

# **l'actualité chimique**



mai 1984

**SYNTHÈSES DE L'ANNEAU ENCHANTÉ  
LES VERRÉS HALOGÉNÉS**

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)



# Actualité chimique

## Directeur de la publication

**Jacques Metzger**

Vice-Président de la S.F.C.

## Comité de rédaction

**Président : Marcel Bohy**

**Marc Chérest**

Délégué aux publications, S.F.C.

**Francis Fauvarque**

S.F.C.

**Robert Guillet**

Délégué général de la S.C.I.

**Robert Mas**

Administrateur de la S.C.I.

**Paul Arnaud**

Université Grenoble 1

**Roland Audebert**

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

**Robert Azerad**

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 Miquéy**

Chimie et Ecologie (Paris)

**Roger Papp**

P.C.U.K. (Paris)

**Philippe Pichat**

A.P.C. (Paris)

**André Picot**

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

**Alexandre Revcolevschi**

Université Paris-Sud (Orsay)

**Georges Soussan**

Université Paris-Sud (Orsay)

**Jean Ville**

S.N.E.A. (Paris)

**Roger Viovy**

E.N.S. (Saint-Cloud)

## Rédacteurs en chef

**Lucien Ducret (S.F.C.)**

**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.F.C. 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 . . . . . } 650 F

Autres pays (envoi par avion) . . . . . } 650 F

Chèques au nom de la S.F.C. C.C.P.

7078-60 U Paris

## Changement d'adresse

Joindre la somme de 10 F

## Prix du numéro 70 F

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

et de la S.C.I.



V I E N T   D E   P A R A Î T R E

# NOTRE BEST-SELLER



# NOUS VOUS L'OFFRONS

**Pour le laboratoire et l'industrie 5 000 produits chimiques catalogués :**

- Ultrapurs **NORMATOM**<sup>®</sup>
- R.P. **NORMAPUR**<sup>®</sup> pour analyses
- Gammes H.P.L.C. et C.C.M.
- Produits purs
- Terres Rares
- Colorants R.A.L.

**PROLABO**  
RHÔNE-POULENC

Siège Social : 12, rue Pelée - 75011 Paris - Tél. : (1) 355.44.88

Merci de bien vouloir me faire parvenir votre  
catalogue **84 PR.**

Société : \_\_\_\_\_

Nom : \_\_\_\_\_

Fonction : \_\_\_\_\_

Domaine d'activité : \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_

PROLABO Publicité BP 369 75526 PARIS CEDEX 11



Colloque de la Société Française de Chimie, Nancy 17-21 septembre 1984, p. 6 et 7

Tribune libre	9	« Selected Opportunities in Chemistry ». L'analyse américaine de l'avenir de la science chimique, par M. Bohy
Faisons le point	13	• Analyse conformationnelle dynamique du cours stérique des réactions à l'aide de la notation des angles de torsion. 2 <sup>e</sup> partie : Exemples d'application par E. Toromanoff
	27	• Les biotechnologies et les grands intermédiaires par M. Bohy et R. Nussbaum
La chimie et la vie	31	Synthèses stéréospécifiques de l'anneau enchanté par C. Morin et R. Labia
Industrie	37	Les verres halogénés par M. Poulain
Bibliographie	45	
Appareils	49	
En résumé	53	• GRECO « Oxyde de carbone » par M. Blanchard • Les travaux du GRECO Charbon par H. Charcosset • Les générateurs électrochimiques « tout solide ». Étude du GS « Stockage électrochimique de l'énergie » par J. Guittou et J.-L. Souquet
Communiqués	59	
Pittsburg's Conference	63	
Informations	65	
La page du C.N.R.S.	77	

F.F.C.		
Société Française de Chimie	81	Division Chimie de coordination : Atelier photochimie et photophysique des composés organométalliques et de coordination en phase homogène ou organisée, les 21 et 22 juin 1984, à Paris Section régionale : Section Alsace-Strasbourg, réunion du 16 mars 1984 Nécrologie : M. Zoltan Welvart
G.A.M.S.	82	Réunion de la Commission « Spectrométrie moléculaire », jeudi 7 juin 1984, à Rueil-Malmaison XVI <sup>e</sup> Symposium international de chromatographie, du 21 au 26 septembre 1984, à Paris
Société de Chimie Industrielle	82	Livres reçus Sommaire de la revue <i>Analisis</i>

Demandes et offres diverses 84

Table des annonceurs 84

## SFC 84

# Congrès de la Société Française de Chimie

Nancy, 17-21 septembre 1984

A l'occasion de ses douze colloques (près de 400 conférences et communications), des conférences plénières, d'un débat entre industriels et enseignants des divers ordres, de rencontres entre industriels et jeunes diplômés, SFC 84 s'adresse à toute la communauté des chimistes. Ses travaux concerneront la recherche fondamentale comme les développements, ainsi que les importants problèmes de l'évolution des méthodes et contenus de l'enseignement, et de son adaptation aux besoins de la formation personnelle comme des professions.

## Colloques

- 1. Progrès récents dans la conception, la modélisation et la mise en œuvre des réacteurs chimiques industriels.** *Réacteurs catalytiques et polyphasiques de la chimie lourde, réacteurs de la chimie fine; nouvelles applications, bio-réacteurs, réacteurs électrochimiques, réacteurs de polymérisation* (Responsable J. Villermaux, Nancy).
- 2. Réactions par transfert monoélectronique : mécanismes réactionnels et applications potentielles en synthèse** (Responsable R. Beugelmans, Gif/Yvette).
- 3. Molécules greffées sur support macrostructural.** *Modèles théoriques, préparation. Applications : séparations, catalyse, matériaux composites, dépollution, réactifs supportés* (Responsable E. Papirer, Mulhouse).
- 4. Chimie douce, synthèses basse et moyenne température en chimie du solide; intercalation-désintercalation, hydrolyse-recondensation, greffage, sols-gels.** *Domaines d'application : stockage chimique de l'énergie, électrochromisme, tamisage moléculaire, catalyse* (Responsable R. Tournoux, Nantes).
- 5. Approches moléculaires des phénomènes de surface et de catalyse.** *Science des surfaces, catalyse hétérogène, électrocatalyse abordée sous l'aspect moléculaire; chimie de coordination, catalyse homogène en liaison avec les phénomènes de surface. Applications.* (Responsable J. M. Basset, IRC, Villeurbanne).
- 6. L'interaction métal-ligand comme outil synthétique.** *Utilisation des modifications de propriétés des deux partenaires résultant de ces interactions pour construire des structures organiques inhabituelles dans la sphère de coordination du métal. Nombreuses applications en synthèse organique, catalyse, hydrométallurgie, préparation de matériaux nouveaux* (Responsable F. Mathey, Thiais).
- 7. Les composés organiques conducteurs de faible dimensionalité.** *Synthèse de matériaux nouveaux, propriétés physiques particulières et applications potentielles de ces nouveaux matériaux* (Responsable P. Delhaes, CRPP, Bordeaux).



8. **Relations structure-réactivité dans les molécules amphiphiles : aspects fondamentaux et leurs applications.** *Systèmes traités monocouches, micelles, microémulsions, vésicules modèles et biologiques, membranes biologiques* (Responsable Mme M. P. Pileni, Paris VI et Saclay).

9. **Structure et dynamique des liquides : leur impact en chimie.** *Aspects microscopiques, approche macroscopique, applications* (Responsable A. J. Dianoux, ILL, Grenoble).

10. **Les biomatériaux.** *Biomatériaux naturels et artificiels, élaboration et caractéristiques : interface biomatériaux-milieux vivants, biocompatibilité (ciments et colles); solides d'origine pathologique* (Responsable G. Montel, ENSET, Cachan).

11. **Simulation mathématique en chimie.** *Plans d'expérience, simulation et modélisation de cinétiques réactionnelles, relations structure-propriétés, informations structurales topologiques, synthèse assistée, simulation et calculs conformationnels sur de petites et grosses molécules (protéines, nucléotides), informatique graphique et moléculaire* (Responsables E. Soulié, Saclay, et J. Thiéry, Cadarache).

12. **Cinétique homogène et photochimie.** *Processus élémentaires et intermédiaires réactionnels, processus photophysiques et photochimiques, oxydations lentes et combustion, systèmes de réactions complexes, leur accélération, leur inhibition et leur orientation sélective* (Responsable R. Martin, Nancy).

## Conférences plénières

- J. Bourdon (Kodak-Pathé, Vincennes) : *Matériaux pour l'enregistrement de l'information.*
- C. Euvrard (Roussel-Uclaf, Paris) : *Relations universités-industries : vers une nouvelle alliance.*
- G. Froment (Gand) : *Les réacteurs de l'industrie chimique : importance, conception et extrapolation.*
- D. Gagnaire (Grenoble) : *Développements récents de la chimie du bois.*
- E. Guyon (ESPCI, Paris) : *Percolation et transport dans les milieux hétérogènes.*
- J. Jousset-Dubien (Bordeaux) : *L'enseignement de la chimie dans les écoles d'ingénieurs (ENSI) : une expérience à Bordeaux.*
- J. Tkatchenko (Toulouse) : *Chimie des composés en  $C_1$ .*
- C. Vidal (Bordeaux) : *Comportements des systèmes chimiques loin de l'équilibre.*

## Renseignements, inscriptions

Le programme définitif, et toutes informations concernant inscription, hébergement, etc. seront disponibles à partir du 15 mai 1984. Demandes à la

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

SFC 84

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. (1) 325.20.78

### Frais d'inscription

Membre de la S.F.C. ....	600 F TTC
Jeunes membres (moins de 30 ans) ....	200 F TTC
Autres participants ....	1 000 F TTC

### Comité d'organisation

J. P. Beaufile, M. Chérest, F. Fauvarque, R. Mas, J. Metzger (Président), J. Oudar, A. Pentenero, R. Poilblanc, P. Rigny, J. Rouxel, C. Troyanowsky.

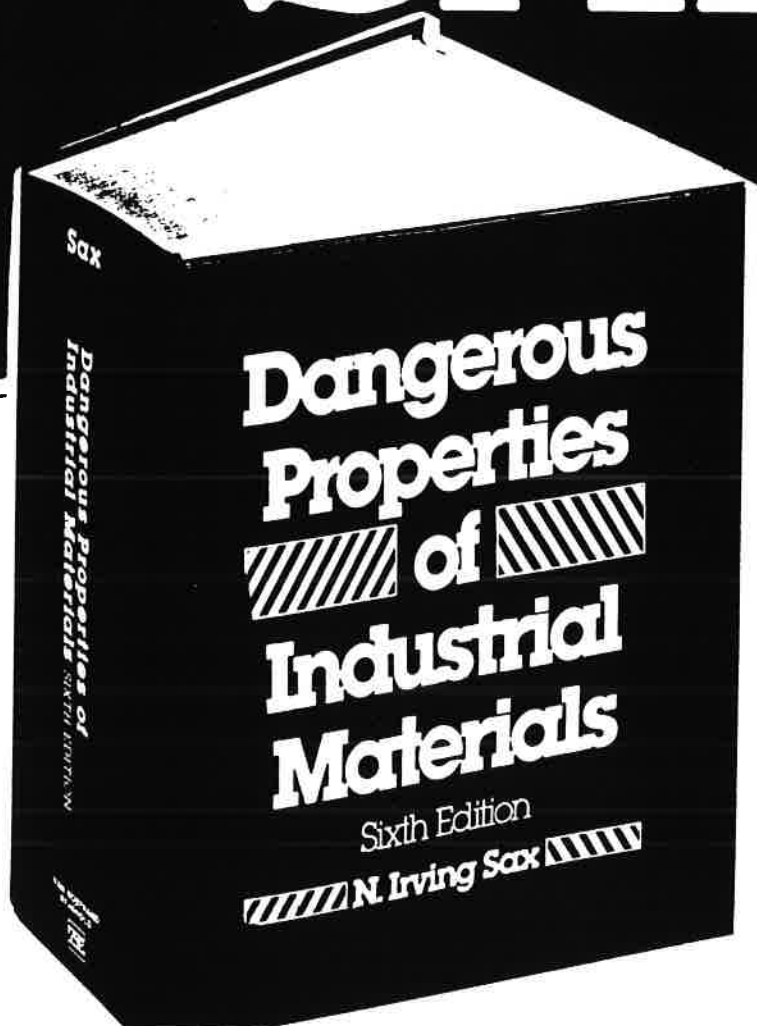
THE ONLY INDUSTRIAL & LABORATORY GUIDE TO 18,000 CHEMICALS

# 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



# « Selected Opportunities in Chemistry »

## L'analyse américaine de l'avenir de la science chimique

L'intérêt qu'un Gouvernement porte à la « Science » tient sans doute à l'importance de la « Recherche » pour le développement futur de la société, mais également à l'importance des sommes qui transitent par le budget de l'État vers ces activités.

Nous avons eu, il y a deux ans, notre Colloque National sur la Recherche et la Technologie. L'Office of Science and Technology Policy (OSTP) de la Maison Blanche a entrepris récemment une vaste consultation avec des objectifs probablement analogues.

Cinq domaines ont fait l'objet, à l'automne 1983, d'exposés devant l'OSTP :

- opportunités prioritaires en chimie;
- science cognitive et intelligence artificielle;
- immunologie;
- sciences de la terre;
- emploi des ordinateurs dans la conception des objets et leur production.

L'un des groupes de travail constitués à cet effet, le « comité Pimentel » (du nom de son Président, professeur de chimie à Berkeley), était donc consacré à la chimie. Son rapport définitif sera publié dans le courant de l'année. Cependant, le texte de son exposé devant l'OSTP est d'ores et déjà disponible\* et nous avons pensé qu'il intéresserait nos lecteurs d'en résumer les points essentiels.

Bien qu'une préoccupation du type : « Rationalisation des choix budgétaires » ait largement sous-tendu l'exercice, celui-ci a été néanmoins l'occasion d'une revue générale de l'ensemble des grands problèmes auxquels est aujourd'hui confronté le chercheur chimiste.

Cependant, la préoccupation dont nous venons de parler explique le caractère très largement « fondamentaliste » de la majeure partie des propositions qui concernent bien d'avantage la recherche universitaire que la recherche industrielle.

Trois grands domaines ont été cernés par le Comité Pimentel :

- la réactivité chimique;
- la catalyse chimique;
- la chimie du vivant.

Pour chacun d'eux, le Comité a énoncé un ensemble de questions qui sont encore, pour le chercheur, une interrogation fondamentale; nos lecteurs les trouveront résumées ci-après.

Dans l'exposé des motifs, le groupe a signalé à deux reprises la France parmi les 4 ou 5 nations les plus avancées dans les secteurs de la chimie de l'état solide et de la catalyse où le leadership américain « is being challenged ».

L'extrême importance qu'est en train de prendre la physico-chimie de surface, ou plus exactement « des interfaces » est naturellement soulignée dans tous les domaines, face à la traditionnelle (relativement !) chimie « en volume », et en particulier en phase organique homogène. Le besoin en matériel d'analyse et d'investigation des structures, de haute performance, est également rappelé comme pouvant être un facteur limitatif sensible de nombreuses recherches.

Les positions actuelles des catalyses homogène et hétérogène, de la photocatalyse, de l'électrocatalyse, de la catalyse enzymatique, sont longuement passées en revue, mais sans que des perspectives soient tracées qui permettraient de dire si les positions relatives de ces diverses techniques, observées depuis de nombreuses années, vont réellement changer. Au contraire, à la lecture des problèmes théoriques et pratiques qui restent à résoudre, on comprend la stabilité observée jusqu'ici et le travail considérable qui reste à accomplir pour qu'un bouleversement potentiel devienne réel.

Il est intéressant de voir, dans ce chapitre, comment est interprétée la signification de deux découvertes majeures de ces vingt dernières années :

- l'emploi du rhodium dans les réactions de carbonylation;
- l'adoption d'anodes en titane recouvert de ruthénium dans l'électrolyse chlore-soude.

Les motivations ont été clairement, dans les deux cas, d'ordre économique :

- amélioration de la sélectivité et des conditions de réaction (température et pression) dans le premier cas;
- remplacement des anodes en carbone aux multiples inconvénients dans le second.

Ces motivations ne sont même pas évoquées dans le rapport, qui ne cite ces exemples que pour souligner que l'élucidation des mécanismes catalytiques qu'ils impliquent devraient induire de nouveaux et fructueux développements ailleurs.

Enfin, en ce qui concerne la chimie du Vivant, une des conclusions du rapport mérite particulièrement d'être soulignée ici. Elle nous intéresse spécialement, nous autres chimistes, non pour satisfaire quelque esprit impérialiste d'annexion, mais simplement par ce qu'elle conditionnera fondamentalement le développement de la

\* Research Briefings 1983. National Academy Press, 2101 Constitution Ave., NW Washington DC 20418.

science du vivant et que, dans l'immédiat, elle implique, en France comme aux USA, la remise en cause d'une conception, dépassée aujourd'hui, d'une dichotomie de fait entre les sciences « naturelles » et « physiques » sans parler aussi de celles qui sont « exactes » ! Voici cette conclusion :

...« En résumé, la biologie moléculaire a atteint un niveau de précision tel que nombre des plus importantes questions qu'elle pose peuvent être exprimées et recevoir une réponse en termes proprement chimiques.

Ainsi, les techniques de la chimie sont essentielles pour la compréhension des phénomènes biologiques et pour faire exploiter, ensuite, cette compréhension sous une forme utilisable par la médecine et l'agriculture.

Il existe une raison pratique impérieuse pour accélérer l'application de la chimie aux problèmes biologiques : c'est que la biologie appliquée et, d'une manière plus générale les biotechnologies, dépendent fondamentalement pour leur progrès de la biochimie. L'enjeu économique et technologique qui y est attaché est l'objet d'une intense compétition internationale.

Ne pas encourager cet aspect chimique de la biologie nous coûtera [à nous, américains, (NDLR)] le leadership dans ce domaine et le bénéfice de ses applications pratiques en sera finalement transféré à d'autres pays »...

\*  
\*\*

Pour avoir davantage de crédits, il faut, bien sûr être toujours un peu impérialiste. Sans aller jusque-là, il est clair que l'interrogation, l'alerte du Groupe Pimentel, vaut certainement aussi pour notre pays.

M. Bohy

## Les questions fondamentales

### Réactivité chimique

#### Dynamique moléculaire

- Comment l'énergie se redistribue-t-elle, en fonction du temps, lorsqu'elle est apportée à une molécule dans un état d'excitation défini ?
- Comment l'énergie présente dans une molécule (quantité, états, distribution intramoléculaire) détermine-t-elle sa réactivité ?
- La chimie d'une molécule peut-elle être affectée par un champ photonique intense (mais non absorbé) ?
- Pouvons-nous comprendre et prédire théoriquement de manière fine la distribution de l'énergie entre les produits des réactions bimoléculaires ?
- Pouvons-nous observer les états de transition en temps réel ?
- Existe-t-il un aspect Franck-Condon au transfert de H ou H<sup>+</sup> ?
- Comment peut-on maintenir une distribution hors d'équilibre d'états excités et concevoir ainsi une chimie « nouvelle » ?
- Peut-on décrire et comprendre complètement les processus de transfert d'énergie intra et intermoléculaires ?
- Peut-on stocker l'énergie solaire par une photosynthèse artificielle ?
- Quels sont les nouveaux chemins réactionnels qui apparaissent à haute température, par l'apparition de nouvelles espèces moléculaires et l'augmentation considérable de leur mobilité ?

