnique et l'accueil des participants.

- Fiche d'inscription : page 95 du numéro de mars 1984.

Division Chimie du solide

Journées de l'état solide

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 matin 26 juin** à 8 h. 45 et se termineront le **jeudi 29 juin** à 13 heures.

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 pour les 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. Regnier (Centre d'Études Nucléaires de Bordeaux-Gradignan).

Inscriptions : contacter MM. J. M. Réau ou A. Tressaud (adresse ci-dessus).

Programme scientifique

Mardi 26 juin 1984

8 h 45, Ouverture des Journées : Prof. P. Hagenmuller (Bordeaux).

9 h, Conférence : Prof. J. B. Goodenough (Oxford)

10 h 15, 10 h 30, Pause.

10 h 30, Conférence : Prof. L. J. de Jongh (Leiden).

11 h 45, Session de communications orales.

12 h 45-14 h 30, Repas.

14 h 30, Conférence, Mme F. Gaume (CNRS, Lyon).

15 h 30, Pause.

15 h 45, Session de communications par affiches.
20 h, Réception à la Mairie de Bordeaux.

Mercredi 27 juin 1984

9 h, Session de communications orales.
10 h, Conférence : Prof. Simon (Stuttgart).
11 h-11 h 15, Pause.
11 h 15, Session de communications orales.
12 h 45-14 h 30, Repas.

14 h 30, Conférence : Prof. R. Guillaumont (Orsay).
15 h 30-15 h 45, Pause.
15 h 45, Session de communications orales.
17 h 30, Table ronde.
20 h 15, Buffet.

Jeudi 28 juin 1984

9 h, Conférence : Prof. M. Pouchard (Bordeaux).
10 h-10 h 15, Pause.
10 h 15, Session de communications par affiches.
12 h 15-12 h 30, Vin d'Honneur à l'Université de Bordeaux I.

Sections régionales

Section Alsace-Strasbourg

Séminaires de l'Institut de Chimie de Strasbourg

Dans le cadre de la Section régionale

- 19 janvier 1984, Pr A. Eschenmoser (ETH, Zurich) : *Chemistry of coenzyme F430, A corphinoid Nickel complex from methanogenic bacteria (Conférence Le Bel)*
- 20 janvier 1984, Pr A. Eschenmoser (ETH, Zurich) : *Towards a chemical rationalization of the Vitamin B₁₂ structure (Conférence Le Bel)*
- 3 février 1984, Pr M. T. Reetz (Université de Marburg) : *Adjustment of Carbanion Selectivity via Titanation*
- 10 février 1984, Dr L. Labler (Sté Hoffmann-La Roche, Bâle) : *Synthesis in the field of vitamin D metabolites*
- 24 février 1984, Pr Effenberger (Université de Stuttgart) : *Radical cations : interesting intermediates in preparative chemistry*
- 2 mars 1984, Pr A. Marquet (Université de Paris VI) : *Études sur le mécanisme d'action de la vitamine K.*
- 9 mars 1984, Pr Abramovitch (Université de Clemson, Caroline du Sud, USA) : *Les espèces « eniums » : formation et application en synthèse.*
- 16 mars 1984, Séance de communications de la Section régionale de la Société Française de Chimie.
- 23 mars 1984, Pr H. Kagan (Université d'Orsay) : *Préparation de sulfoxydes optiquement actifs par oxydation asymétrique.*
- 30 mars 1984, Pr J. Goré (Université de Lyon) : *Diènes 1-2, 1-3 et 1-5 : synthèse, utilisation et transpositions.*

Section Auvergne

Au cours du quatrième trimestre de 1983 et du premier trimestre de 1984, les conférences suivantes ont été prononcées dans le cadre de la Section régionale :

- M. J. B. Goodenough (Oxford) : *Matériaux pour l'énergie, applications potentielles*
- M. Th. H. Burchfield (Bartbesville Energie Technology Center USA) : *Solubilisation des hydrocarbures à l'aide de solutions aqueuses de tensio-actifs. Application à la récupération assistée du pétrole.*
- M. J. C. Tabet (Palaiseau) : *Nouvelles techniques en spectrométrie de masse.*
- M. G. Boulon (Lyon) : *Le Laser : sa définition, son utilisation, ses perspectives.*
- M. C. Pichot (Vernaison) : *Caractérisation superficielle des latex.*