- Peut-on prédire la formation, à haute température, d'espèces chimiques inusuelles et de phases solides ?

#### Mécanismes réactionnels

- Quelle est la systématique de l'énergie de la liaison métal-ligand dans les composés organo-métalliques ?
  - Quels sont les mécanismes et les vitesses des réactions de transfert multiélectroniques et comment peut-on les contrôler ?
  - Peut-on utiliser l'énergie interfaciale pour synthétiser des solides nouveaux avec des caractéristiques structurales originales (par exemple : canaux, cavités, trous) ?
  - Comment peut-on préparer des solides non-stœchiométriques métastables ?
  - Comment contrôler la dimensionnalité d'un solide (chaînes linéaires, réseaux bidimensionnels, solides « sandwich » etc.) ?
  - Quels sont les principes qui gouvernent l'influence de la conformation sur la sélectivité ?
  - Peut-on produire des polymères de synthèse qui soient des entités dynamiques ?
  - Peut-on créer de nouveaux solides minéraux par épitaxie par faisceaux moléculaires ?
  - Trouve-t-on des principes topologiques à la base de certains aspects des structures et des réactions chimiques ?
  - Quelles sont les propriétés moléculaires qui offrent deux états stables qui pourraient être mis à profit pour le stockage d'informations numériques dans un système d'électronique moléculaire ?
  - Peut-on faire la synthèse de composés organiques ferromagnétiques ?
  - Quelles sont les conditions structurales qui peuvent conduire à l'apparition de propriétés optiques non linéaires dans les molécules organiques ?
- ### Catalyse
- #### Catalyse hétérogène
- Quels sont les temps de résidence des espèces intermédiaires chimisorbées ? Peuvent-ils être augmentés pour accroître l'efficacité catalytique ?
  - Pour les espèces intermédiaires chimisorbées, quels sont les structures moléculaires et les états d'oxydation qui donnent la sélectivité optimale ?
  - Pourquoi les métaux de transition sont-ils les meilleurs catalyseurs ?
  - Quels sont les mécanismes généraux qui provoquent la désactivation des catalyseurs ? Par exemple, comment le nickel et le vanadium désactivent-ils les catalyseurs ?
  - Quel est le mécanisme de combustion du coke à la surface des catalyseurs ?
  - Qu'est-ce qui provoque la migration des espèces chimisorbées sur une surface ? Quel rôle joue cette migration dans la catalyse ?
  - Peut-on reconnaître et identifier les sites actifs en catalyse hétérogène ?



## Catalyse homogène

- Comment évolue la rupture des liaisons H—H, C—H, C—C lorsque la taille d'un cluster métallique augmente ?
- Quelles sont les parentés entre la catalyse homogène par clusters et la catalyse hétérogène sur métaux ?
- Peut-on concevoir un catalyseur homogène capable de convertir sélectivement le charbon en produits souhaités précis ?
- Comment doit-on s'y prendre pour réaliser des complexes métalliques chiraux capables d'induire la chiralité des produits dans une réaction organique ?
- Peut-on mettre au point l'oxydation sélective en catalyse homogène des alcanes, en bout de chaîne.
- La catalyse de la réaction de Diels-Alder peut-elle être développée ?
- La fixation oxydative de l'azote (par exemple sous forme de HNO<sub>3</sub>) peut-elle être catalysée ?
- L'addition de l'eau ou de l'ammoniac sur les oléfines, pour conduire aux alcools ou aux amines, peut-elle être catalysée ?

## Photo- et électrocatalyse

- Comment peut-on relier la catalyse à l'interface solide-gaz avec l'électrocatalyse à l'interface solide-liquide ?
- Peut-on définir, comprendre, et contrôler la structure électronique des surfaces ?
- Quels principes sont impliqués dans la conception et la synthèse de nouveaux électrocatalyseurs ?
- Quels principes peuvent être à la base de la conception, et de la synthèse de nouveaux matériaux semi-conducteurs pour les réactions photo-assistées ?
- Peut-on mettre au point des méthodes analytiques pour l'étude de la chimie de l'interface solide-liquide, qui soient aussi efficaces que celles que l'on a développées dans le cas de l'interface solide-liquide ?
- Comment des colorants absorbant la lumière peuvent-ils être liés chimiquement à des surfaces de semi-conducteurs ?

## Catalyse par enzymes artificielles

- Quels obstacles gênent la synthèse de catalyseurs enzymatiques artificiels, adaptés à une réaction désirée ?
- Peut-on concevoir des catalyseurs capables de diriger (tête-tête, tête-queue, séquence, etc.) la structure et la stéréochimie des polymères ?
- Peut-on améliorer la sélectivité par la forme de la surface ?
- Peut-on concevoir des enzymes artificielles qui soient efficaces dans les solvants organiques ?
- Peut-on introduire des enzymes artificielles dans des membranes artificielles pour réaliser des transferts par apport d'énergie, (comme dans le cas des cellules vivantes) ?
- En fixant des sites de liaison sur des molécules jouant le rôle de régulateur, peut-on concevoir des enzymes artificielles capables de se comporter comme des détecteurs ? Celles-ci peuvent-elles être mises au point et comporter des boucles de régulation afin qu'elles soient capables d'adapter et de contrôler leur environnement ?

# La chimie du Vivant

## Enzymologie

- Quelle est la relation qui existe entre la structure récepteur protéique/liens enzymatique/site actif et la spécificité de l'activité catalytique ?
- Quelles stratégies sont nécessaires pour concevoir des substrats capables d'entrer en compétition avec les substrats endogènes pour des sites récepteurs ou actifs spécifiques ?
- Les enzymes peuvent-elles servir pratiquement en synthèse organique ?
- Quels sont les mécanismes des réactions enzymatiques (par exemple, dans la synthèse des protéines à des acides nucléiques, dans la phosphorylation oxydative, dans la photosynthèse, le transport actif, le métabolisme intermédiaire ?
- Peut-on espérer mettre au point des techniques de synthèse combinées chimiques-biologiques qui permettraient d'améliorer nettement la synthèse des séquences d'acides nucléiques ?
- Quels sont les fondements théoriques de la structure tertiaire des enzymes et de sa stabilité ?

## Immunologie

- Quelle est la relation entre la structure de l'immunoglobuline et sa spécificité de liaison ?
- Quels sont les meilleurs moyens de produire et de purifier les anticorps monoclonaux ?
- Quels sont les antigènes et les adjuvants les plus efficaces pour déclencher une réponse immunologique ?
- Quelle est la taille nécessaire pour un fragment d'antigène protéinique pour donner une réponse immunologique effective ?
- Les anticorps monoclonaux peuvent-ils servir de base pour des procédés de purification chimique, comme produit de départ dans l'hémisynthèse d'enzymes ? pour une nouvelle forme de chimie analytique ?

## Endocrinologie

- Quelles sont les structures des principales hormones endogènes ?
- Quelle est la meilleure stratégie pour induire la spécificité de liaison dans les récepteurs hormonaux ?
- Comment pouvons-nous concevoir des analogues hormonaux synthétiques qui auraient l'activité, la spécificité et la durée *in-vivo* désirées ?
- Quelles stratégies de synthèse sont nécessaires pour produire des hormones ou leurs analogues (en particulier celles de nature peptidique) ?

## Neurochimie

- Quelles sont les structures des principaux neurotransmetteurs ?
- Quelles sont les structures analogues qui présentent une activité agoniste-antagoniste ?

## Chimie membranaire et vectorielle

- L'hypothèse chimiosmotique est-elle correcte ?

- Quel est le fondement moléculaire de la conversion de l'énergie stockée sous forme de gradient : de concentration en l'énergie stockée dans les liaisons chimiques réactives ?
  - Comment s'accomplit la séparation de charges dans les membranes dans les processus de photo-synthèse, de respiration et dans les domaines voisins de la bioénergétique ?
  - Quel est le fondement moléculaire des processus de transfert actif ? Leur élucidation peut-elle conduire à concevoir de nouveaux types de membranes abiologiques présentant une sélectivité intéressante ?
  - Quelle est la chimie de la perception (vision, odorat, mémoire) ?
  - Quelles sont les relations, entre les propriétés chimiques, physiques et biologiques des membranes lipidiques ? Peut-on mettre au point des membranes synthétiques (liposomes et autres) pour améliorer l'absorption des médicaments ?
- Études chimiques du domaine des systèmes biologiques**
- Peut-on comprendre l'effet hydrophobe en solution aqueuse ?
  - Quelles sont les meilleures stratégies de synthèse de molécules solubles dans l'eau, ayant une activité biologique (oligosaccharides, lipides, polypeptides, substances neuroactives, acides nucléiques, métabolites) ?
  - Quels sont les fondements structuraux et thermodynamiques de la reconnaissance moléculaire (hôtes-récepteurs) ?
  - Quelles sont les propriétés des membranes hydrocarbonées minces (sélectivité, perméabilité, polarisation de concentration, structure interfaciale, thermodynamique de la diffusion membranaire) ?
  - Comment les phénomènes chimiques coopératifs (cristaux liquides, assemblages lipidiques organisés, réactions oscillantes, nucléation et transitions de phases) sont-ils reliés aux systèmes biologiques ?
  - Peut-on réaliser des modèles chimiques des principaux phénomènes biologiques (transport actif, photosynthèse, phosphorylation oxydative, translocation protonique, contraction musculaire, stockage de l'information, conduction nerveuse, systèmes auto-reproductibles).

## La composition du Comité Pimentel

### *Research Briefing Panel on Selected Opportunities in Chemistry*

George C. Pimentel (*Chairman*), University of California, Berkeley  
 Allen J. Bard, University of Texas  
 John H. Birely, Los Alamos National Laboratory  
 Michel Boudart, Stanford University  
 Ronald Breslow, Columbia University  
 Harry B. Gray, California Institute of Technology  
 Ralph Hirschmann, Merck Sharp & Dohme Research Laboratories  
 Alan Schriesheim, Exxon Research & Engineering Company  
 Howard E. Simmons, E. I. du Pont de Nemours & Company  
 Barry M. Trost, University of Wisconsin  
 George M. Whitesides, Harvard University

In cooperation with the NRC Committee to Survey the Chemical Sciences and the Board on Chemical Sciences and Technology

#### *Staff*

William Spindel, *Executive Secretary*, Board on Chemical Science and Technology (BCST)  
 Mary E. Bundy, *Administrative Associate*, BCST  
 Peggy J. Posey, *Staff Associate*, BCST  
 Robert M. Simon, *Rapporteur*  
 Allan R. Hoffman, *Executive Director*, Committee on Science, Engineering, and Public Policy

E. Toromanoff <sup>1</sup>

## Analyse conformationnelle dynamique du cours stérique des réactions à l'aide de la notation des angles de torsion 2<sup>e</sup> partie : Exemples d'application

Dans la première partie de cet article (*L'actualité chimique*, 1983, 4 (avril) p. 27), on a montré que la notation des angles de torsion à l'aide des trois signes algébriques usuels + — et 0 permet :

- une représentation graphique simple de tous les types de conformations des composés cycliques,
- une interprétation du cours stérique des réactions faisant intervenir des cycles à 5, 6 et 7 chaînons, à condition de prendre en compte les règles stéréoelectroniques habituelles et de faire quelques hypothèses raisonnables sur les niveaux relatifs des divers états de transition possibles.

Un type de conformation est défini de manière univoque par la séquence globale des signes des angles de torsion. Par convention, toutes les séquences de signes sont prises, toujours, dans le sens des aiguilles d'une montre.

Dans l'addition d'un réactif sur une double liaison d'un cycle la nouvelle liaison qui se forme doit avoir une orientation axiale ou quasi axiale sur la forme primaire résultante, ce qui détermine la séquence des deux signes des angles de torsion avant et après le carbone sur lequel la nouvelle liaison a été créée, étant entendu qu'on se déplace toujours dans le sens des aiguilles d'une montre. Cette séquence correspond à celle de l'orientation axiale ou quasi axiale du substituant du carbone, par rapport au plan moyen de la molécule, telle qu'elle ressort du tableau suivant :

**Orientation du substituant par rapport au plan moyen local, en fonction de la séquence des signes des angles de torsion, prise dans le sens des aiguilles d'une montre.**

Séquence des signes des angles de torsion.

Axial	Quasi axial		
+ —	+ 0, 0 —	au-dessus	} du plan moyen local
— +	— 0, 0 +	en dessous	

Dans la pratique on commence par écrire les séquences de signes des angles de torsion pour toutes les formes initiales réactives du cycle, c'est-à-dire les formes privilégiées et de plus faible énergie du cycle qui satisfont aux exigences stéréoelectroniques de la réaction considérée. A partir de chaque forme initiale réactive on déduit les formes finales primaires correspondantes en appliquant les règles habituelles de stéréochimie et en tenant compte du fait que la première liaison formée à partir d'une double liaison à l'orientation axiale ou quasi axiale. On évalue ensuite le niveau relatif des divers états de transition possibles en tirant parti du principe de moindre déplacement et en admettant que les contraintes des états de transition sont déjà présentes dans les formes initiales réactives et dans les formes finales primaires qui leur correspondent.

Dans l'article précédent (1), nous avons montré l'intérêt de l'utilisation de la notation des angles de torsion (2) pour l'analyse conformationnelle dynamique du cours stérique des réactions faisant intervenir des cycles à cinq, six et sept chaînons et nous avons donné des exemples d'interprétation de réactions régio- et stéréospécifiques.

Il faut insister sur le fait que l'interprétation ou la prévision de résultats cinétiques doit obligatoirement tenir compte des possibilités d'interconversions conformationnelles des composés cycliques mis en œuvre.

En effet, d'après les connaissances actuelles (3, 4) dans le cas le plus

fréquent des réactions intermoléculaires, les interconversions conformationnelles des cycles seraient très rapides par rapport à la vitesse de réaction du composé cyclique avec un réactif externe, au moins à température ordinaire, c'est notamment le cas pour la protonation et, à plus forte raison, pour l'alcoylation des énolates de cétones cycliques.

Ceci semblerait impliquer que seules les conformations les plus stables, ayant une durée de vie suffisante dans le milieu réactionnel, peuvent réagir avec un réactif externe, modérément vigoureux (5).

<sup>1</sup> Centre de Recherches Roussel Uclaf, 93230 Romainville.

## Réalité de l'agitation moléculaire et conformationnelle

Les molécules organiques cycliques sont, généralement, beaucoup plus mobiles qu'on ne pourrait le supposer au seul examen des modèles moléculaires qu'ils soient du type Dreiding ou du type Framework. Cette mobilité conformationnelle est déjà très apparente pour les cycles à nombre impair d'atomes (6, 7) mais, même avec les dérivés du cyclohexane et plus encore du cyclohexène, les interconversions conformationnelles sont rapides à température ordinaire.

Pour concrétiser ce dernier point, nous prendrons deux exemples en série polycyclique. Le premier concerne la formation, dans des conditions particulièrement douces (8) de l'oxyde 3 $\alpha$ , 9 $\alpha$  à partir du dérivé 3 $\alpha$ -hydroxylé 12- $\alpha$ -chloré ou bromé de l'acide  $\Delta^9(11)$  cholérique ou ester méthylique correspondant (figure 1a). Avec le cycle A, dans la forme chaise la plus stable, l'hydroxyle 3 $\alpha$  a l'orientation équatoriale et n'est pas en mesure de former une liaison avec l'extrémité de l'oléfine  $\Delta^9(11)$  par une réaction intramoléculaire de type SN'. En revanche, sur une forme flexible du cycle A, le bateau de la figure 1d, par exemple, l'hydroxyle 3 $\alpha$  possède l'orientation axiale qui permet la formation de la liaison 3 $\alpha$ , 9 $\alpha$  d'oxyde par déplacement allylique intramoléculaire de type SN'.

Il est à noter que par rapport à la réaction intramoléculaire la compétition de la réaction intermoléculaire de déplacement SN2 du brome allylique axial ou quasi axial 12- $\alpha$  par un nucléophile externe ou par l'anion de l'hydroxyle en 3 reste théoriquement possible mais ce dernier type de réaction doit être très fortement ralenti non seulement à cause de la gêne stérique à l'approche de l'anion, due à la présence du méthyle angulaire 18, mais aussi, et surtout, à cause de la forte énergie nécessaire pour permettre l'inversion de configuration du carbone allylique 12, accompagnant la réaction SN2 (9). Même si la durée de vie de la forme bateau du cycle A est faible par rapport à la vitesse de réaction SN', le positionnement convenable des liaisons créées ou rompues permet à la réaction intramoléculaire d'avoir lieu dans des conditions très douces (8). Il est possible aussi que cette

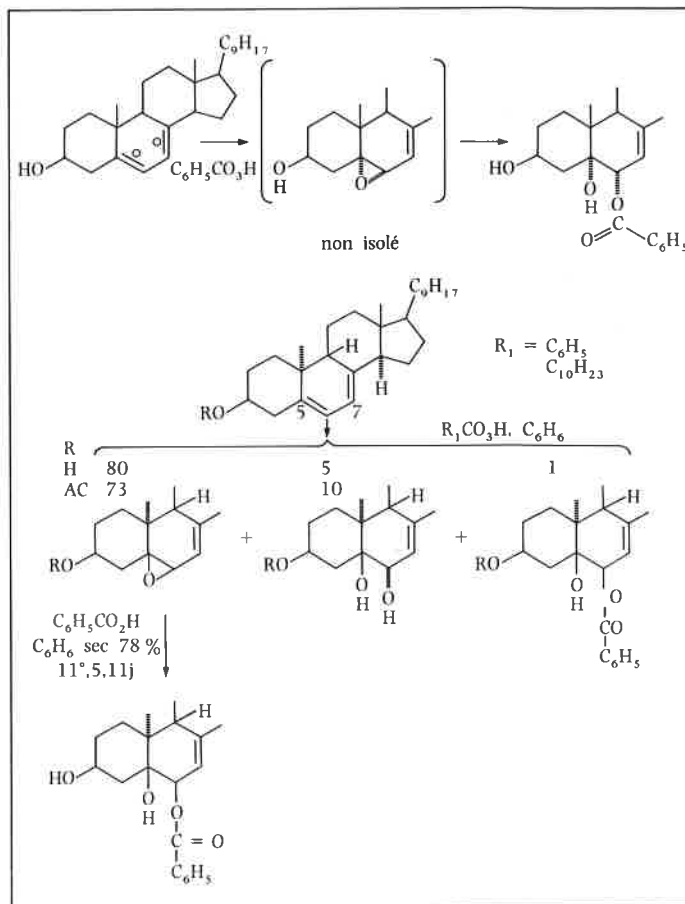


Figure 2.

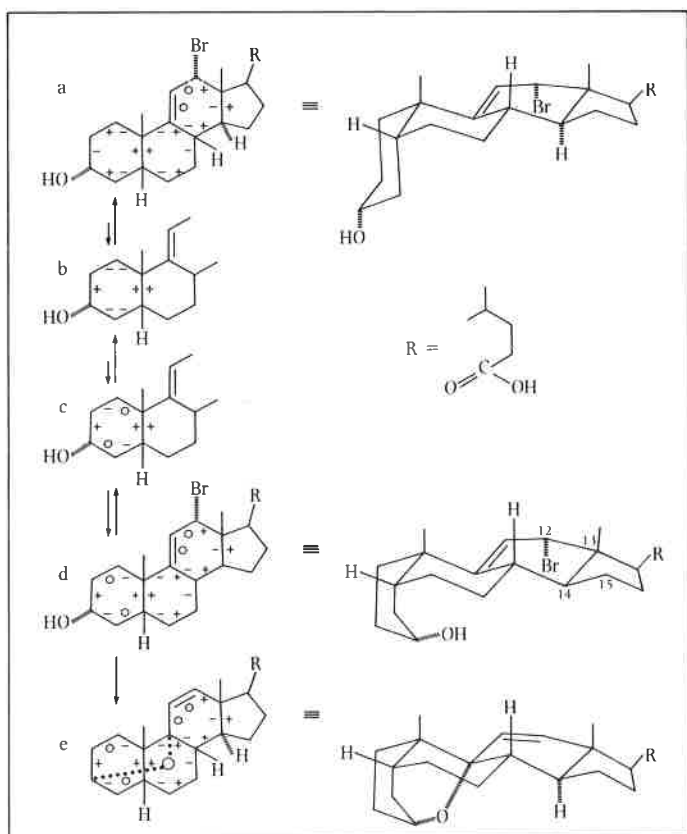


Figure 1.

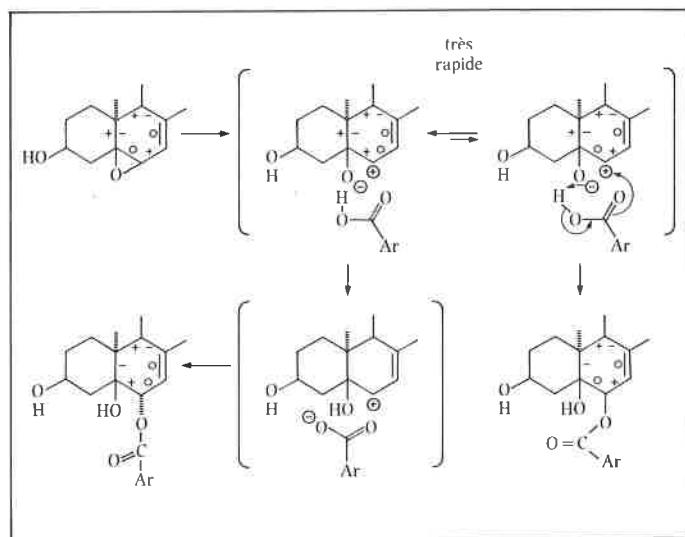


Figure 3.

conformation initiale réactive bateau puisse être stabilisée par des interactions électroniques au niveau d'un complexe qui préfigurerait le produit final primaire. Donc, dans cet exemple, l'interconversion conformationnelle, énergétiquement défavorable, de la forme chaise du cycle A à la forme bateau (forme initiale réactive) permet l'interception de cette dernière forme par une réaction intramoléculaire où toutes les orbitales concernées par la réaction allylique sont convenablement disposées.



Le second exemple traite de l'ouverture, avec rétention ou inversion de configuration au niveau du carbone allylique, du mono-époxyde du diène  $\Delta^{5,7}$  du lumistérol (10). Il est connu (11) que l'ouverture de tels époxydes de diènes peut donner naissance, suivant les conditions expérimentales, soit au dérivé d'ouverture *cis* de l'époxyde (cf. figure 2). Une interprétation conformationnelle de ce dernier résultat expérimental est donnée dans la figure 3. Ici encore on doit tenir compte des possibilités d'interconversions conformationnelles du cycle concerné. Ainsi on peut admettre que la forme 1,3-diplanaire du cycle B porteur de l'époxyde allylique en présence d'un acide organique (dans le cas présent l'acide correspondant au peracide utilisé pour l'époxydation régiosélective du diène), conduit transitoirement à un cation allylique stabilisé dans une forme 1,2-diplanaire en équilibre rapide avec la forme 1,3-diplanaire de départ. Si on se trouve dans des conditions de solvant, de concentration et de température où l'on favorise les paires d'ions on

devrait obtenir l'ouverture *cis* de l'époxyde correspondant à l'interception du cation allylique de la forme 1,3-diplanaire par la paire d'ions, convenablement positionnée par liaison hydrogène, comme dans une réaction intra-moléculaire : la fixation de l'anion benzoylé se ferait donc en position quasi axiale 6  $\beta$ . Si, au contraire, on se trouve dans des conditions de solvant, concentration et température qui favorisent la dissociation des paires d'ions (utilisation d'eau ou d'un solvant dipolaire aprotique par exemple), on obtient le produit d'interception du cation par un nucléophile en position quasi axiale 6  $\alpha$ , correspondant à la forme 1,2-diplanaire la plus stable, de plus longue durée de vie, et à l'ouverture *trans* de l'époxyde. On doit admettre qu'il y a encore un équilibre rapide entre les formes 1,2 et 1,3-diplanaires du cation allylique mais l'interception de la forme 1,3-diplanaire par un anion externe n'est plus assez rapide par rapport à la vitesse d'interconversion conformationnelle car il s'agit d'une réaction intermoléculaire.

## Interprétation de l'alcoylation d'énolates de cyclopentanones

L'analyse d'exemples de la littérature concernant l'alcoylation cinétique des énolates de cyclopentanones substituées montre encore la nécessité de tenir compte des interconversions conformationnelles pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

La conformation de l'énolate de cyclopentanone est celle d'une enveloppe de cyclopentène. On doit donc faire intervenir, lorsque c'est possible, les deux formes enveloppes en équilibre de l'énolate. Ainsi pour l'alcoylation très stéréosélective de la figure 4, autorisant un accès simple à la jonction CD *trans* des stéroïdes (12, 13) on doit envisager les deux conformères énolates A et B en enveloppe; le raisonnement à mettre en œuvre est le suivant. Dans le conformère énolate de cyclopentanone de type A, le substituant

aryle en 3 et le méthyle en 2 interfèrent stériquement à cause de l'effet de tension allylique (14) et, par suite, le substituant volumineux en 3 aura tendance à adopter une orientation axiale (séquence des signes dans le sens des aiguilles d'une montre + —) correspondant, vraisemblablement, à la forme la plus stable de l'énolate dans l'état fondamental mais on ne peut pas négliger, pour autant, l'autre conformère énolate B avec le reste aryle en 3 dans l'orientation équatoriale (séquence — +). A partir de chaque forme énolate, l'alcoylation par l'ester bromacétique sur la position 2 peut avoir lieu, d'un côté ou de l'autre, par rapport au plan de l'enveloppe mais les effets stériques déstabilisent, habituellement, une des deux possibilités d'alcoylation par rapport à l'autre. Ainsi, l'alcoylation de l'énolate A, du côté du reste aryle (voie *a'*) paraît exclue en raison des interactions éclipsées ou gauches au cours de l'approche du réactif d'alcoylation et jusqu'à la formation de la liaison. En revanche, l'alcoylation du côté opposé au reste aryle (voie *a*) conduit à une forme finale primaire en demi-chaîne de faible énergie, sans gêne stérique et sans déformation notable de la forme initiale réactive, probablement à travers un état de transition de faible énergie.

A partir de l'autre conformère énolate B de la figure 4, on a encore deux possibilités. L'alcoylation du côté du substituant en 3 (voie *b*) paraît défavorisée stériquement en raison d'interactions gauches entre le substituant en 3 et l'agent d'alcoylation au cours de l'approche du réactif et jusqu'au moment de la formation de la liaison. Au contraire, la voie *b'* conduit, sans gêne stérique notable, à une forme finale en demi-chaîne de faible énergie sur laquelle l'alcoyle en 2 a été introduit en *trans* par rapport au substituant aryle en 3.

Dans cet exemple, les états de transition de moindre énergie correspondent aux voies *a* et *b'* qui conduisent toutes les deux au dérivé d'alcoylation *trans* par rapport à l'aryle ce qui explique le haut degré de stéréosélectivité. Dans le cas général de l'alcoylation d'énolates de 2-méthylcyclopentanones substituées en 3, on devra tenir compte de la taille du substituant en 3, indépendamment des conditions expérimentales dont l'importance n'est plus à démontrer, notamment la nature du solvant, de la base et du cation associé, et la température de la réaction. A cet égard, il est significatif que le réarrangement thermique de l'éther vinylallylique (figure 5) correspondant à l'exemple précédent place très

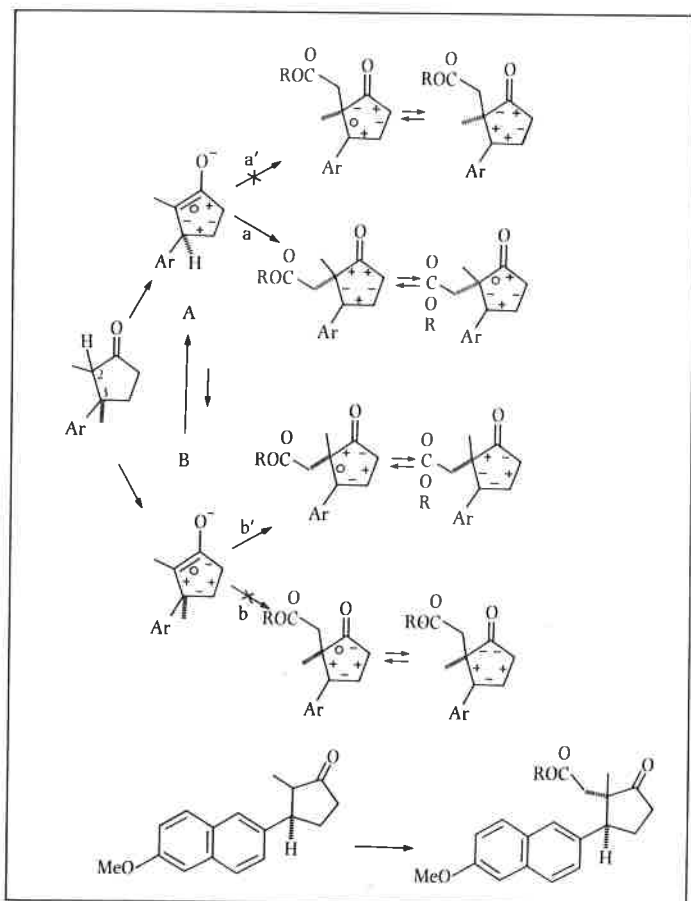


Figure 4.

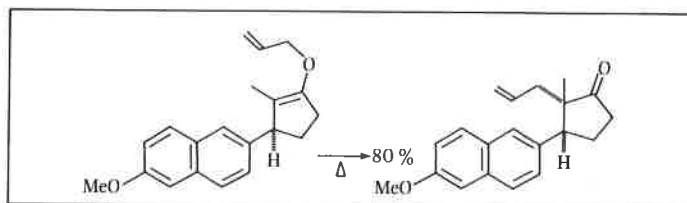


Figure 5.

stéréosélectivement, avec 80 % de rendement, le reste allyle en 2 *trans* par rapport au groupe aryle en 3 (15).

Lorsque le substituant en 3 est peu volumineux et si l'alcoyle introduit en 2 est peu volumineux aussi, on ne peut plus négliger la contribution de la voie *b* et il est clair que la réaction d'alcoylation sera moins stéréosélective que dans les exemples précédents, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux de la littérature (16), indiqués sur la figure 6. Comme on l'a déjà mentionné, l'interprétation des résultats expérimentaux doit tenir compte de la taille des réactifs ne serait-ce que pour évaluer les interactions stériques dans les produits finals primaires. Ainsi, d'après Stork et coll. (7), l'addition conjuguée, apparemment cinétique, d'ion cyanure sur l'acétylecyclopentène substitué en 2 par un méthyle et en 3 par un isopropényle conduit à la fixation majoritaire à 80 % du reste cyané en *cis* par rapport à l'isopropényle en 3, alors que l'addition conjuguée du magnésien vinylique sur le même acétylecyclopentène disubstitué place, avec 77 % de rendement, le vinyle en *trans* du reste isopropényle en 3. L'interprétation de ce dernier résultat est semblable à celle qui a été donnée pour les exemples précédents (figure 7) : aux deux conformères réactifs initiaux A et B en équilibre correspondent quatre formes primaires finales et les états de transition de plus faible énergie sont ceux où la formation de la nouvelle liaison évite l'interaction gauche entre le vinyle et le substituant isopropényle, c'est-à-dire les voies *a* et *b'* conduisant au vinyle *trans* à l'isopropényle. Le raisonnement à mettre en œuvre dépend de l'importance relative des effets gauches. Ainsi, pour l'addition conjuguée de l'ion cyanure, on peut exclure

les voies *a'* et *b'* en raison des interactions stériques éclipsées ou quasi éclipsées au moment de l'approche ou de la formation de la liaison et on doit évaluer les niveaux relatifs des états de transition des voies *a* et *b*. Si on admet que les formes réactives initiales A et B ont des niveaux d'énergie comparables, l'état de transition de plus faible énergie correspondrait, avec nos hypothèses, à la voie conduisant à la forme finale primaire de plus faible énergie, or dans la voie *b*, il y a une interaction gauche entre le nitrile et l'isopropényle, tandis que dans la voie *a* il y a une interaction gauche entre le méthyle et l'isopropényle. De ce point de vue, la voie *b* devrait être prédominante. Il n'est pas exclu cependant qu'en dehors de facteurs purement stériques on ait aussi une influence du caractère électronique du groupe nitrile et peut-être une intervention de facteurs plus subtils.

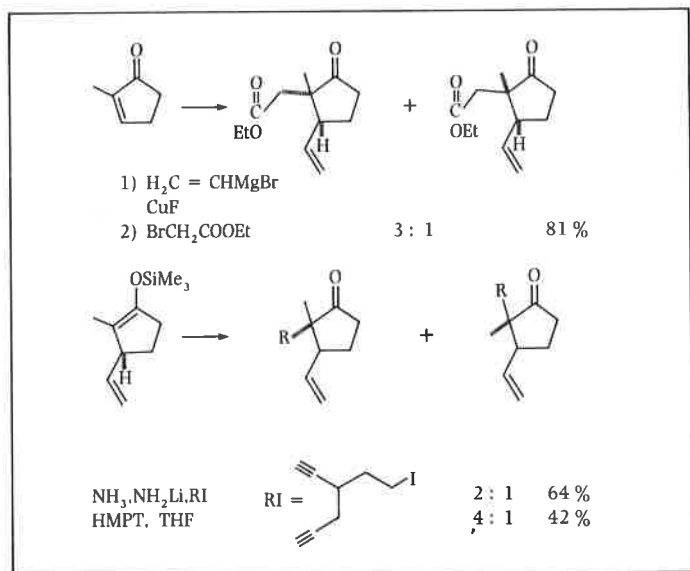


Figure 6.

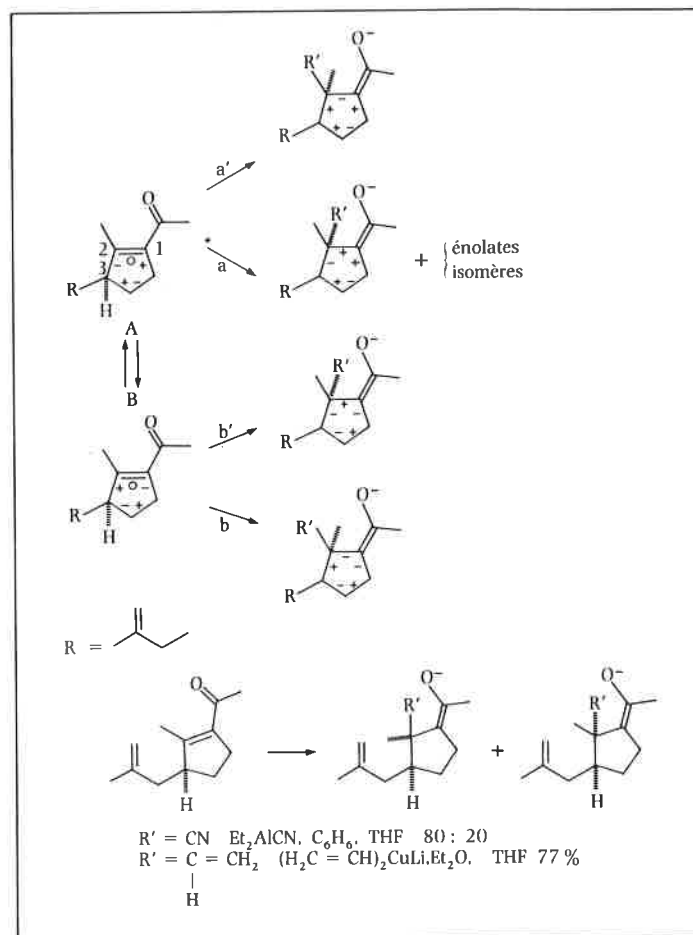


Figure 7.

## Cours stérique de la protonation et de la méthylation cinétiques d'énolates de cyclopentanones et de cyclohexanones

Il est toujours instructif de comparer les résultats expérimentaux dans des séries homologues car on peut, ainsi, mettre en lumière des facteurs particuliers. Ainsi, la protonation et la méthylation cinétiques des énolates de cyclopentanones et de cyclohexanones ont fait l'objet d'études comparatives de la part de J. Seyden-Penné et coll. (18). La méthylation cinétique des énolates de cyclopentanones et de cyclohexanones substitués en 3 par un reste assez volumineux conduit toujours majoritairement au dérivé 2,3-*trans* disubstitué (figures 8,9). La protonation cinétique, réalisée à basse température, des énolates de méthyl-2-cyclopentanones et de méthyl-2-cyclohexanones substitués en 3 par un reste assez volumineux fournit majoritairement le dérivé *cis* 2,3 disubstitué en série cyclohexanone (figure 10) et le dérivé *trans* 2,3 disubstitué en série cyclopentanone (figure 11). L'interprétation des résultats

expérimentaux, proposée dans les figures 8 à 11, tient compte des interactions stériques (interactions gauches, éclipsées lors de l'approche du réactif et au moment de la formation de la liaison), et des interconversions conformationnelles relativement lentes à basse température en série cyclohexanone mais très rapides en série cyclopentanone même à  $-78^\circ$  (6).

Il a été observé (19) que la cycloaddition de la N,N-diéthylpropylamine sur la 4-méthylcyclopent-2-énone est très stéréosélective, l'addition ayant lieu du côté opposé au méthyle en 4. Ce résultat s'interprète en fonction des deux formes enveloppes A et B représentées sur la figure 12. La *syn*-addition est stéréospécifique sur chaque forme. Sur la forme A, avec le méthyle en 4 équatorial, l'addition doit se faire du côté du méthyle (séquence des signes au

niveau de la double liaison + 0 —) mais l'approche du réactif à l'extrémité de la cétone conjuguée et la formation de la liaison sont très ralenties par l'interaction gauche avec le méthyle. Sur la forme B avec le méthyle en 4 axial, l'approche du réactif et la formation de la liaison se font sans gêne stérique du côté opposé au méthyle en 4 (séquence des signes au niveau de la double liaison — 0 +) ce qui justifie le résultat expérimental.