- M. G. Jéminet (Clermont-Ferrand) : *Les antibiotiques ionophores. Le cas particulier des polyéthers carboxyliques.*
- M. Ph. Gramain (Strasbourg) : *Les polymacrocycles : propriétés et applications.*
- M. R. Audebert (Paris) : *Comportement des polymères en présence de solvant : solubilité, agrégation, compatibilité.*
- M. V. Betina (Bratislava) : *Mode d'action des antibiotiques.*
- M. V. Petiard (Tours) : *Applications des cultures de cellules végétales à la production de métabolites.*
- M. J. C. Chottard (Paris) : *Étude du mécanisme d'action du complexe antitumoral cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂] à l'aide d'oligonucléotides modèles de l'ADN.*

Section Bourgogne-Franche-Comté

Réunion de communications du 10 décembre 1983

- S. Malbe, J. C. Mutin et J. C. Niepce : *Recherche de la distribution des paramètres de maille a et c d'un métatitane de baryum présentant un défaut d'anisotropie quadratique.*
- O. Olivo et J. C. Mutin : *Utilisation de la méthode à un seul profil de Langford pour la mesure des tailles et des distorsions des domaines cohérents de diffraction; cas des profils enregistrés au compteur linéaire.*
- C. Gimenez : *La spectrométrie de masse d'ions secondaires, moyen d'accès aux entités moléculaires superficielles.*
- D. Diakite : *Synthèse photoassistée de l'ammoniac.*
- M. Perez et J. P. Larpin : *Comportement d'alliages Fe-Mn (-Al) dans des atmosphères sulfurantes à haute température; exemple de bistabilité.*
- C. Simon, J. M. Lamarche, A. Foissy et R. Mercier : *Détermination potentiométrique de la charge de surface d'oxydes minéraux dispersés en solution aqueuse.*
- A. Laarif et F. Theobald : *Comparaison entre la structure de la koechlinite (Bi₂MoO₆) et Sb₂MoO₆.*
- G. Schmidt, Nguyen, J. Vebrel et B. Laude : *Une nouvelle synthèse des acides salicyliques.*
- J. Ombetta et J. F. Robert : *Action du thioglycolate d'éthyle sur la benzylidène-3 chromanone et la benzylidène-3 thiochromanone.*
- M. Habloui, J. F. Robert et J. J. Panouse : *Action de l'hydroxylamine sur le phénacyl-3 dihydro-5,6 imidazo(2,1-b) thiazole et le phénacylidène-3 tétrahydro-2,3,5,6 imidazo(2,1-b) thiazole.*
- P. Reeb, Y. Mugnier, C. Moise et E. Laviron : *Substitution électrochimique de groupes carbonyle par des ligands phosphorés au départ de dérivés du dicobaltoctocarbonyle.*

- A. Fakhr, Y. Mugnier, R. Broussier, B. Gautheron et E. Laviron : Réduction électrochimique du dichlorure de Niobocène $n^5\text{Cp}_2\text{NbCl}_2$: électrogénération d'une nouvelle espèce anionique du niobium (III).
- A. Tabard et R. Guillard : Propriétés magnétiques de ferrialkyl(aryl)porphyrines.

Section Midi-Pyrénées

Au cours de l'année 1983, la Section et l'Association toulousaine pour la promotion de la chimie ont organisé, conjointement, les réunions suivantes :

1. le 25 janvier, sur le thème : « *Les pompes à chaleur chimiques; du choix des systèmes à la réalisation* » :

Exposés de MM. :

- B. Spinner, professeur à l'Université de Perpignan.
- R. Bugarel, professeur à l'Institut du Génie Chimique de Toulouse.
- R. Bes, maître assistant à l'Université Paul Sabatier (LA 192).

2. Les 22 et 25 février sur le thème : « *La photochimie* » :

Conférences :

- de M. Armand Lattès, professeur à l'Université Paul Sabatier : *Introduction à l'étude de la photochimie*.
- de M. Michel Gratzel, professeur à l'École polytechnique de Lausanne : *Photosynthèse artificielle*.