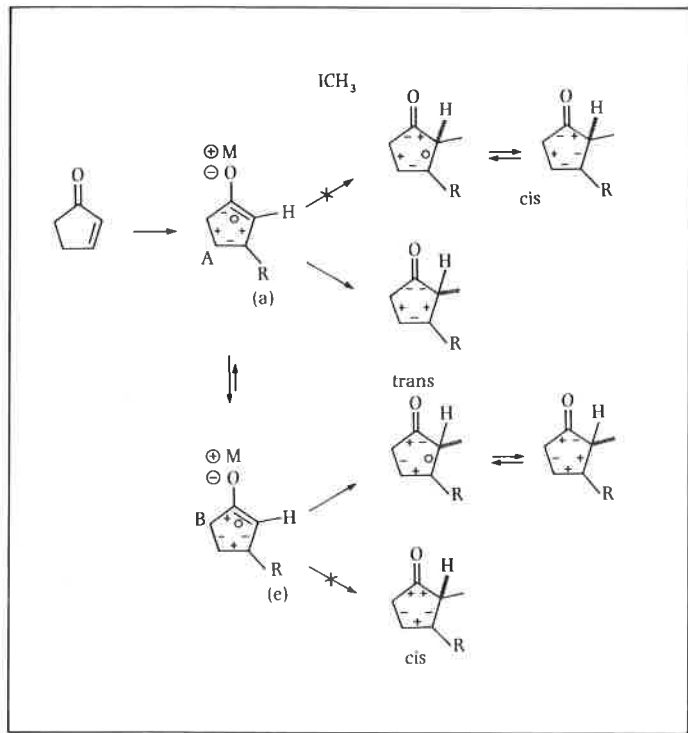


Figure 8.

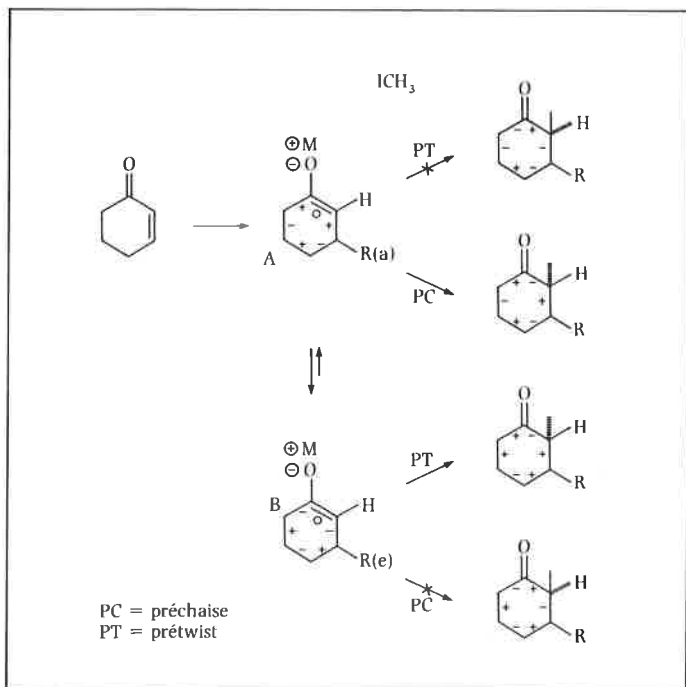


Figure 9.

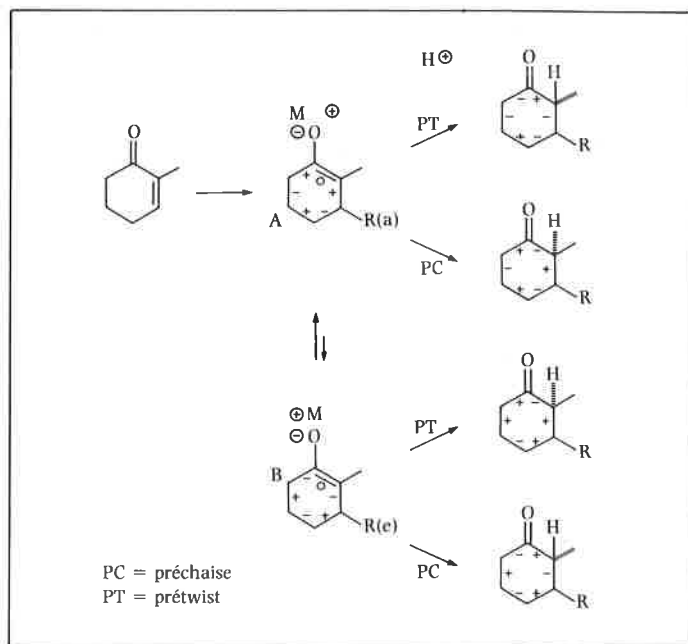


Figure 10.

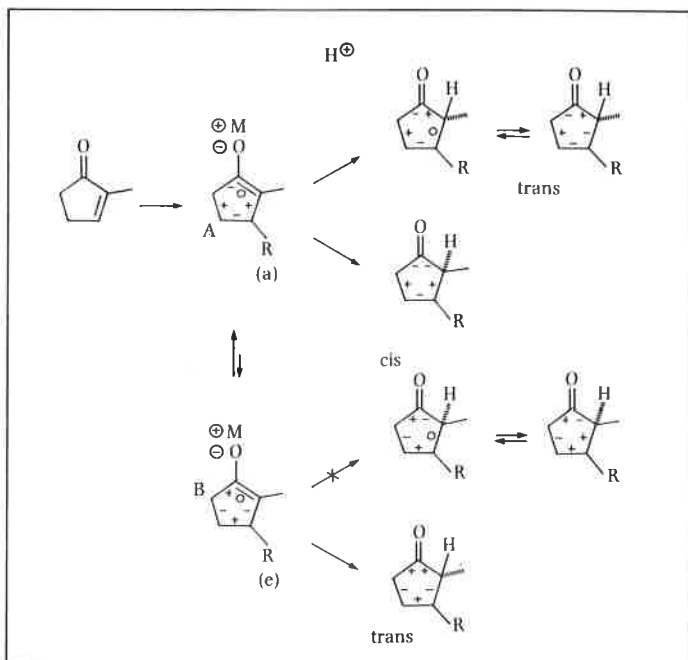


Figure 11.

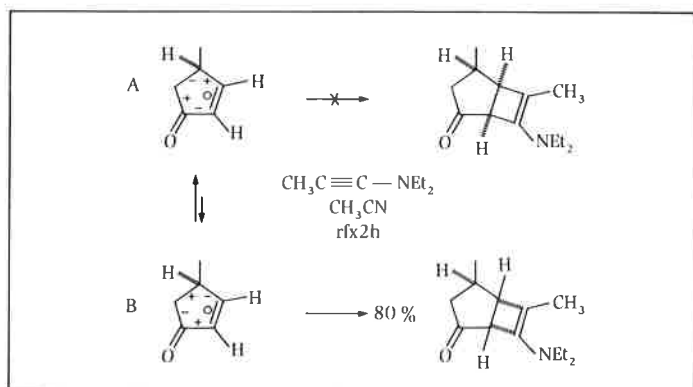


Figure 12.

## Addition de réactifs sur les complexes cycliques à 5, 6 et 7 chaînons

Lorsqu'un composé acyclique possède deux groupes fonctionnels situés en  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  l'un de l'autre, il peut se former au contact d'un réactif métallique ou métalloïdique un complexe cyclique suffisamment stable dans le milieu pour qu'on puisse lui appliquer nos hypothèses et nos principes habituels de raisonnement en vue de déterminer le cours stérique des réactions faisant intervenir de tels complexes. Ce type de complexes se forme en particulier dans le cas des  $\alpha$  et  $\beta$  N-méthylamino et N,N-diméthylamino-cétones et dans le cas des  $\alpha$  et  $\beta$ -hydroxy et alcoxyaldéhydes et cétones au contact de divers réactifs organométalliques. Il est alors possible de prévoir ou d'interpréter le cours stérique de l'addition de tels réactifs sur le carbonyle ainsi engagé dans une structure cyclique.

Le raisonnement habituel consiste à partir des conformations réactives initiales de plus faible énergie, en général au nombre de deux, à déterminer les formes primaires finales correspondantes (habituellement au nombre de quatre, parfois six) puis à évaluer les niveaux d'énergie respectifs des états de transition correspondants, ce qui permet de prévoir ou d'interpréter une éventuelle stéréosélectivité de l'addition. La détermination des formes primaires finales à partir des formes initiales réactives met en jeu la

règle d'exclusion suivante : lors de l'addition d'un réactif anionique sur un carbonyle, le recouvrement maximal des orbitales au cours de la réaction tend à introduire l'anion dans une direction antipériplanaire à celle du doublet libre qui se développe à l'oxygène du carbonyle (20-22). Cette règle stéréoélectronique sera appliquée systématiquement dans l'interprétation de l'addition de réactifs sur les carbonyles d'aldéhydes et de cétones engagés dans des complexes métalliques cycliques. On peut raisonnablement admettre l'existence des complexes cycliques correspondant aux formes réactives initiales même si leur géométrie précise reste spéculative et varie suivant la nature de l'atome métallique (ou métalloïdique) et du solvant; en revanche, l'existence des complexes cycliques correspondant aux produits primaires finals de l'addition est plus aléatoire (23). Nous admettons, néanmoins que de tels complexes cycliques subsistent très transitoirement avant de redonner naissance aux formes acycliques ce qui facilite l'interprétation ou la prévision. Une comparaison de la stabilité relative des formes acycliques qui proviennent directement de l'ouverture des formes finales primaires peut permettre aussi d'évaluer les niveaux relatifs d'énergie des diverses formes primaires cycliques ou supposées telles.

### Complexes à 5 chaînons

Il est connu que la réduction de l'éphédronne par l'aluminohydruure de lithium en éther (24) ou par l'isopropylate d'aluminium (25) est très stéréosélective, la stéréosélectivité étant supérieure à 95 %. Diverses interprétations de ces résultats ont déjà été avancées faisant intervenir un complexe cyclique (24-26) mais l'aspect conformationnel de l'addition a été négligé aussi nous proposons l'interprétation conformationnelle suivante (figure 13). Compte tenu des hypothèses formulées antérieurement, le complexe métallique à cinq chaînons qui se forme lors de l'addition du réactif d'hydruration à la cétone N-méthylaminée peut adopter l'une ou l'autre des deux demi-chaînes en équilibre A ou B. Sur la forme A,

le méthyle sur le carbone adjacent à la cétone est dans l'orientation axiale (séquence des signes — +, sens des aiguilles d'une montre). Sur la forme B, le méthyle est dans l'orientation équatoriale, c'est-à-dire que l'hydrogène du carbone porteur du méthyle a l'orientation axiale (séquence des signes + —). L'addition du réactif sur le carbonyle de chaque conformère peut avoir lieu d'un côté ou de l'autre de l'espace par rapport au plan moyen de la demi-chaîne mais l'addition peut être ralentie ou empêchée par divers facteurs stériques, polaires ou électroniques ce qui permet d'éliminer certaines possibilités. A partir de A, les voies *a* et *a'* conduisent à des formes finales primaires transitoires en demi-chaîne, d'énergies inégales et, de même, à partir de B, les voies *b* et *b'* conduisent à deux formes finales primaires en demi-chaîne d'énergies inégales : les produits finals primaires dans les voies *a* et *b* sont de moindre énergie que ceux des voies *a'* et *b'* où les interactions de torsion sont plus importantes. Pour le conformère A, l'addition d'hydrure du côté opposé au méthyle (voie *a*) conduit, sans gêne stérique au moment de l'approche et de la formation de la liaison, à une demi-chaîne de faible énergie, avec une très faible déformation de la forme réactive initiale, vraisemblablement à travers un état de transition de faible énergie. Cette forme demi-chaîne conduit directement à une forme alternée de faible énergie de l'éphédrine. Dans la voie *a'* l'approche du réactif est gênée par les interactions stériques avec le méthyle axial et, dans la forme finale primaire, les interactions de torsion sont beaucoup plus fortes que dans la voie *a* de sorte que l'on peut pratiquement négliger la contribution de la voie *a'*. A partir du conformère B, l'addition selon la voie *b* du réactif du côté du méthyle est gênée par l'interaction gauche avec le méthyle lors de l'approche et de la formation de la liaison : la voie *b* doit être très ralentie par rapport à la voie *a* même si le produit primaire final est une forme alternée de la  $\psi$ -éphédrine de faible énergie. Enfin la voie *b'* conduit sans gêne stérique à une forme demi-chaîne où se manifestent des interactions de torsion entre le phényle et le méthyle. En résumé la voie *a* peut être négligée, les voies *b* et *b'* ont des états de transition d'assez haute énergie par rapport à celui de la voie *a*.

La contribution de la voie *b'* va dans le même sens que celle de la voie *a*. La stéréosélectivité en faveur de la voie *a*, constatée expérimentalement, tient probablement aussi à la stabilité du complexe métallique.

On peut interpréter d'une manière analogue la stéréosélectivité très modérée de l'addition du phényllithium en éther sur l'aldéhyde lactique (27) de la figure 14. Là encore, on doit envisager deux formes demi-chaînes en équilibre A et B du complexe lithien et, sur chaque forme, l'addition sur le carbonyle d'aldéhyde est

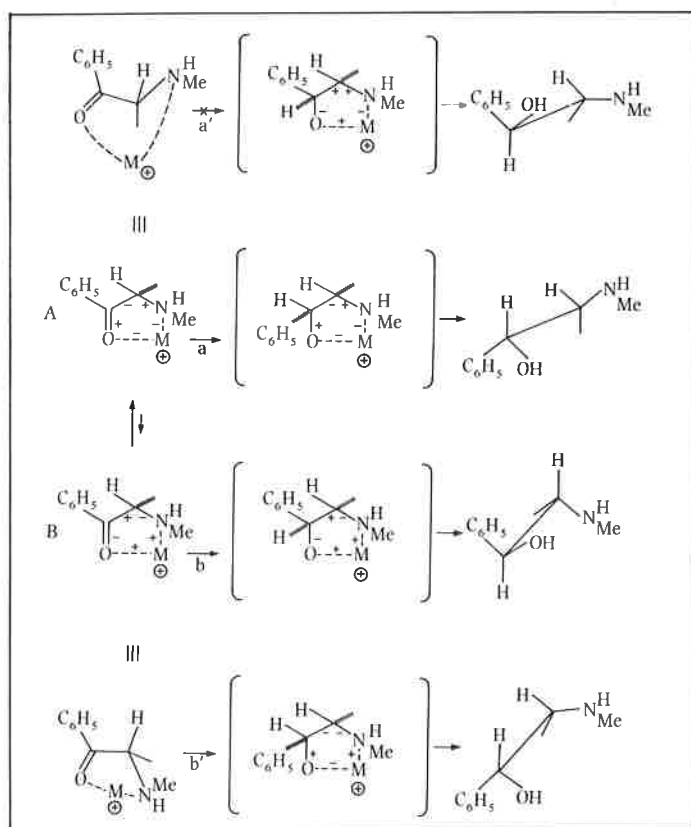


Figure 13.



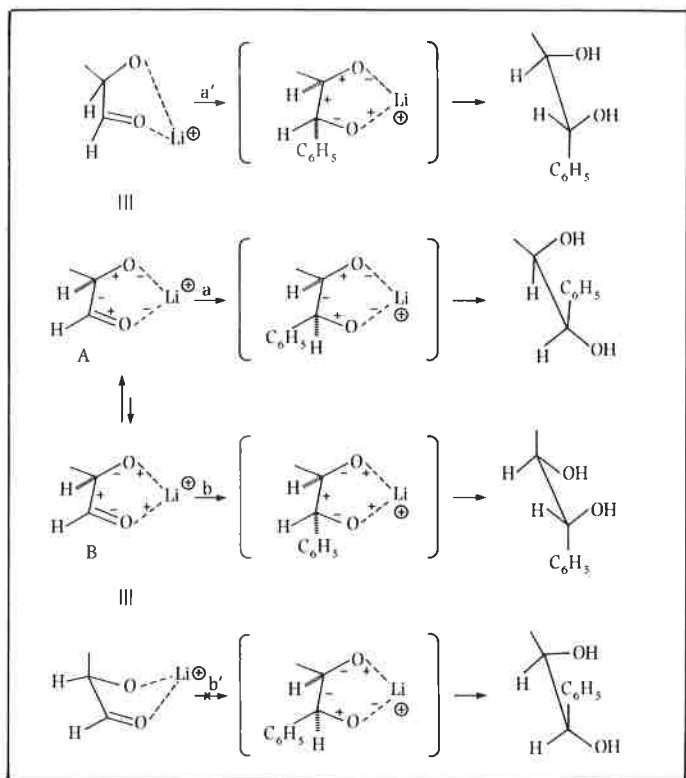


Figure 14.

stéréosélective en raison d'interactions stériques au moment de l'approche ou de la formation de la liaison. A partir du conformère A sur lequel le méthyle du carbone en  $\alpha$  du carbonyle est équatorial (voie *a*, séquence des signes — +), l'addition du réactif du côté du méthyle est ralentie par l'interaction gauche avec le méthyle lors de l'approche et de la formation de la liaison. Dans la voie *a'*, il n'y a pas de gêne à l'approche stérique. A partir du conformère B, la voie *b* conduit sans gêne stérique à l'approche du réactif ou au moment de la formation de la liaison à une forme alternée de faible énergie, vraisemblablement à travers un état de transition de faible énergie; au contraire, dans la voie *b'* l'approche du réactif est gênée par le méthyle axial et le produit primaire final est d'énergie assez élevée : on peut donc négliger la contribution de cette voie. On voit donc que le produit correspondant aux voies *b* et *a'* doit être prédominant ce qui est en accord avec le résultat expérimental (73 % de cet isomère pour 27 % de l'autre). On peut se poser la question de savoir pourquoi la stéréosélectivité est moindre que dans la réduction de l'éphédron. Ces raisons peuvent tenir aux stabilités relatives des complexes cycliques en équilibre, avec les formes ouvertes; ces équilibres dépendent, à la fois, du substrat, du réactif (nature du métal) et du solvant. La nature du métal intervient certainement car la formation en cycle nécessite un angle de valence O-M-O convenable; d'autre part, des liaisons métalliques du type de celles envisagées dans ces complexes sont de l'ordre de 2 Å, ce qui déforme le cycle par rapport au cas du cyclopentane. Notons que, dans le cas de l'éphédron (figure 13), le conformère prédominant doit être A avec le méthyle dans l'orientation axiale à cause de l'effet de tension allylique qui résulterait de l'interaction du phényle avec le méthyle dans l'orientation équatoriale. En revanche, dans l'exemple de la figure 14 le conformère A avec le méthyle équatorial doit être le plus stable même et surtout à basse température. Toutefois, les niveaux relatifs des états de transition correspondant aux réactions d'addition envisagées ne dépendent pas que de la stabilité des formes réactives initiales, la taille du réactif intervient aussi parmi d'autres facteurs. Il est probable, de ce dernier point de vue, que la stéréosélectivité de l'addition sur l' $\alpha$ -hydroxypropionaldéhyde d'un petit anion tel que celui de l'acétylure de lithium serait différente de celle du phényl-lithium et devrait mieux refléter, du moins à basse température, la proportion des conformères réactifs initiaux dans l'état fondamental.