3. le 22 mars avec deux conférences :

- *Énergie solaire : où en est la photochimie organique ?* par divers chercheurs de l'ERA 264 de l'UPS.
- *Génie chimique et photochimie solaire*, par M. Jean-Louis Chevalier, Directeur de l'I.U.T. de Génie chimique de Marseille.

4. le 29 mars, avec une série d'exposés de jeunes chercheurs :

- *Synthèse de composés Donneur-Accepteur conducteurs; électrocristallisation de complexes du nickel à haute conductivité électrique*, par Lydie Valade.
- *Influence de l'association moléculaire de substances organiques sur les phénomènes interfaciaux*, par Serge Cosnier.
- *Récupération de l'argent dans le fixateur photographique usagé*, par Pierre Aimar.

5. le 26 avril, sur le thème : « *La RMN : de la molécule à l'homme ou les applications biologiques et médicales de la RMN* ».

Exposés de Maryse Bon, Robert Martino, Michel Massol, Dominique Vincensini (Université Paul Sabatier).

6. le 24 mai :

Conférence de M. Gérard Nominé (Directeur de recherche à la Société Roussel-Uclaf, Romainville) : *Actualisation des voies d'approche en chimie thérapeutique*.

7. le 27 mai :

Conférence du professeur A. F. Hegarty (Université de Dublin) : *Design of new reagents for peptide synthesis*.

8. le 31 mai :

Conférence du professeur J. P. Laplante (Royal military College of Canada, Kingston, Ontario) : *Étude d'une réaction photochimique oscillante, le système 9,10-diméthylanthracène/chloroforme*.

9. le 21 juin, sur le thème : « *Quelques aspects récents de la chimie du phosphore* » :

- *Une chimie qui se renouvelle et se diversifie ou quelques réflexions sur un congrès à venir*, par Robert Wolf.
- *Les diphosphorés, nouvelles espèces à double liaison phosphore (II)-phosphore (II)*, par Jean-Pierre Majoral, Claude Couret, Jean Escudie et Guy Bertrand.
- *Les ligands phosphorés au laboratoire de chimie de coordination. Un exemple de ligand assembleur : le diphénylphosphinométhane*, par René Poilblanc et Guy Lavigne.

- *Propriétés ioniques des phospholipides en phase organisées de type membranaire*, par Jean-François Tocanne.

10. le 18 octobre :

Conférence de M. J.-P. Malrieu (Lab. de physique quantique) : *La chimie regardée comme un problème magnétique*.

11. le 15 novembre, sur le thème : « *Physico-chimie et bioénergétique : synthèse de l'ATP et gradient électrochimique des protons* ».

Exposés de G. Laneelle, J. F. Tocanne et J. Tessie (Centre de recherche de biochimie et de génétique cellulaire du CNRS; Université Paul Sabatier, Toulouse).

12. le 13 décembre, sur le thème : « *Biomatériaux : élaboration et propriétés d'implants osseux et dentaires* ».

Exposés :

- *Élaboration et comportement biologique de couches minces de phosphate de calcium sur des implants composites carbone-carbone*, par R. Morancho, P. Leseur, B. Buttazzoni et G. Constant.
- *Implants osseux en phosphate de calcium*, par M. Heughebaert, M. Marraha, J. C. Heughebaert, P. Bonneville, G. Escourroux, B. Lavelle, M. Mansat et G. Bonel.
- *Piézoélectricité des tissus calcifiés : application à la définition de biomatériaux ostéogènes*, par C. Lacabanne, A. Lamure, N. Hitmi, J. J. Ficat, G. Escourroux, R. Ourroux, M. J. Fauran, P. Ficat et F. Micheron.
- *Effets des acides organiques libérés par la plaque carieuse sur les alliages dentaires*, par N. Bui, F. Dabosi et A. Lubespere.

13. le 17 décembre :

Conférence de M. J.-P. Guetté, professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers : *Utilisation des interactions donneur-accepteur en synthèse organique*.

Section Normandie-Sarthe

Au cours de l'année 1983, les conférences et communications suivantes ont été présentées aux réunions de la Section :

Séance du lundi 28 février : *The Stereo controlled attachment of steroid side chains at C₂₀*, par le Dr Norman R. Schmuft (National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA).