Les interprétations des deux exemples précédents permettent de donner une base rationnelle à la règle de Cram et Kopecky (26), concernant l'addition de réactifs sur les chélates métalliques d' $\alpha$ -alcoxy cétones, et d'étendre cette règle aux complexes à 6 et 7 chaînons.

A cet égard, les résultats expérimentaux de Still et coll. (28, 29) concernant l'addition d'organométalliques sur les  $\alpha$  et  $\beta$ -alcoxyaldéhydes sont très instructifs. Ils mettent en relief l'importance des conditions expérimentales et leur influence considérable sur la stéréosélectivité de l'addition des réactifs sur les  $\alpha$ -alcoxy cétones. Le solvant et la nature du réactif jouent un rôle très important en ce qui concerne le degré de stéréosélectivité; la nature du métal qui donne la meilleure stéréosélectivité paraît liée à la taille du cycle. Ceci peut se comprendre dans l'optique de la stabilité du complexe et des exigences géométriques de la formation de tels complexes métalliques. La complexation par le cation métallique limite le nombre de conformations réactives et autorise la stéréosélectivité. En particulier, si la forme cyclique est en équilibre avec la forme acyclique, la stéréosélectivité doit diminuer. Avec les  $\alpha$ -alcoxy cétones la stéréosélectivité d'addition paraît être la meilleure avec les organomagnésiens dans le tétrahydrofurane à  $-78^\circ$  (figure 15). L'interprétation de ces résultats est analogue à celle qui a été donnée antérieurement et l'analyse des diverses voies de la figure 15 montre que la voie *a* doit être largement prépondérante. Ici, encore, le conformère demi-chaîne A de l'état fondamental doit avoir le reste R dans l'orientation axiale. On peut noter que la nature du reste  $R_1$  de l'alcoyle intervient dans le degré de stéréosélectivité ce qui pourrait signifier que l'arrangement gauche du fragment  $R_1O-CH-R$  du conformère A est favorisé : la stabilité de ce conformère dans le solvant utilisé en serait renforcée.

L'existence d'un équilibre entre forme cyclique et forme acyclique, déplacé dans un sens ou dans l'autre suivant la nature du cation et des conditions expérimentales de la réaction, pourrait permettre d'expliquer la formation modérément stéréosélective du dérivé érythro (érythro : thréo = 2-3,5 : 1) lors de l'addition d'énolates lithiens de cétones substitués sur des  $\alpha$ -alcoxyaldéhydes dérivés de l'aldéhyde lactique (30). Ce résultat a été attribué à la présence

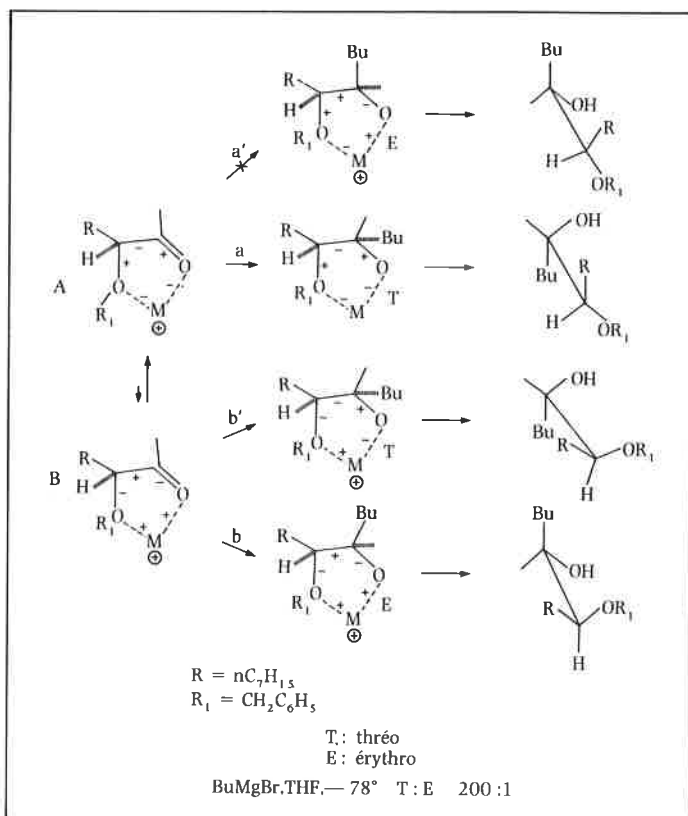


Figure 15.

majoritaire de la forme ouverte dans les conditions de la réaction; toutefois, dans l'interprétation des auteurs le reste alcoyle est considéré comme plus volumineux qu'un méthyle ce qui paraît surprenant. Nous proposons une autre interprétation de ces résultats expérimentaux, pour autant qu'ils soient cinétiques, en utilisant un raisonnement général (31, 32) tout à fait semblable à celui de la série cyclique. On peut admettre l'existence de trois formes réactives initiales A, B et C en équilibre (figure 16) dans lesquelles, selon Karabatsos (33), l'axe de la liaison du carbonyle est à peu près éclipsé avec chacune des liaisons du carbone chiral adjacent respectivement la liaison du méthyle (forme A, probablement la plus stable dans l'état fondamental), la liaison de l'hydrogène (forme B) et la liaison de l'alcoyle (forme C, probablement la moins stable dans l'état fondamental). Chacune de ces formes réactives initiales peut, en principe, donner naissance à l'isomère thréo (T) et à l'isomère érythro (E). A partir de la forme A, l'addition de réactif du côté de l'alcoyle (voie a), si on exclut une attraction du cation métallique par l'oxygène de l'alcoyle, est moins favorisée que du côté de l'hydrogène (voie b). L'addition du réactif sur cette forme A doit être relativement lente par rapport aux voies d et e des formes B et C en raison de l'interaction gauche avec le méthyle à l'approche du réactif et au moment de la formation de la liaison et d'autant plus que l'approche du réactif avant la formation du carbone tétraédrique pourrait avoir lieu dans une direction à peu près parallèle à l'axe de la liaison C-OR, ou C-H du carbone chiral comme on l'a indiqué sur la figure 16 (34). Pour la forme B, la voie c est exclue et l'addition selon la voie d doit être très stéréosélective en faveur du dérivé érythro; la forme B est de faible énergie et elle conduit à une forme finale primaire érythro, selon la voie d, de plus faible énergie que celle de la voie b, probablement à travers un état de transition de faible énergie. L'addition du réactif sur la forme C doit être très stéréosélective en faveur du dérivé thréo mais, comme on l'a dit, le conformère est probablement de plus haute énergie que les formes A et B, ne serait-ce qu'en raison des interactions de dipôles entre l'alcoyle et le carbonyle. De ce fait, on peut supposer que l'état de transition de la voie e serait de plus haute énergie que celui de la voie d. Au total, les voies b et d doivent fournir le produit principal érythro tandis que les voies a et b doivent conduire à l'isomère thréo. Cette analyse qualitative montre bien que le choix des conditions expérimentales peut être déterminant quant à la direction de l'addition : la nature du solvant, la température soit en agissant sur l'orientation relative

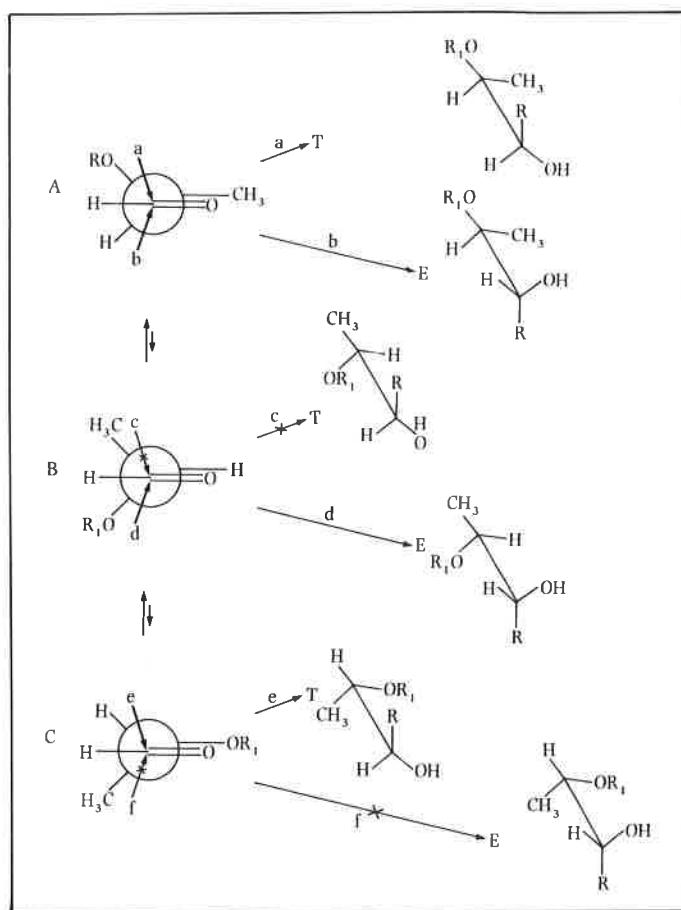


Figure 16.

des fonctions polaires soit en modifiant l'équilibre conformationnel des formes A, B et C, soit en diminuant ou en augmentant les effets d'attraction ou de répulsion de l'alcoyle avec le cation métallique peuvent agir sur la stéréosélectivité de la réaction.

## Complexes à 6 chaînons

La stéréosélectivité d'addition de réactif sur les complexes métalliques à 6 chaînons, en particulier de  $\beta$ -alcoxyaldéhydes substitués (29) peut être interprétée de la manière habituelle (figure 17). Il y a deux formes réactives initiales chaises en équilibre A et B, l'une A avec le méthyle équatorial (séquence des signes  $- +$ ) et l'autre B avec le méthyle axial (séquence  $+ -$ ). L'addition sur chacun de ces conformères peut avoir lieu, soit à travers un état de transition préchaise (PC) a, à partir de A et b à partir de B, soit à travers deux états de transition pré-twist  $a_1$  et  $a_2$  à partir de A,  $b_1$  et  $b_2$  à partir de B, pour conduire à l'isomère thréo (T) ou érythro (E). Si on admet que l'addition d'un anion sur le carbonyle doit se faire préférentiellement dans une orientation antipériplanaire à un doublet libre de l'oxygène du carbonyle, on peut négliger les voies  $a_2$  et  $b_2$  qui ne satisfont pas à cette exigence stéréoelectronique (20) et, pour cette raison, nous considérons uniquement les voies a,  $a_1$ , b et  $b_1$ . Ceci est d'ailleurs d'autant moins gênant qu'une analyse plus complète prenant en compte les formes  $a_2$  et  $b_2$  ne modifie pas l'interprétation simplifiée proposée dans ce qui suit. Dans cette série de complexes à six chaînons la meilleure stéréosélectivité est obtenue avec les dialcoylcuprates de lithium (29). Il est clair à l'analyse de la figure 17 que le dérivé thréo devrait prédominer si le complexe métallique est suffisamment stable. Si on écarte la voie  $b_1$  où l'approche du réactif se heurte à l'interaction 1,2 du méthyle axial et à de fortes interactions de torsion dans le produit final primaire, il reste les voies b, a,  $a_1$  (on néglige  $a_2$  et  $b_2$ ). Dans la voie b on passe, sans gêne stérique, à l'approche du réactif et à la formation de la liaison, à une forme finale primaire chaise, de faible énergie par rapport à

celle de la voie a : pour la voie b, il n'y a qu'une seule interaction gauche entre le méthyle et le fragment carboné de l'alcoyle tandis qu'il y a deux interactions gauches dans la forme finale primaire chaise de la voie a.

Dans la voie a la réaction doit être fortement ralentie par rapport à celle de la voie b à cause de l'effet gauche du méthyle au moment de l'approche du réactif et de la formation de la liaison. Enfin dans la voie  $a_1$ , il n'y a pas de gêne stérique à l'approche mais des interactions de torsion se manifestent dans la forme finale twist, qui conduit directement à une forme quasi éclipsée thréo qui pourrait aussi contribuer à la sélectivité.

Il nous a paru intéressant d'analyser de la même manière l'addition du diméthylcuprate de lithium dans l'éther à  $-78^\circ$  sur les aldéhydes  $\alpha$ ,  $\beta$ -diméthylés  $\gamma$ -alcoylés, isomères *cis* et *trans* (29).

### Isomère *cis* (figure 18)

Sur la chaise A, le méthyle en  $\alpha$  de l'aldéhyde est équatorial (hydrogène axial, séquence  $- +$ ) et le méthyle en  $\beta$  est axial (séquence  $+ -$ ). L'addition de l'anion méthylique, selon la voie préchaise est empêchée à cause de l'interaction 1,3 entre l'anion provenant du réactif et le méthyle axial. La voie pré-twist conduit, sans gêne stérique à l'approche du réactif, à une forme finale primaire avec des interactions de torsion, mais elle pourrait contribuer au résultat final.

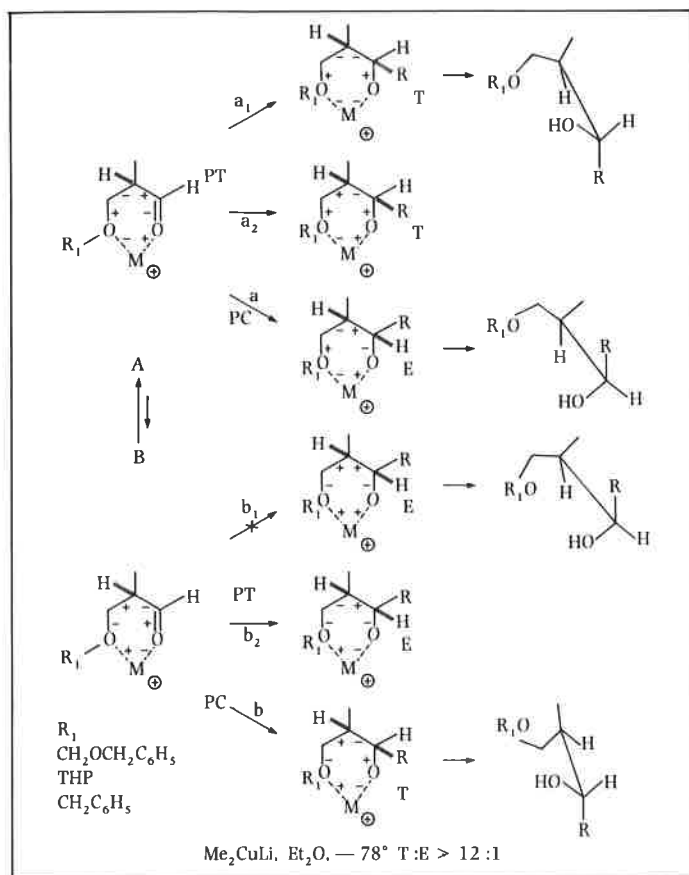


Figure 17.

A partir de la chaise B où le méthyle en  $\alpha$  de l'aldéhyde est axial (séquence + —) et le méthyle en  $\beta$  est équatorial (hydrogène axial, séquence — +), la voie préchaire conduit à une forme chaise de faible énergie tandis que la voie pré-twist peut être négligée en raison de l'interaction 1,2 entre le méthyle axial et l'anion de l'organométallique.

Donc, les voies qui contribuent à la formation des produits primaires finals sont, par ordre d'importance, *b* et *a'* qui conduisent tous les deux au même isomère B' : il doit en résulter une stéréosélectivité élevée, en accord avec le résultat expérimental ( $B' : A' > 20 : 1$ ).

#### Isomère *trans* (figure 19)

La chaise A où les deux méthyles sont équatoriaux est en équilibre avec la chaise B où les deux méthyles sont axiaux. Dans la voie pré-twist, à partir de A, l'addition conduit, sans gêne stérique à l'approche du réactif, à une forme primaire finale twist où se manifestent des interactions de torsion modérées. Dans la voie préchaire, à partir de la forme A, l'addition du réactif et la formation de la liaison sont gênées par l'interaction gauche entre l'anion de l'organocuprate et le méthyle en  $\alpha$  de l'aldéhyde. Par ailleurs, on peut négliger les contributions provenant des voies préchaire ou pré-twist à partir de la forme B car les méthyles axiaux empêchent l'addition selon la voie préchaire et ralentissent très fortement l'addition selon la voie pré-twist. Si cette analyse est

## Complexes à 7 chaînons

Bien que les essais correspondants, à notre connaissance, ne paraissent pas encore avoir été réalisés expérimentalement, il est possible d'analyser et de prévoir, comme précédemment, l'effet

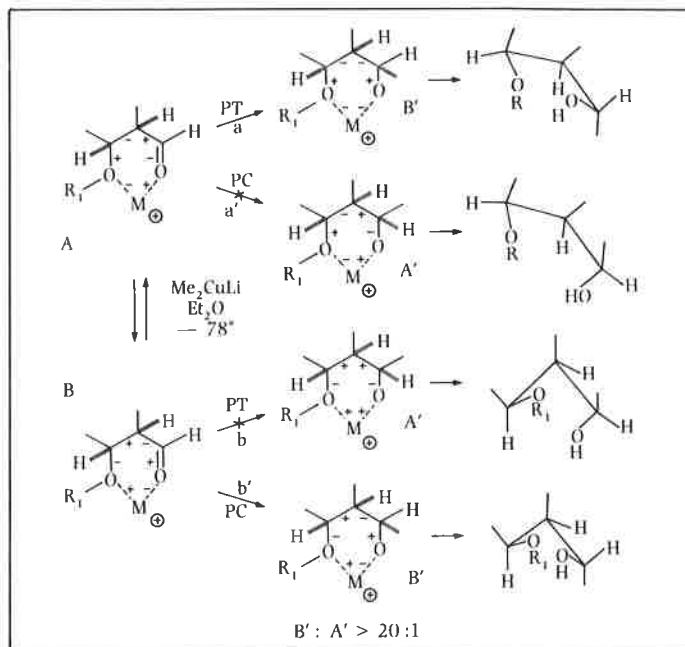


Figure 18.

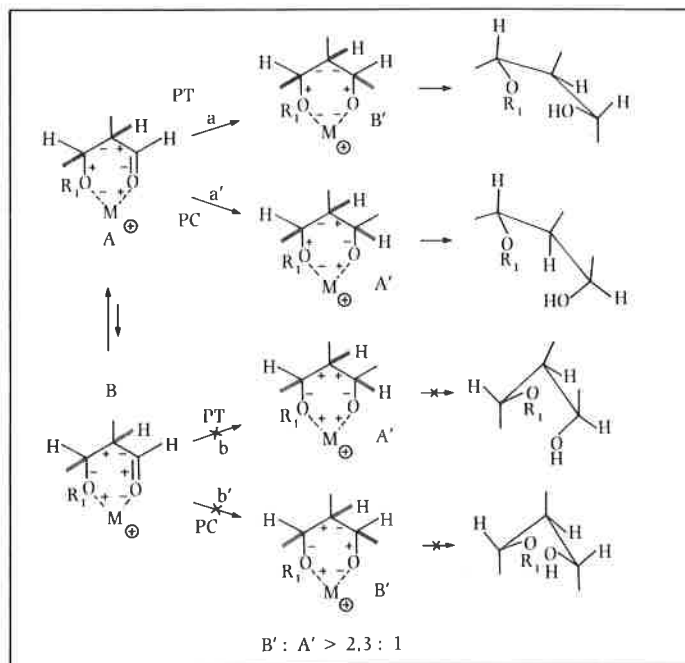


Figure 19.

correcte, seules les voies à partir de la forme A contribuent notablement au résultat final et la stéréosélectivité devrait être modérée car les niveaux énergétiques correspondant aux états de transition de ces deux voies ne paraissent pas très différents. Le résultat expérimental ( $B' : A' = 2,3 : 1$ ) montre que la voie pré-twist est préférée à la voie préchaire ce qui peut signifier que les interactions gauches lors de l'approche d'un réactif assez volumineux jouent un rôle déterminant dans la sélectivité. Cet effet gauche paraît sous-évalué dans la littérature (35).

d'induction d'un méthyle en  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  d'un aldéhyde (ou d'une cétone)  $\gamma$  alcoylé, engagé dans des complexes métalliques à 7 chaînons du type de ceux des figures 20 à 22. Ici encore, à partir

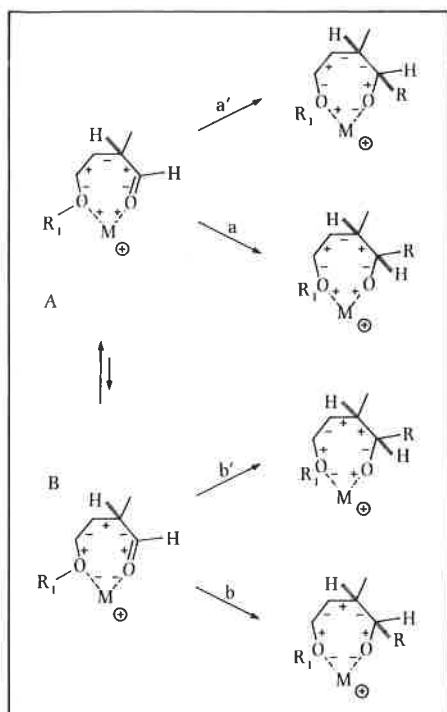


Figure 20.

de chacune des deux formes twist-chaises A et B de cycloheptane de faible énergie, on aboutit à deux formes finales primaires twist-chaises de faible énergie et le problème est d'évaluer les niveaux relatifs des quatre états de transition correspondants.

#### Méthyle en $\alpha$ de l'aldéhyde (figure 20)

La forme twist chaise A a le méthyle dans l'orientation équatoriale tandis que la forme B a le méthyle dans l'orientation axiale. A partir de la forme A, la voie  $a'$  conduit à une forme twist-chaise primaire finale avec des interactions de torsion d'énergie modérée. La voie  $a$  peut être négligée à cause de l'interaction gauche à l'approche de l'anion R avec le méthyle et dans la forme twist-chaise finale primaire. A partir de la forme B, la voie  $b'$  peut être négligée à cause de la difficulté d'approche de l'anion (interaction 1,2 avec le méthyle axial) et des interactions gauches dans la forme primaire finale twist-chaise. La voie  $b$  conduit, sans gêne stérique à l'approche, à une forme primaire finale de faible énergie. Au total les deux voies  $a'$  et  $b$  qui devraient contribuer au produit final conduisent au même composé et l'addition devrait donc avoir une stéréosélectivité comparable à celle des cycles à 5 et 6 chaînons correspondants, pourvu que le complexe métallique soit suffisamment stable.

Évidemment la stéréosélectivité serait meilleure encore avec une cétone, et le conformère B serait probablement prédominant dans l'état fondamental.

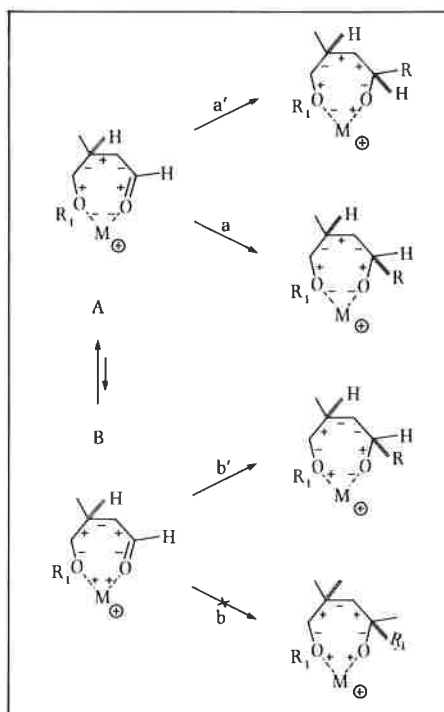


Figure 21.

#### Méthyle en $\beta$ de l'aldéhyde (figure 21)

A nouveau les deux formes réactives initiales twist-chaises de type cycloheptaniques de faible énergie A et B peuvent conduire à quatre formes finales primaires twist-chaises. A partir de la forme A avec le méthyle équatoriale, les deux voies  $a$  et  $a'$  sont compétitives, à partir de la forme B avec le méthyle axial, la voie  $b$  peut être négligée car l'approche de l'anion sera gênée par l'interaction 1,3 avec le méthyle axial et donc la voie  $b'$  contribuera à la stéréosélectivité, le produit principal correspondant aux voies  $a$  et  $b'$ .

#### Méthyle en $\gamma$ de l'aldéhyde (figure 22)

La stéréosélectivité dans le cas de la figure 22 va dépendre des interactions stériques en 1,4 sur la forme primaire finale twist-chaise. A partir de la forme A, avec le méthyle équatoriale, les deux voies  $a$  et  $a'$  paraissent compétitives même si la voie  $a$  semble comporter une certaine interaction 1,4 entre le groupe axial R et le méthyle équatoriale en  $\gamma$ . A partir de la forme B, avec le méthyle axial, l'addition selon la voie  $b'$  serait défavorisée à cause de l'interaction 1,4 dans la forme primaire finale, l'addition selon la voie  $b$  reste possible et devrait conduire au produit principal.

Il va de soi qu'une meilleure connaissance de la géométrie des complexes métalliques correspondant aux formes réactives initiales, ainsi qu'une meilleure évaluation des effets polaires permettraient déjà d'affiner les analyses proposées dans cet exposé.

## Cours stérique de réactions d'alcoylation et de syn-addition sur les diènes cycliques 1,3

Le mode de raisonnement utilisé ci-dessus est très général, il peut servir à interpréter ou prévoir la direction de l'alcoylation ou de la syn-addition sur des diènes 1,3. Ainsi, il est possible d'interpréter les résultats de l'alcoylation de la N,N-diméthylhydrazone de la carvone par un halogénure d'alcoyle (36) comme indiqué sur la figure 23.

Les formes réactives initiales correspondant à l'énamine de la N,N-diméthylhydrazone sont deux formes 1,3-diplanaires A et B de cyclohexadiène, en équilibre. Sur la forme A, le substituant isopropylidène est axial (séquence + —) tandis que, sur la forme B,

il est équatoriale (hydrogène axial, séquence — +). A partir de chaque conformère, il y a deux directions d'addition. Dans la voie  $a$ , on passe d'une forme 1,3 à une forme 1,2-diplanaire de moindre énergie; en revanche, la voie  $a'$  où l'on passe d'une forme 1,3-diplanaire à une forme finale primaire 1,3-diplanaire ou bateau peut être éliminée car l'addition du réactif du côté de l'isopropylidène est stériquement très gênée par les interactions de type 1,4 qui se manifestent dans les formes 1,3-diplanaires et bateaux. A partir de la forme B, on a encore deux possibilités, la voie  $b$  conduit d'une forme 1,3-diplanaire à une forme 1,3-diplanaire ou à un bateau. Dans la voie  $b'$ , on passe d'une forme



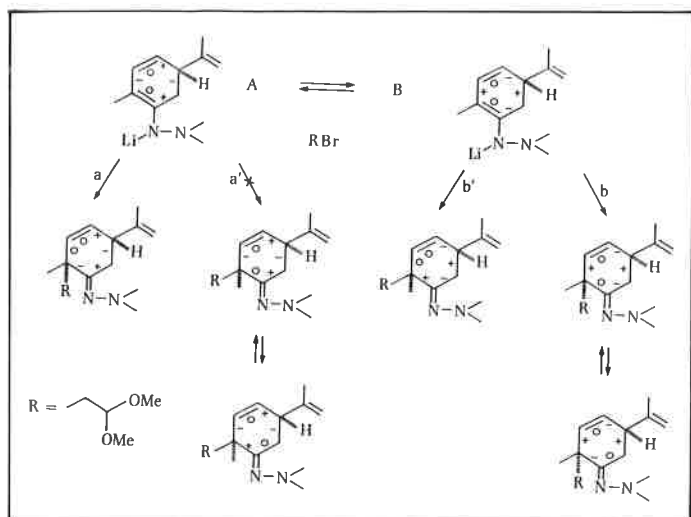


Figure 23.

initiale réactive 1,3-diplanaire à une forme primaire finale 1,2-diplanaire de moindre énergie avec une faible gêne stérique. On voit donc que si l'énergie des états de transition des voies *a* et *b'* est comparable, la sélectivité devrait dépendre de l'équilibre conformationnel entre les formes A et B. Or, la différence d'énergie entre ces deux conformations est probablement faible (37) aussi bien à température ordinaire qu'à basse température (38). A température modérée, la stéréosélectivité devrait être faible avec formation légèrement prépondérante du dérivé correspondant aux voies *a* et *b*, accompagné de l'isomère correspondant à la voie *b'*. Dans les conditions utilisées par les auteurs ( $-60^\circ$  puis  $0^\circ$ ), la proportion des deux isomères R *trans* à l'isopropényle, R *cis* à l'isopropényle est 6:4 (35) ce qui ne paraît pas surprenant.

On peut analyser, de même, le cours stérique des réactions de syn-addition sur les systèmes diénique de la  $\Delta$  2,4-cholestadiène-6 (39). Les syn-additions sur les cyclohexadiènes 1,3 sont stéréospécifiques dans le sens indiqué par la séquence des signes des angles de torsion (40). Ainsi, dans l'exemple de la figure 24, la réaction de glycolation selon Prévost-Woodward conduit à 72 % de l'acétate du diol 2  $\alpha$ , 3  $\beta$  et à 10 % du dérivé 2  $\alpha$ -iodé, 3  $\beta$ -acétoxylé. L'interprétation de ce résultat est la suivante : le diène du cycle A peut adopter l'une ou l'autre des deux formes 1,3 diplanaires en équilibre, *quasi-cis* et *quasi-trans*. Cette dernière forme est habituellement la plus stable (41) et, dans le cas présent, la stabilité de la forme *quasi-trans* peut être renforcée vis-à-vis de la forme *quasi-cis* par la conjugaison avec la cétone en 6 qui contribue à aplatir cette partie de la molécule. Sur chaque conformère la formation de l'iodonium est stéréospécifique : l'addition a lieu sur la face  $\beta$ , en dépit du méthyle angulaire pour la forme *quasi-trans* et sur la face  $\alpha$  pour la forme *quasi-cis*, en dépit de la pliure de la molécule qui oblige le réactif à pénétrer à l'intérieur de la concavité formée par les cycles A et B. A partir de ces iodoniums *quasi-trans* et *quasi-cis*, la réaction évolue de manière habituelle, pour conduire aux produits observés. La raison du manque de réactivité de l'isomère 2  $\alpha$  iodé 3  $\beta$  acétate vient peut-être du fait que la vitesse de réaction est faible par rapport à la vitesse d'interconversion des formes *quasi-cis* et *quasi-trans* de cet isomère iodé et dans cette dernière forme *quasi-trans*, la plus stable, les liaisons des groupes réactifs sont équatoriales et n'ont donc pas la disposition requise pour une réaction de déplacement intramoléculaire : la forme *quasi-trans* la plus stable n'est pas la forme réactive. On peut noter que, comme la formation de l'ion iodonium, l'osmylation par le tétroxyde d'osmium de la liaison  $\Delta^2$  du diène  $\Delta^{2,4}$  fournit aussi le diol 2  $\beta$ , 3  $\beta$  attendu, avec 55 % de rendement, alors que l'osmylation de  $\Delta^2$  en série 5  $\alpha$  stéroïde fournit exclusivement le diol isomère 2  $\alpha$ , 3  $\alpha$ .

Dans le cas des diènes cycliques ou de leurs homologues, les facteurs électroniques et les conditions expérimentales peuvent imposer un cours de réaction différent de celui qui serait prévu par

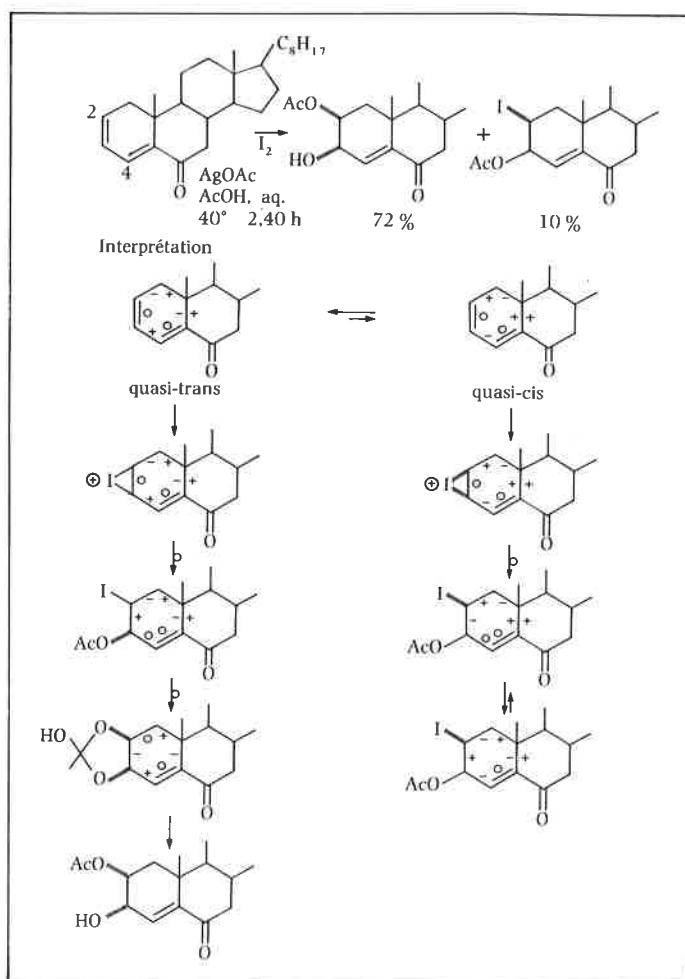


Figure 24.

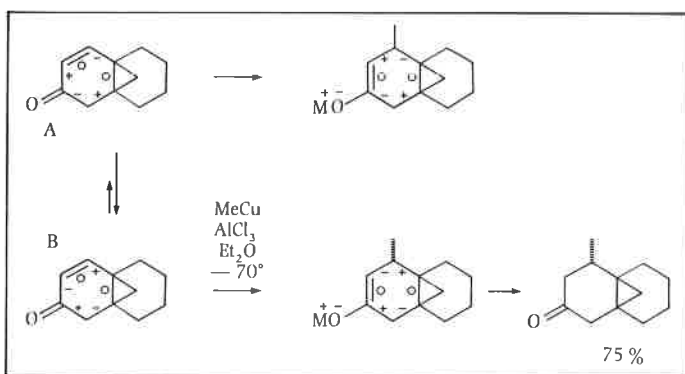


Figure 25.

de simples considérations d'ordre stérique. Ainsi, l'addition conjuguée du méthyle sur l'énone bicyclique de la figure 25 conduit principalement à la fixation de ce méthyle du côté opposé au pont cyclopropanique (42) ce qui peut paraître surprenant compte tenu de la pliure de la molécule qui devrait défavoriser l'addition du réactif à l'intérieur de la concavité formée par les deux cycles. Apparemment, ici, la condition de maintien du meilleur recouvrement des orbitales au cours de la réaction (43) est mieux remplie par le conformère initial réactif B et par la forme primaire finale correspondante que par l'autre conformère A et la forme finale correspondante. On peut noter que dans la forme réactive initiale B, la conjugaison du cyclopropane « axial » (séquence + 0 —) avec la cétone  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthylénique est meilleure que dans la forme A où le cyclopropane est équatorial sur le cycle (contenant la cétone  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthylénique (séquence — 0 +).

## L'addition conjuguée d'anions sur les cyclohepténones substituées

La stéréochimie de l'addition conjuguée d'anions ou de radicaux sur les cyclopenténones et sur les cyclohexénones peut être, le plus souvent, interprétée ou prévue de manière satisfaisante (44, 45). Il en est de même pour l'addition conjuguée sur les cyclohepténones substituées (46). Récemment Heathcock et coll. (47) ont additionné le bromure de *n*-propyl-magnésium en présence d'iodure cuivreux dans le tétrahydrofurane à  $-20^\circ$  sur des cyclohepténones méthylées respectivement en 4, 5 et 6. Les résultats obtenus correspondent à ceux auxquels on est en droit de s'attendre sur la base du raisonnement suivant. Pour les cyclohepténones et les cycloheptènes, les conformations les plus stables sont les formes *twists* et *chaises* tandis que les formes *bateaux* sont de plus haute énergie et peuvent, habituellement, être négligées (46). Les formes *twists* et *chaises* des cyclohepténones et des cycloheptènes sont énergétiquement comparables même si l'ordre de stabilité est inversé en passant de la cyclohepténone (*twist* plus stable que *chaise*) au cycloheptène (*chaise* plus stable que *twist*) de telle sorte que souvent on peut raisonner uniquement sur les formes *chaises* ce qui n'exclut pas, éventuellement, le recours à un traitement plus détaillé. Si nous appliquons nos principes habituels de raisonnement à partir des formes initiales réactives de la cyclohepténone substituée en *chaise*, avec le substituant méthyle dans l'orientation équatoriale ou axiale, pour aboutir aux énolates finals primaires correspondants de cycloheptènes en *chaises*, on arrive, dans chaque cas, aux conclusions suivantes (figure 26). L'addition sur la méthyl-4-cyclohepténone devrait conduire principalement au dérivé *trans*. En effet l'addition conjuguée du propyle, du côté du méthyle (voie *a*), se heurte à une interaction gauche avec le méthyle lors de la formation de la liaison. Au contraire, l'addition conjuguée du côté opposé au méthyle axial (voie *b*) peut se faire sans gêne stérique particulière.