Séance du vendredi 4 mars : *Réactivité ambidente de sels d'oxazolium et apparentés*, par le Dr Le Perchec, Maître de recherche (Laboratoire des matériaux organiques, Solaise).

Journées de communications et conférence du 27 mai : Conférence du Professeur A. Bothner - By (Carnegie-Mellon University) : *Effets nouveaux en RMN dans les champs magnétiques très forts*.

Les communications suivantes ont été présentées :

Chimie du solide :

- J. Guery, G. Courbion, C. Jacoboni et R. de Pape : *Étude de la dévitrification des verres fluorés*.
- A. Lebaill, C. Jacoboni et R. de Pape : *Organisation à courte distance dans des verres fluorés du système $\text{PbF}_2\text{-M}_1\text{F}_2\text{-M}_2\text{F}_3$ par EXAFS et diffraction de neutrons*.
- H. Saussey, A. Vallet et J. C. Lavalley : *Sulfatation de l'alumine*.
- M. Leblanc, G. Ferey et R. de Pape : *Synthèse par voie hydrothermale de fluorures mixtes d'éléments de transition*.
- M. F. Renou, J. L. Fourquet et R. de Pape : *Insertion du lithium dans les oxyfluorures cubiques $\text{NbO}_2\text{Fe}_2\text{OF}_2$* .

Chimie moléculaire

- M. Houlbert, E. Brown et J. P. Robin : *Synthèse de nouveaux agents antitumoraux potentiels dérivés du stéanol*.
- J. P. Robin, F. Rouessac et M. Taafroust : *Isolement et étude structurale du Préstégane B, nouveau lignane dibenzyl butanolide de*

Stéganotaenia araliacea Hochst.

- A. Hakiki, J. L. Ripoll et A. Thuillier : *Thermolyse éclair : synthèse d'allènes fonctionnels réactifs par réaction de rétro-Diels Alder.*
- Y. Barry, R. Dhal et E. Brown : *Recherches sur la synthèse totale d'agents anticancéreux appartenant à la série des cenbranolides (sinularine).*
- M. E. L. Jazouli, S. Masson, A. Thuillier : *Addition d'organométalliques sur les thioimido esters α -insaturés.*
- M. Hakiki, J. P. Sauve et Y. Mollier : *Matériaux organiques unidimensionnels; synthèse de nouveaux complexes à transfert de charge à partir de bis (chalcogénoypyranilidènes)-4 : 4'.*
- M. Brutus, M. Stavaux et Y. Mollier : *Matériaux organiques unidimensionnels; sels à valence mixte dans la série des ions chalcogénouronium.*
- C. J. Rao, K. M. Reddy et A. K. Murthy : *Synthesis and mass spectral study of γ -(O-hydroxyphényl)-3,5-diméthyl-7,8-dihydro-6H-*

isoxazolo [4, 5-b] azépines.

- C. Bonnans-Plaisance, J. C. Gressier et G. Levesque : *Réactions de substitution nucléophile des sels d'ammonium quaternaires des acides dithiobenzoïques.*
- P. Beslin et Y. Vallée : *Déprotonation cinétique cis des dithiopropanoates*
- P. Metzner et R. Rakotonirina : *C et S additions-1,4 d'éne-thiolates disubstitués sur des cétones éthyléniques.*

Séance du lundi 13 juin : *Studies of Model compounds Reactions over Co-Mo hydrodesulfuration catalysts*, par le Professeur F. E. Massoth (Université de Utah, USA).

Séance du jeudi 20 octobre : *Fundamental Chemistry of Flue-gas-desulfurisation*, par le Professeur M. Schmidt (Université de Wurzburg, RFA).

Plis cachetés

La S.C.F. a enregistré les plis cachetés suivants :

- Le 2 mars 1984, de Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques (M. Lombre), sous le numéro 1975.

- Le 2 mars 1984, de Rhône-Poulenc sous les numéros suivants : M. Grosjean n° 1976; M. Segaud n° 1977, Mme Miquel n° 1978.

- Le 13 mars 1984, de Rhône-Poulenc Recherches (MM. Cerles et Cocco), sous le numéro 1979.