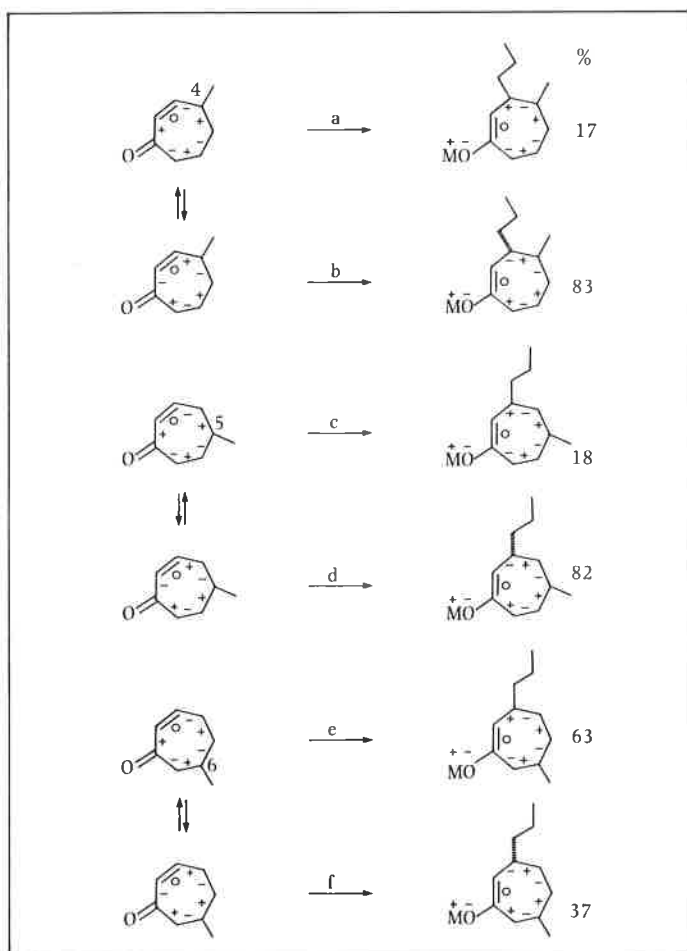


Figure 26.

Pour l'addition conjuguée sur la méthyl-5-cyclohepténone l'isomère *trans* devrait encore prédominer car l'addition du propyle du côté du méthyle axial 4' (voie *c*) est gênée par une interaction de type 1,3, tandis que l'addition conjuguée du propyle du côté du méthyle se fait sans gêne stérique (voie *d*) et conduit à une forme primaire finale d'énergie plus faible que celle qui correspond à l'isomère *cis*-disubstitué. Enfin pour l'addition conjuguée sur la méthyl-6-cyclohepténone, les voies *e* et *f* sont autorisées; un mélange de dérivés *cis* et *trans* disubstitués est à prévoir et, compte tenu du fait que l'énergie de l'état de transition correspondant au dérivé *cis* est vraisemblablement plus faible que celle qui correspond au dérivé *trans* (forme *chaise* primaire finale avec deux groupes axiaux dans la voie *f* et un seul groupe axial dans la voie *e*), le dérivé *cis* devrait être majoritaire ce qui correspond au résultat expérimental.

Les résultats de l'addition conjuguée de l'anion allyle sur les méthylcycloheptanones isomères, dans les conditions de la réaction de Sakurai (48, 49), sont comparables à ceux de l'addition conjuguée de l'anion propyle mais la stéréosélectivité est meilleure. Toutefois la direction principale de l'addition conjuguée est inversée avec la méthyl-4-cyclohepténone où le produit *cis* disubstitué se forme avec 68 % de rendement. Tout se passe comme si, dans les conditions de la réaction ( $\text{TiCl}_4$ , allyltriméthylsilane, chlorure de méthylène  $-78^\circ$ ), c'est la forme initiale réactive de moindre énergie qui réagit le plus rapidement avec l'anion allylique (voies *a*, *d*, *e*, figure 26) respectivement 68, 98 et 89 % d'addition conjuguée. On peut se demander si la présence d'un acide de Lewis n'a pas un effet notable d'accélération sur ce type d'addition (cf. résultat de la figure 25).

## Conclusion

Cet article se limite à l'analyse des réactions d'alcoylation d'énolates, de *syn*-addition sur les oléfines cycliques, d'addition sur les carbonyles, d'addition conjuguée sur les cétones  $\alpha$ ,  $\beta$  éthyléniques cycliques. En fait, la méthode d'analyse à l'aide de la notation des angles de torsion est beaucoup plus générale: elle permet de suivre toutes les modifications conformationnelles d'un cycle au cours d'une réaction. Il est possible, par exemple, d'analyser le cours stérique des déplacements  $\text{S}_{\text{N}}2$  ou  $\text{S}_{\text{N}}1$  (50); d'interpréter ou de prévoir le cours stérique de réactions aussi diverses que l'oxydation photosensibilisée d'oléfines cycliques (51), la direction d'ouverture d'époxydes de composés polycycliques (52) et les éliminations 1,4 (53).

## Bibliographie

- (1) E. Toromanoff, *L'actualité chimique* 1983, 4 (avril) p. 27.
- (2) R. Bucourt, « Topics in Stereochemistry », E. L. Eliel et N. L. Allinger, ed., Interscience, New York, Vol. 8, p. 159, 1974.
- (3) H. Krüger, *Chem. Soc. Rev.* 1982, 11, 227.
- (4) C. F. Bernasconi, *Pure Appl. Chem.*, 1982, 54, 2335.
- (5) Un réactif « vigoureux » a été défini précédemment (1, réf. 30) « comme capable d'intercepter des formes intermédiaires de faible durée de vie ».
- (6) 1 voir réf. 29.
- (7) G. M. Wallraff, R. H. Boyd et J. Miehle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 4550; G. Favini, *J. Mol. Struct.*, 1983, 93, 139; F. H. Cano et C. Foces-Foces, *J. Mol. Struct.*, 1983, 93, 209.
- (8) V. R. Mattox, R. B. Turner, L. L. Engel, B. F. McKenzie, W. F. McGuckin et E. C. Kendall, *J. Biol. Chem.*, 1946, 164, 549: avec l'ester méthylique la réaction a lieu dans le chloroforme en présence de bicarbonate de sodium aqueux, avec l'acide libre elle a lieu avec 86 % de rendement dans l'éthanol en présence de soude 1N.
- (9) E. Toromanoff, *Tetrahedron*, 1980, 36, 1971. A la jonction *trans* des cycles CD, il y a transmission des déformations (2): à une

ouverture d'un dièdre de jonction (c'est-à-dire à l'augmentation en valeur absolue de l'angle de torsion par rapport à une valeur de référence par exemple 56°) correspond la fermeture de l'autre dièdre de jonction (diminution en valeur absolue par rapport à la valeur de référence) et vice-versa. La somme des valeurs absolues des dièdres de jonction étant de l'ordre de 110°. Or dans les cycles pentagonaux les valeurs des dièdres dépassent rarement 45° et, de ce fait, cette valeur du dièdre de jonction du cycle D tend à ouvrir assez fortement (110-45 = 65°) le dièdre de jonction du cycle C. Le déplacement SN<sub>2</sub> de l'halogène allylique 12-α conduirait à une forme finale primaire du cycle C en 1,3-diplanaire avec le second dièdre nul d'arête 12, 13 et le dièdre d'arête 13, 14 d'une valeur absolue de l'ordre de 45° : la forme primaire finale du déplacement tend donc à fermer le dièdre de jonction du cycle C par rapport à la valeur de référence. Les exigences de la transmission conformationnelle d'une part et celles du déplacement d'autre part sont contradictoires et pour que la réaction ait effectivement lieu il faut dépenser une énergie assez forte pour vaincre la résistance à l'aplatissement au niveau de la jonction CD pendant la réaction de déplacement de l'halogène allylique.

(10) K. D. Bingham, G. D. Meakins et J. Wicha, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 510.

(11) L. F. Fieser et M. Fieser, « Steroids », Reinhold, New York, 1959, p. 98, 142-143.

Ouverture de l'époxyde allylique exclusivement avec inversion dans l'eau bouillante et principalement avec rétention dans le chloroforme en présence d'acide benzoïque.

(12 a) G. H. Posner, M. J. Chapdelaine, C. M. Lentz, *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 3661 (ester bromacétique 57 % de rendement).

(12 b) G. H. Posner, J. P. Mallams, K. Miura et M. Hulce, « In Asymmetric reactions and processes in Chemistry », E. L. Eliel and S. Otsuka ed., A.C.S. Washington, 1982, p. 139 (89 % e.e.).

(13) B. M. Trost et T. A. Runge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7559 : avec le bicarbonate de potassium dans l'acétone et l'iodoacétate de *tert*-butyle on obtient 86 % d'un seul stéréoisomère.

(14) F. Johnson and S. K. Malhotra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 5492; F. Johnson, *Chem. rev.*, 1968, 68, 375.

(15) A. Horeau, E. Lorthioy et J. P. Guetté, *C.R. Acad. Sci., série C*, 1969, 269 C, 558.

(16) R. L. Funk et K.P.C. Vollhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 5253.

(17) P. R. Bernstein et G. Stork, *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 1967.

(18) M. C. Roux-Schmitt, L. Wartski et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* 1981, 37, 1927; E. Hatzigrigoriou, Thèse de Docteur de 3<sup>e</sup> cycle, Orsay, juin 1983.

(19) J. Ficini, D. Desmaele et A. M. Touzin, *Tetrahedron Letters*, 1983, 24, 1025.

(20) Par analogie avec ce qui est connu pour la formation d'oxoniums (21) et pour la réaction inverse de glycosidation (22) et avec ce qui est admis pour la formation des immoniums et les réactions d'addition sur les imines et immoniums (réf. 13 dans 1, réf. 12 dans L. E. Overman, D. Lesuisse et M. Hashimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5373). En principe il faudrait envisager toutes les formes initiales réactives compatibles avec une addition syn ou antipériplanaire de l'anion par rapport au doublet libre qui se développe à l'hétéroatome mais, sauf dans des cas particuliers, on peut négliger l'addition de type syn-périplanaire au profit de l'addition de type antipériplanaire.

(21) P. Deslongchamps, *Tetrahedron*, 1974, 31, 2463; *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Organic Chemistry Series, Pergamon Press, 1983. Vol. 1.

(22) R. U. Lemieux, K. B. Hendricks, R. V. Stick et K. James, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4056.

(23) La représentation graphique donnée dans les figures est extrêmement simplifiée car la géométrie précise de tels complexes n'est pas connue. De plus les liaisons hétéroatome-cation métallique sont au moins de l'ordre de 2 Å et par suite les « métallocycles » sont déformés par rapport aux carbocycles correspondants (cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane). Il est probable que l'angle de torsion du carbonyle n'est pas nul mais même s'il était nul cela ne modifierait pas nos conclusions car ce qui est important c'est surtout la séquence des signes des dièdres de la partie chirale de la molécule entre les deux hétéroatomes du cycle traduisant le blocage de la rotation du carbonyle engagé dans

un cycle. Une meilleure connaissance de la géométrie des complexes nous permettrait sans aucun doute d'affiner l'analyse. Le choix des formes réactives initiales n'est pas aussi arbitraire qu'il peut le paraître à première vue; en effet l'orientation axiale du substituant ou de l'hydrogène en α du carbonyle fixe la séquence des signes des angles de torsion (+ — ou — +), d'autre part l'hypothèse de l'addition antipériplanaire de l'anion par rapport au doublet libre qui se développe à l'hétéroatome (20) impose aussi une séquence de trois signes d'angles de torsion (— + — ou + — +). C'est donc une séquence de quatre signes successifs d'angles de torsion qui est imposée pour chaque conformère initial réactif et les autres signes d'angles de torsion du cycle doivent être compatibles avec les changements conformationnels d'une partie de la molécule ce qui limite le nombre des formes initiales réactives à prendre en compte.

(24) J. L. Pierre, P. Baret et H. Handel, *Ann. Pharm. Fr.*, 1976, 34, 51.

(25) H. K. Müller, *J. Liebigs Ann. Chem.*, 1956, 598, 70, (96 % érythro, 4 % thréo).

(26) D. J. Cram et K. P. Kopecky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, 2748.

(27) C. Zioudrou, P. Chrysochou, G. J. Karabatsos, D. Herlem et R. N. Nipe, *Tetrahedron Letters*, 1972, 25, 5293.

(28) M. Clark Still et J. H. McDonald III, *Tetrahedron Letters*, 1980, 21, 1031; T. Ross Kelly et P. N. Kaul, *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 2775 (importance des conditions expérimentales).

(29) M. Clark Still et J. A. Schneider, *Tetrahedron Letters*, 1980, 21, 1035.

(30) C. H. Heathcock, S. D. Young, J. P. Hagen, M. C. Pirrung, C. T. White et D. van Derveer, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 3846; voir aussi L. Banfi, L. Colombo, C. Gennari et C. Scolastico, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, p. 1112.

(31) Ce type de raisonnement est général, il a déjà été utilisé (32) pour interpréter la stéréosélectivité de l'addition des anions sur les dérivés α-halocarbonylés, selon J. W. Cornforth, R. H. Cornforth et K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 112.

(32) E. Toromanoff, « Strategy and Tactics in Industrial Organic Synthesis », Symposium of the Belgium Chemical Society, Louvain-La-Neuve, mars 1974.

(33) G. J. Karabatsos, *J. Amer. Soc.*, 1967, 89, 1367.

(34 a) N. T. Anh et O. Eisenstein, *Nouv. J. Chimie*, 1977, 1, 61.

(34 b) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn et G. W. Wipff, *Tetrahedron* 1974, 30, 1563; H. B. Bürgi, J. M. Lehn et G. Wipff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 1956; H. Bürgi, *Angew. Chem. Internat. Edn.*, 1975, 14, 460.

(35) Pour des évaluations récentes de cet effet voir : T. Manoharan et E. L. Eliel, *Tetrahedron Letters*, 1983, 24, 43; H. Booth et R. B. Grindley, *Chem. Commun.*, 1983, p. 1013.

(36) E. J. Corey et H. L. Pearce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 5841.

(37) Par analogie avec l'équilibre conformationnel pour l'α-phéllandène : J. S. Rosenfeldt et E. Charney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3209, voir aussi la réf. 38.

(38) J. L. Gawronski, J. L. Chapuis, B. V. Crist et A. E. Hansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 5314.

(39) A. A. Akhrem, F. A. Lakhvitch, V. A. Khripatch, N. V. Kovzanko, *J. Org. Khim.*, 1983, 19, 1240.

(40) E. Toromanoff, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série C*, 1978, 286 C, 385.

(41) G. A. Lane, N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5825.

(42) T. Ibuka, *Chem. Commun.*, 1982, p. 703.

(43) R. Hoffmann et R. B. Woodward, *Science*, 1970, 167, 825.

(44) E. Toromanoff, *Tetrahedron* 1978, 34, 2105.

(45) E. Toromanoff, *Tetrahedron* 1980, 36, 2893.

(46) Réf. 45, p. 2892.

(47) T. A. Blumenkopf et C. H. Heathcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 2354.

(48) A. Hosomi et H. Sakurai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 1673.

(49) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.*, 1982, 54, 1.

(50) E. Toromanoff, *Tetrahedron*, 1980, 36, 1971.

(51) E. Toromanoff, *Tetrahedron*, 1981, 37, 3141.

(52) E. Toromanoff, *Tetrahedron*, 1980, 36, 207.

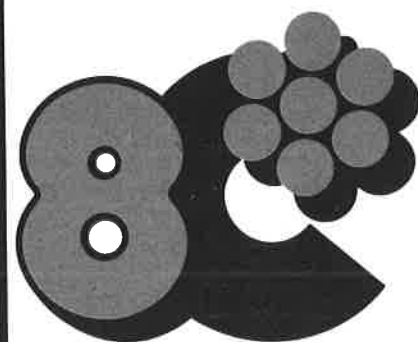
(53) E. Toromanoff, *C. R. Acad. Sci., Série C*, Paris, 1980, 290, 81.

...1982 "ACHEMA" Francfort  
...1983 "INTERCHIMIE" Paris

la seule exposition spécialisée  
dans le secteur chimique  
qui se tiendra en Europe en

## 1984 "RICH et MAC" Milan

'84  
in Milan



- documentation
- techniques de laboratoire
  - techniques générales
  - appareillages pour analyses chimiques
  - appareillages pour analyses physiques et chimio-physiques
  - techniques spéciales
  - ameublement
- ingénierie chimique
  - élaboration de projets
  - matériaux
  - installations chimiques et autres
  - appareillages industriels
  - techniques de mesure, régulation, automatisation
  - prévention des accidents protection du personnel
- production
  - produits finis, intermédiaires pour l'industrie chimique et pharmaceutique
  - appareils de contrôle
  - conditionnement et emballage
  - caoutchoucs-matières plastiques et fibres synthétiques
- énergie nucléaire

Foire de Milan  
29 novembre - 4 décembre 1984

E.I.O.M. Ente Italiano Organizzazione Mostre  
Secrétariat de l'Exposition  
Viale Premuda 2  
20129 Milan  
tél. (02) 796096/421/635 - télex 334022 CONSEL

en concomitance avec le 19° BIAS 1984



M. Bohy  
R. Nussbaum

## Les biotechnologies et les grands intermédiaires \*

L'intervention des biotechnologies dans la chimie des « grands intermédiaires » est un phénomène remarquable à plus d'un titre. Pour sa pérennité d'abord, puisque c'est par fermentation qu'ont été produits industriellement les premiers solvants et acides organiques, bien avant la pétrochimie et que certains parlent de revenir à la fermentation pour obtenir des produits pétrochimiques ou leurs précurseurs. Mais, malgré l'énorme potentiel d'amélioration de productivité des souches de biomasse comme de micro-organismes, il convient de s'interroger sur la rationalité de l'effort entrepris actuellement pour la « réhabilitation » de filières biomasse-fermentations - grands intermédiaires.

La compétition entre catalyse chimique et catalyse biochimique, même sur des réactifs synthétiques, n'en est encore qu'à ses débuts et ses péripéties techniques et économiques seront encore, à n'en pas douter, fort nombreuses. L'expérience malheureuse du procédé CETUS d'époxydation enzymatique des oléfines (que nous décrirons ici en détail) montre que les derniers développements technologiques ne se trouvent pas toujours dans le camp des biotechnologies.

La variété et l'élégance des solutions que les biotechnologies apporteront nécessairement un jour à la chimie des grands intermédiaires devraient conduire celle-ci à s'affranchir des énergies et matières premières « périssables » à condition toutefois de s'adapter à de nouvelles générations d'intermédiaires.

### Les filières biomasse-grands intermédiaires

Le schéma suivant permet dès l'abord de relever l'aberration majeure contenue dans l'idée même de faire entrer la biomasse dans la pétrochimie. Celle-ci est, en effet, en général d'un degré de complexité chimique très élevé et, à part le cas sans doute unique du coton, elle n'offre pas en grandes quantités et de manière directement accessible des composés chimiques de pureté élevée.