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.F.C. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la **Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris**, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (7078-60 U Paris) à l'ordre de la Société Française de Chimie. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.

Forum international de la chimie : Europe/États-Unis

Les nouveaux défis industriels, pour les chimistes et les chefs d'entreprises. Quelles nouvelles aventures industrielles ?

19-20 septembre 1984, Paris

Programme provisoire

Mercredi 19 septembre

9 h, ouverture et présentation du Forum par M. Jacques Lucas, Directeur général d'Informations Chimie et le Professeur Alain Horeau, Membre de l'Institut, Président de la Fédération Française de Chimie.

Introduction par M. François Périgot, Président de l'Institut de l'Entreprise, Président-Directeur général d'Unilever France.

Session A, patronnée par l'Institut de l'Entreprise et l'Association des Anciens Élèves de l'E.N.S.C.P.

Quelles leçons à tirer du passé pour l'avenir de la chimie ? par le Prof. Laferrère, Chaire de géographie économique, Université de Lyon III.

La physico-chimie des interfaces et les technologies nouvelles, par le Prof. Donnet, Directeur du Centre de recherches physico-chimiques des surfaces solides. Université de Haute-Alsace.

L'avenir du médicament, par M. Guinot, Directeur général adjoint de Rhône-Poulenc Santé, Directeur de la Stratégie de la recherche et du développement.

Le futur de l'agrochimie, par M. Martel, Directeur des recherches chimiques, Roussel Uclaf.

Le futur de la chimie dans l'électronique, par M. Dubois, Directeur scientifique, Département de Chimie, Thomson CSF.

La nucléaire et la chimie des nouveaux matériaux, par M. Megy, Directeur de la Division de Chimie appliquée et retraitement des déchets, Commissariat à l'Énergie Atomique.

12 h 30, déjeuner.

Session B, patronnée par l'Institut de l'Entreprise et l'Association des Anciens Élèves de l'E.N.S.C.P.

14 h 15, *L'importance de l'énergie électrique pour l'avenir de la chimie,* par J. Guilhamon, Directeur général d'Électricité de France.

Les difficultés des choix et des décisions dans l'industrie chimique actuelle, par R. Sautier, Directeur général Chimie, Groupe Elf Aquitaine, Président Directeur général de Sanofi.

Conférence de Y. Poupon, Directeur général des Services techniques d'I.B.M. France.

16 h 15, pause.

Session C, patronnée par l'Union des Industries Chimiques.

17 h, présentation par M. Jean-Claude Achille, Président de l'Union des Industries Chimiques.

L'Europe et les chances de l'industrie française, notamment de l'industrie chimique, par Michel Albert, Ancien Commissaire général au Plan, auteur de « Un pari pour l'Europe ».

18 h 15, cocktail.

Jeudi 20 septembre

Session D, patronnée par l'Information Chimie et la Société de Chimie Industrielle et avec le concours de la Section américaine de la Société Chimie de Industrielle.

9 h ouverture par M. le Professeur L. Denivelle, Président de la Société de Chimie Industrielle.

The impact of electronics on management and communication, par A.F. Giacco, Chairman, Président et Chief Executif Officer, Hercules Inc.
Developments and changes in the world-wide pharmaceutical industry, par G.D. Laubach, Président, Pfizer Inc.

Environmental concern and economical realities closing the perception gap, par R.W. Lundeen, Chairman, Dow Chemical Company.

The world's changing chemical industry. Geopolitical, economic and technological influences, par W.G. Simeral, Executive Vice President, Du Pont de Nemours.

Maintaining state of the art technology in a slower growth environment, par H. F. Tomfohrde, Executive Vice President, Union Carbide.

Developments in the production of specialty chemicals, par H. Schramek, Conseil d'administration, Ciba Geigy SA.

Rapports entre l'innovation technologique dans le domaine de la chimie et les autres domaines industriels, par M. Schimberni, Président du CEFIC, Président de Montedison.

Le mariage de la chimie avec l'électronique : une aubaine pour les chimistes, par G. Roques, Président Directeur général de Kodak Pathé France.

Conférence de Ph. Harvey, Executive Director, I.C.I. UK.

Conférence du Prof. H. Harnisch, Directeur, Corporate Research, Hoechst AG.

18 h, clôture.

Renseignements

Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 555.69.46.

Section Centre-Est de la S.C.I.

Colloque « La qualité dans les entreprises de la chimie »

6 juin 1984, Villeurbanne

La Section Centre-Est de la Société de Chimie Industrielle organise, à Lyon, un Colloque d'une journée sur le thème « *La qualité dans les entreprises de la chimie* » auquel la S.C.I. a associé la Maison de la Chimie Rhône-Alpes et l'ESCIL (École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon). Elle s'est assurée le concours de :

- l'AFRCERQ (Association Française des Cercles d'Étude et de Recherche de la Qualité),
- le R.N.E. (Réseau National d'Essais).

Cette manifestation a pour objectif de montrer que la qualité, facteur de compétitivité et de développement, est l'affaire de tous dans les divers secteurs de l'entreprise : production, maintenance, administration, contrôle, commercial, etc. Le management par la qualité doit permettre, par la responsabilisation de chacun, à quelque niveau que ce soit de la hiérarchie, d'améliorer les performances économiques de nos entreprises de la chimie afin de renforcer leur position dans la compétition internationale.

C'est ce que s'efforceront de montrer les différents intervenants au travers de leur expérience personnelle dans des conférences-débats qui s'adresseront au très large public que constituent les professionnels de la chimie : chefs d'entreprise, cadres, agents de maîtrise, et bien évidemment étudiants de fin d'étude des Écoles d'ingénieurs ou techniciens supérieurs d'Université, afin de sensibiliser ces futurs cadres de l'industrie chimique aux problèmes de qualité.

Ce colloque aura lieu le 6 juin 1984 à l'Université de Lyon I (amphithéâtre Grignard), 43, bd du 11 novembre 1918, Villeurbanne.

Programme

Matin

Président de séance : M. Y. Bonnet (Directeur de l'ESCIL).

9 h, accueil par M. R. Mas (administrateur de la Société de Chimie Industrielle).

9 h 15, *La qualité c'est quoi ?* par M. Rochas (Directeur de l'Institut Textile de France, Lyon).

Les partenaires de la qualité :

9 h 45, *L'acheteur*, par M. Fournier (Directeur des approvisionnements de la société SPÉCIA, Paris).

10 h, *Le producteur* par M. Markiewicz (ancien Directeur de production à Atochem).

10 h 15, *Le vendeur* par M. M. Martin (Directeur général de Bericol National).

10 h 30, *Le consommateur*, par M. Boeda (Inspecteur Divisionnaire au Service de la Répression des Fraudes).

10 h 45, débat entre les « partenaires » de la qualité et les participants, animé par M. Noharet (Directeur général adjoint de Entreprises et Personnel, Lyon).

11 h 30, pause.

11 h 45, *Le management par la qualité. La réponse des cercles de qualité*, par M. Raveleau (Délégué général de l'AFRCERQ).

13 h 30, Déjeuner, (restaurant du Campus universitaire).

Après-midi

Président de séance : M. R. P. Martin (Président de la S.C.I., Section Centre-Est, Directeur du Centre de recherches R.A. Atochem, Pierre Bénite).

15 h, *Mise en œuvre d'un projet de développement de la qualité dans nos entreprises*, par M. Grauvogel ou M. Meheux (Ingénieurs de la société Qualité Conseil).

15 h 30, *Les moyens techniques du contrôle de la qualité*, par M. D. Coutagne (Responsable contrôle-qualité Rhône Poulenc St-Fons) et M. Widloecher (Responsable assurance qualité, Rhône-Poulenc St-Fons).

16 h 15, *La qualité et les essais*, par M. Leteurtois (Délégué général du R.N.E.).

16 h 45, *La qualité des systèmes de production*, par M. Papp (Conseiller pour la technologie à la Direction générale d'Atochem).

17 h 15, *synthèse et conclusion*, par M. R.P. Martin (Président de la Section Centre-Est de la S.C.I.).

Renseignements

Pour tous renseignements et inscriptions : Section Centre-Est de la Société de Chimie Industrielle, 20, bd Eugène-Deruelle, 69432 Lyon Cedex 3. Tél. : (78) 62.75.31.

Fédération Européenne de la Corrosion

6^e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion

16-20 septembre 1985, Ferrare (Italie)

Ce Symposium, qui est placé sous le patronage du Groupe de travail « Inhibiteurs » de la Fédération Européenne de la Corrosion, est organisé par le Centre d'étude de la corrosion A. Daccò de l'Université de Ferrare (Italie). C'est également la 133^e manifestation de la Fédération Européenne de la Corrosion. Il se tiendra à Ferrare, du 16 au 20 septembre 1985.

Appel aux communications : les personnes désirant soumettre une communication doivent prévenir de leur intention et faire parvenir leur résumé avant le 31 août 1984. Les thèmes retenus par le

Comité scientifique sont les suivants :

- mécanismes de l'inhibition de la corrosion,
 - inhibition de la corrosion localisée,
 - essais et techniques de contrôle de l'inhibition de la corrosion,
 - inhibition de la corrosion dans les systèmes à transfert de chaleur,
 - inhibition de la corrosion dans l'industrie pétrolière et gazière.
- Une exposition d'appareils de recherche, d'essai et de contrôle de l'inhibition de la corrosion est prévue.

Renseignements : 6 SEIC, Centro Studi Corrosione « A. Daccò », Istituto Chimico Università, via L. Borsari, 46, I-44100 Ferrare, Italie.

Sommaire de la revue **Analisis**

Vol. 12, n° 2, février 1984

Rôle de la chromatographie en phase liquide dans la recherche sur les arômes, par S. Bitteur.

Cette mise au point montre comment la chromatographie en phase liquide permet de répondre au double problème de l'extraction des arômes et du fractionnement des extraits.

Analyse d'extraits de vanille par chromatographie en phase liquide, couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse et spectrométrie de masse-spectrométrie de masse, par D. Fraisse, F. Maquin, D. Stahl, K. Suon, J. C. Tabet.

Le dosage de la vanilline dans les gousses de vanille a servi de base à une étude comparative entre ces trois techniques.

Mécanisme de l'hydrolyse des N (α -phényl fluoro-5 méthoxy-2 et hydroxy-2 benzylidène) aminoacétamide, par B. Maupas, M. B. Fleury, B. Mompon.

Cet article est consacré à l'incidence des équilibres d'acidité et de tautomérie sur la vitesse d'hydrolyse aux fins d'acquérir des données exploitables d'un point de vue pharmacocinétique.

Contrôle de la teneur en oxygène des atmosphères gazeuses en sidérurgie,

à l'aide de piles électrochimiques à l'électrolyte zircone, par C. Gatellier, G. Heitz.

Caractéristiques et performances des principaux appareils. Des exemples d'utilisations en sidérurgie sont présentés.

Étude théorique de l'incidence de l'échantillonnage sur la précision analytique. Application au dosage de la vitamine A dans les aliments des animaux, par C. F. Bourgeois.

Une méthode est donnée pour calculer le diamètre moyen des particules par rapport à la variance.

Électrode indicatrice de l'ion fluorure. Étude de l'interférence de l'ion hydroxyde, par D. Ferry, M. Machtinger, D. Bauer.

L'interférence de l'ion OH^- sur la réponse d'une électrode sélective des ions F^- a été étudiée systématiquement afin de mettre en évidence le mécanisme de cette action.

Chromatographie en phase gazeuse des dérivés méthylés du carbazole, par M. Dorbon, I. Ignatiadis, P. Arpino.

La mesure des indices de rétention du carbazole, des méthylcarbazoles, des diméthylcarbazoles ainsi que leurs dérivés N-méthylés a été effectuée sur trois phases caractéristiques et de polarités différentes.

- 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 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 1983 (IUT d'Orsay). Langues : allemand parlé, anglais technique, cherche emploi. F. Landier, 22, avenue de France, 41000 Blois. Tél. : 16 (54) 43-56-56.
- **A vendre** : spectrophotomètre UV-vis. Beckman Acta III, parfait état de marche, avec accessoires d'échantillonnage (en particulier porte-cellules thermorégulé) et consommables. Tél. : C. Laurence ou P. Nicolet. Tél. : (40) 74-50-70.
- Cadre, 37 ans, 13 ans d'expérience fabrication peintures et relations clientèles, accepterait poste fabrication ou commercial Oise ou région parisienne. Écrire à M. G. Leduc, 3, rue Bontemps, 60940 Angicourt. Tél. : (4) 472-83-12.
- **A vendre** : un spectrofluorimètre Jobin-Yvon JY 3 D, affichage digital, moteur pas à pas. Un enregistreur Ifelec 3800 xy et $xf(t)$. Prix intéressants. Écrire J.-C. Raulin, 15, rue de Rome, 75008 Paris. Tél. : (1) 387-33-76 (poste 7).
- **A vendre** : logiciel de bibliographie pour TRS 80 III ou IV, 2 D. Gestion de 1000 références avec Mots-Clés et Commentaire. Recherche rapide par auteurs et par Mots-Clés définis par l'utilisateur. S'adresser à M. Chabanel, UER de Chimie, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex. Tél. : (40) 74-50-70.
- **A vendre** : J.A.C.S. 1976-1983. (Welvert, 15 ter, rue des Tournelles, 94240 L'Hay-les-Roses).
- **A vendre** : un microcalorimètre à écoulement PICKER (Setaram). État neuf. Prix à débattre. S'adresser au Prof. P. Saumagne. Faculté des Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex. Tél. : (98) 03-16-94.
- Maître assistante Chimie, Université Paris XI Centre d'Orsay (91), recherche échange de poste avec M. A. chimie Toulouse (reentrée 1984). S'adresser à Mme Roy Jeannine, 14, rue Balzac, 91270 Vigneux-sur-Seine. Tél. : (6) 903-15-21.
- **A vendre** : cause double emploi suite à rachat :
 - Journal of Organic Chemistry, 1966 à 1983;
 - European Journal of Medicinal Chemistry (Chimie Thérapeutique) 1966 à 1982;
 - Journal of Medicinal Chemistry, 1982-1983;
 - Fieser and Fieser, Reagents for Organic Synthesis n° 1 à 10.
 Écrire à Soc. Chim. n° 292 qui transmettra.

Table des annonceurs

J.C.R.	Couv. II	HELVETICA CHIMICA ACTA	62
VARIAN	4-50	PERKIN-ELMER	69
S.C.F.	40-66-79	GILSON	71
TECHNISCIENCES	53-54	C.N.R.S.	72
L'AIR LIQUIDE	61	ZYMARK	Couv. IV
C.A.S.T.	62		

ROBOTIQUE

La réponse à vos besoins au laboratoire



Libérez-vous des opérations de laboratoire répétitives et fastidieuses avec le **ROBOT ZYMATE**.

Le Robot ZYMATE accomplit les opérations de laboratoire communément utilisées dans la préparation d'échantillons comme : filtrer, mélanger, extraire, pipetter, dissoudre, injecter, soutirer, séparer, centrifuger, boucher les flacons, concentrer, etc., automatiquement, et même dans des conditions inhumaines (obscurité, froid, humidité, ultra-sons, etc.), ou dangereuses (produits toxiques, nocifs, corrosifs, etc.).

Le Robot Zymate peut :

- Peser, diluer, mélanger et transférer (d'un récipient à un autre) n'importe quel échantillon lors de sa préparation.
- Pipetter, filtrer et concentrer des échantillons pour l'analyse chromatographique ou spectroscopique.
- Homogénéiser, centrifuger et extraire des échantillons pour les analyses biologiques.
- Recevoir des informations des appareils de laboratoire, et prendre des décisions ou agir en conséquence.

Quoi que vous fassiez dans votre laboratoire, le **Robot Zymate** peut vous aider à préparer les échantillons plus économiquement, dans de meilleures conditions de sécurité et de confort, et avec une précision accrue.

Le Robot Zymate est adapté à la Recherche, aux Développements de Méthodes aux analyses multiples utilisant plusieurs méthodes aux analyses spécifiques ainsi qu'aux analyses de routine.

Écrivez ou téléphonez aujourd'hui pour avoir une information complète sur la robotique qui répond aux besoins d'automatisation de votre laboratoire :

ZYMARK, Tour Essor 93, 14, rue Scandicci,
93508 PANTIN CEDEX. Tél. : 843.61.31
Télex : 232229 — Métro : HOICHE

Zymark