Mais pourquoi dépenser doublement de l'énergie à réduire d'abord cette complexité, selon la flèche 2, jusqu'aux grands intermédiaires

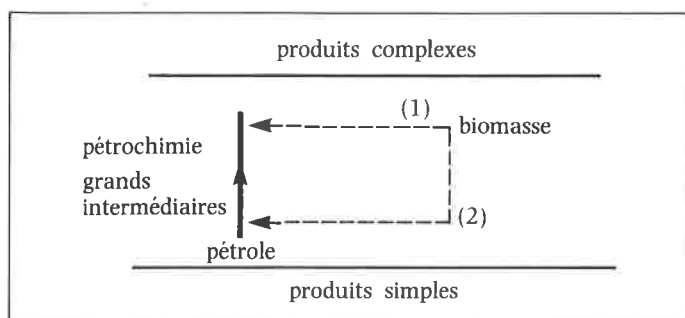


Schéma 1.

et emprunter ensuite les filières pétrochimiques vers des produits complexes ? Bien plus rationnelles seraient des filières qui, tirant parti de la complexité naturelle des biomasses et de la capacité synthétique des micro-organismes, tenteraient de se raccrocher directement (flèche 1) aux molécules élaborées qui intéressent l'industrie en général.

Il y a beaucoup à réfléchir sur le fait que le coton est de la cellulose à peu près pure alors que, pour fabriquer la cellophane, elle-même cellulose régénérée, on part d'une cellulose assez pure mais qui est extraite d'un mélange naturel complexe, le bois, qui n'en contient que 50 %. Au bout du compte, la pellicule cellulosique, autrefois omniprésente, est en train d'être balayée d'à peu près tous ses emplois traditionnels par la feuille mince de polypropylène bi-étirée.

Il est vrai que lorsque l'on compare la complexité des étapes de transformations qui vont du bois jusqu'à la pellicule de cellophane (d'ailleurs toujours recouverte d'un vernis synthétique, il faut le noter) à la simplicité quasi biblique de la chaîne qui, en cinq stades seulement (distillation, cracking, distillation, polymérisation, extrusion-étirage) conduit directement du pétrole brut au film bobiné, on prend conscience du singulier bouleversement des situations relatives de la biomasse et du pétrole qui serait nécessaire pour inverser définitivement le sens de l'évolution que nous connaissons depuis cinquante ans.

Bien entendu, il existe quelques exceptions, tel le cas de la gélatine, toujours ancrée solidement dans nombre de ses applications et, en tout cas, pour la plus noble d'entre elles : la photographie. Ces exceptions s'expliquent souvent par l'existence d'un marché protégé majeur : celui de l'alimentation humaine, pour lesquelles « l'origine naturelle » de la matière première et « biologique » de la transformation resteront probablement, et pour longtemps encore, préférées (exemple : l'éthanol).

Les technologies fermentaires ont historiquement servi à produire de nombreux solvants et acides organiques (éthanol, acétone, butanol, isopropanol, glycérol, acides acétique, propionique, lactique...).

Actuellement (tableau 1) bien rares sont les produits chimiques obtenus uniquement par fermentation.

Par leur prix et leur marché assez restreint, la plupart sont d'ailleurs plutôt des produits de chimie fine que des intermédiaires ! L'acide lactique et le glycérol, notamment à cause de leur prix, se situent sur la frontière au-delà de laquelle une production par fermentation peut atteindre la rentabilité économique, surtout s'il s'agit d'installer une capacité nouvelle dans une région agricole non pétrochimique.

En ce qui concerne le glycérol, Israël examine la possibilité de le

\* Cet article s'insère dans le cadre de l'étude « La chimie et les biotechnologies » publiée dans les numéros de mars (p. 9) et avril 1984 (p. 7).

**Tableau 1. Produits chimiques de fermentation. Indications de prix en francs par kg**

Produits uniquement par fermentation	Produits où la fermentation subsiste à côté de la synthèse chimique	Produits de synthèse chimique obtenus par fermentation dans le passé ou en laboratoire
Acide citrique 15	Acide acétique 3,30	Acétone 3
Dihydroxyacétone 225	Ethanol 3,80	Butanol 5
Acide itaconique 15	Glycérol 10	Acide acrylique 6
	Acide lactique 8	Acide adipique 7
Historiquement produit par fermentation et non produit par synthèse		
Butane 2,3 diol 80		Ethylène glycol 4,2
		Propylène glycol 5,4
		Formaldéhyde 1,2
		Isopropanol 2
		Méthacrylate de méthyle 7
		Acide fumarique
		Acide propionique

faire produire par des micro-algues sur des sites exceptionnellement favorables de par leur ensoleillement.

Le cas du butane-2-3-diol qui peut être obtenu par *Bacillus lactis aerogenes* est intéressant car il est absent des grandes filières pétrochimiques et pourrait cependant connaître diverses applications, soit comme solvant, soit pour la production du méthylvinylcarbinol, de l'acétoïne (160 F/kg, utilisée comme réserve d'arômes), du diacétyle (agent conservateur). Malheureusement, il existe d'autres voies purement chimiques de production de ces dérivés et, par ailleurs, l'emploi du butane-2,3 diol pour la production du 1,3 butadiène qui avait été proposée autrefois ne peut que faire sourire aujourd'hui lorsque l'on connaît les conditions extrêmement favorables de production de masse du butadiène par le steam-cracking.

En outre, comme l'acide lactique, le butane-2,3 diol poserait des problèmes majeurs de génie chimique pour l'extraire des moûts de fermentation.

De manière générale, les molécules en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> avec des fonctions hydroxyle et/ou carbonyle (en fait oxygénées) sont les mieux placées pour la fermentation car elles sont les plus coûteuses à obtenir par synthèse. Mais elles ne sont pas les plus importantes en taille de marché comme le montre le tableau 2.

En France, Rhône-Poulenc, avec son unité de fermentation de Melle, a suivi les vicissitudes de ce marché difficile et a développé des procédés extrêmement performants au niveau mondial pour :

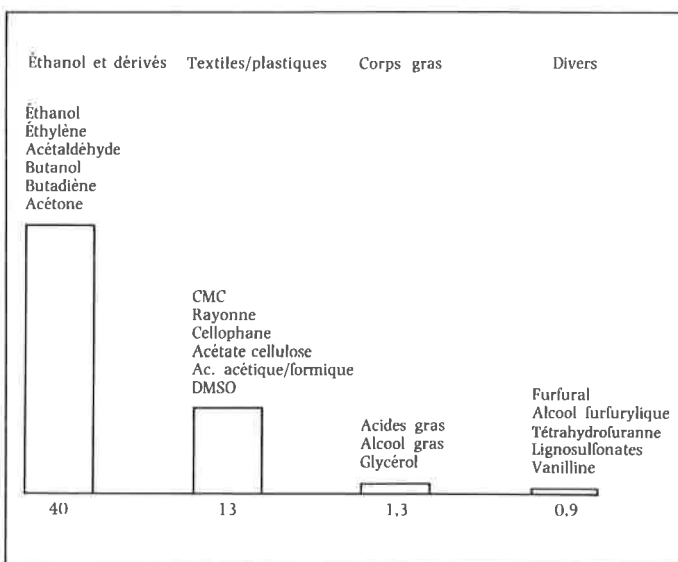
- l'acide itaconique (3 000 t/an à Melle) utilisé dans des copolymères latex en émulsion pour le couchage du papier et des acryliques modifiés;
- l'acide D-lactique transformé en L-chloropropionate, un phyto-toxique;
- les acides L-lactique et citrique dont la production a été arrêtée.

Pour une éventuelle biotechnologie à grande échelle et des produits à faible valeur ajoutée de type pétrochimique, le choix et la disponibilité des substrats ont une importance déterminante.

A cet égard, la production d'intermédiaires par fermentation peut :

- soit déplacer une production alimentaire existante en faisant augmenter les prix ou, plus vraisemblablement, pour des raisons socio-économiques, utiliser des surplus de l'agriculture (comme le maïs aux États-Unis);
- soit déplacer des biomasses lignocellulosiques de leurs usages actuels avec également un risque de tension sur les cours, à supposer d'abord que celles-ci soient utilisables avec efficacité comme substrats de fermentation;
- soit enfin utiliser des déchets, qui existent rarement en quantité suffisantes sur un site !

**Tableau 2. Taille comparée des marchés des grandes classes chimiques susceptibles d'être produites par biotechnologie ou par chimie à partir de produits ou sous-produits d'origine biologique. (Marché américain 10<sup>9</sup> F 1980).**

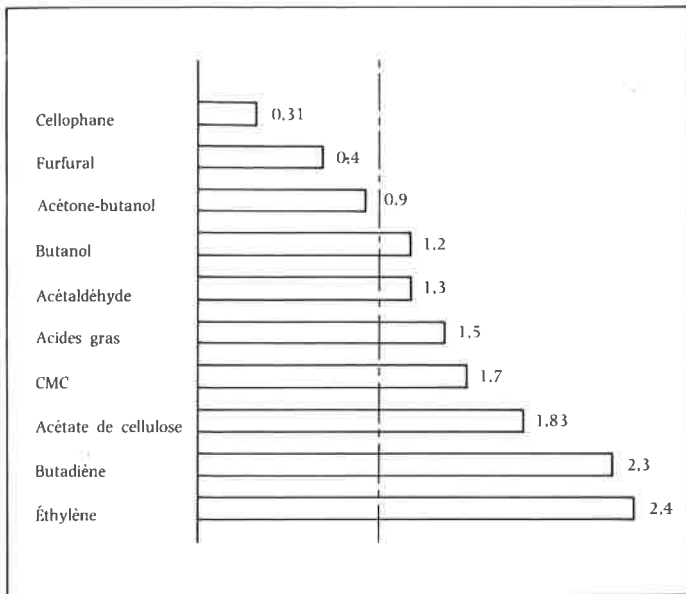


En fait le coût du substrat à incorporer dans le produit chimique est déjà prohibitif, comme le suggère le schéma 2.

## L'histoire malheureuse de l'oxyde de propylène de CETUS

Au milieu des années 70, l'annonce de la mise au point d'une voie enzymatique de production de l'oxyde de propylène fit grand bruit et souleva un intérêt considérable. Les biotechnologies, partant d'une source de matière première fossile, allaient-elles pouvoir produire avantageusement un des grands intermédiaires les plus en vue de la pétrochimie ?

Il est d'abord nécessaire de rappeler brièvement les motivations qui conduisirent CETUS Corporation (largement financé pour cela par la Standard Oil of California) à s'engager dans ce projet.



En dehors de l'obtention de leurs diols correspondants, les oxydes d'éthylène et de propylène, sont essentiellement utilisés pour produire les condensats linéaires. Greffés sur diverses molécules tensio-actives, les polyoxydes d'éthylène ont trouvé depuis longtemps une application importante dans le domaine de la détergence. Le développement considérable des polyuréthanes obtenus par condensation de di-isocyanates sur des polyéthers hydroxylés a conduit, dans l'immédiat après guerre, à rechercher des bases pratiques et bon marché de production de ceux-ci. Les oxydes d'éthylène conduisent malheureusement à des condensats solides de mise en œuvre difficile dans la technologie de production des mousses de polyuréthane et, très vite, on a assisté au développement fulgurant des polyéthers hydroxylés liquides obtenus à partir de l'oxyde de propylène.

Malheureusement, si l'oxyde d'éthylène peut être obtenu assez facilement (bien qu'avec des rendements moyens) par oxydation directe de l'éthylène par l'air, il n'en est pas de même avec l'oxyde de propylène et, pendant vingt-cinq ans, celui-ci a été obtenu par la voie classique que nous avons schématisée sur le schéma 3. Celle-ci consistait à fixer l'acide hypochloreux (l'eau de Javel) sur le propylène pour obtenir la chlorhydrine correspondante, laquelle était ensuite attaquée par la chaux pour conduire à l'époxyde.

Schéma 2. Rapports comparés entre le coût de la matière première biologique et le prix du produit chimique.

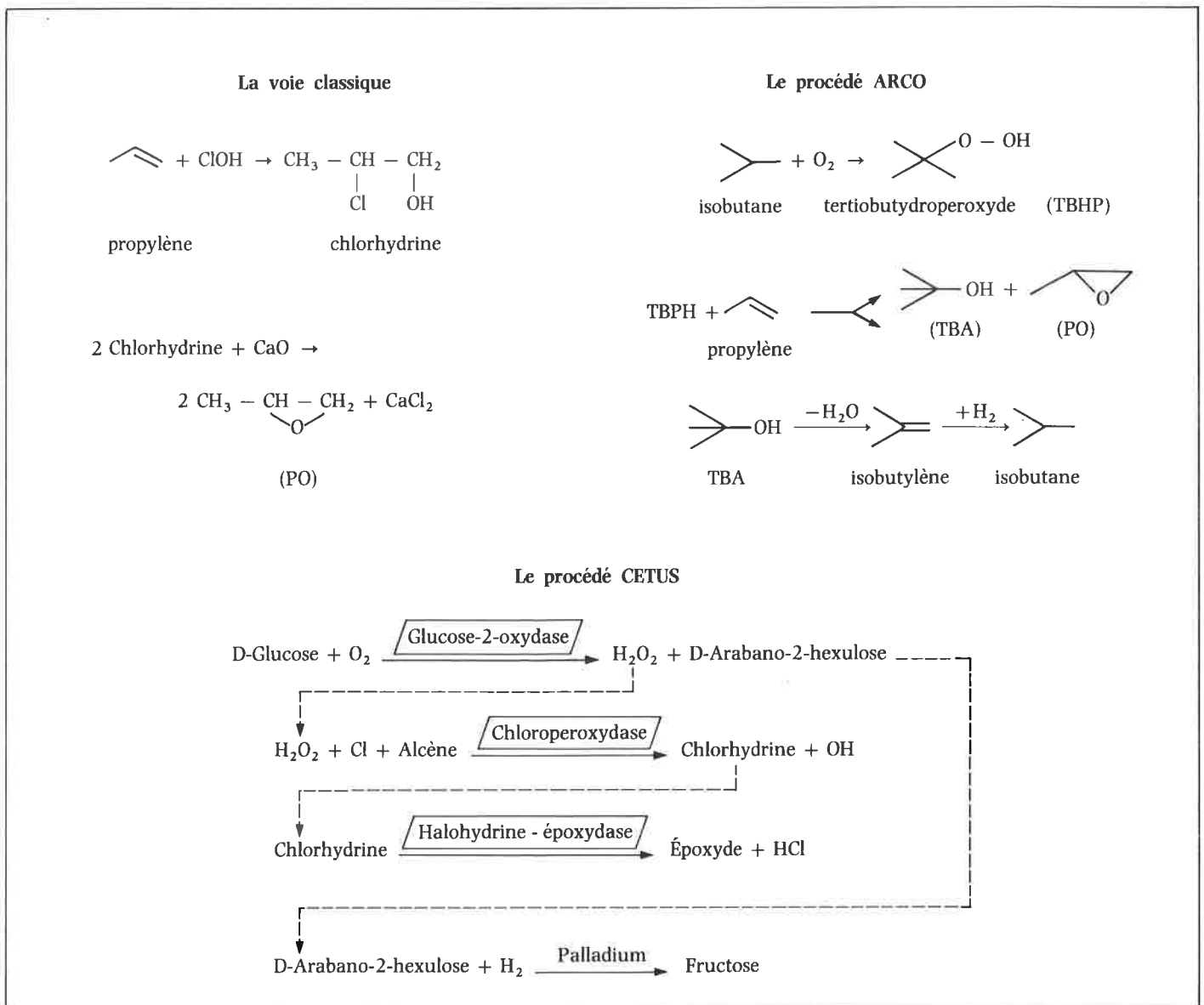


Schéma 3. Les diverses voies d'obtention de l'oxyde de propylène (PO).

Il est clair que la totalité du chlore ainsi mobilisée est perdue, se retrouvant sous forme de chlorures de sodium et de calcium inutilisables.

Pendant des années, plusieurs tentatives de mise au point d'une oxydation directe du propylène par l'air n'ont jamais abouti industriellement.

Comment la tentative de CETUS se situait-elle par rapport à cette situation ? En examinant attentivement le schéma 3, il apparaît clairement que la technique CETUS n'aurait permis d'économiser que la moitié du chlore mobilisé par le procédé classique. En effet, la première phase consiste simplement à remplacer le chlore utilisé pour préparer l'acide hypochloreux par de l'eau oxygénée obtenue elle-même directement à partir de l'oxygène de l'air. Cependant la décomposition de la chlorhydrine obtenue rejette elle aussi finalement un atome de chlore sous forme de  $\text{Cl}^-$ .

Par ailleurs, la proposition CETUS conduisait à une *production liée d'oxyde de propylène et de fructose*. Pour obtenir une molécule relativement légère de propylène, il fallait donc mobiliser des tonnages importants de glucose et assurer un débouché convenable aux tonnages correspondants de fructose obtenus. Nous aurons l'occasion d'étudier, dans un autre chapitre, comment se pose le problème d'insérer une production de fructose dans l'économie des produits sucrants.

Pour tourner cette difficulté, on peut observer qu'il est possible de scinder le schéma CETUS en deux parties indépendantes, la première ayant simplement pour but de préparer l'eau oxygénée. Pour celle-ci, on pourrait donc faire simplement appel à la voie « chimique » classique qui fixe elle aussi  $\text{O}_2$  de l'air directement sur  $\text{H}_2$  par l'intermédiaire d'une alkylnthraquinone qui est recyclée. La véritable raison de l'abandon du projet de CETUS n'est cependant pas là. Elle réside, au contraire, dans les progrès qui ont été accomplis, dans le même temps, par la pétrochimie la plus classique, illustrée par le procédé Oxyrane, dont nous allons parler maintenant.

Lorsqu'on ne peut réaliser directement et sélectivement l'oxydation d'un composé organique, on fait appel, depuis longtemps, à la formation puis à la décomposition de peroxyde. Cette technique permet, d'une part, d'utiliser directement l'air comme oxydant et, d'autre part, d'opérer avec une sélectivité suffisante. Elle a, en revanche, l'inconvénient de conduire à des *productions liées*. L'exemple industriel le plus important et le plus ancien de ce type d'opération est évidemment la production conjointe de phénol et d'acétone par le procédé dit « au cumène ».

C'est sur ce principe que, dès le début des années 60, Halcon a cherché à produire l'oxyde de propylène. L'histoire de ce développement a été fort longue car, dans une première étape, c'est le styrène qui était co-produit. Cela signifiait donc que, stœchiométriquement, il fallait mettre simultanément sur le marché à côté des quantités souhaitées d'oxyde de propylène des quantités beaucoup plus importantes de styrène. Ce grand intermédiaire avait certes un vaste marché mais il était déjà produit, par ailleurs, de manière raisonnablement efficace par déshydrogénation directe de l'éthylbenzène. Cependant, cette première voie fut conduite jusqu'à son stade industriel dans une unité implantée en Espagne.

Pour tourner la difficulté de cette co-production encombrante, Halcon allait, dans le courant des années 70, mettre au point une nouvelle voie qui, partant d'isobutane allait permettre d'éviter, au moins en principe, toutes co-productions gênantes par la possibilité, au travers d'un petit nombre d'étapes réactionnelles peu coûteuses (déshydratation + hydrogénation) de revenir à l'isobutane de départ. C'est le procédé qui est décrit à la droite de notre schéma général.

En 1975, Atlantic Richfield et Halcon exploitaient, en commun, la première grande unité industrielle produisant simultanément l'oxyde de propylène et l'alcool butylique tertiaire au Botlek, près de Rotterdam. Jusqu'en 1980, l'isobutane était rare; l'alcool butylique tertiaire (T.B.A.) n'avait pas de valeur spéciale, non plus que l'isobutène d'ailleurs; le T.B.A. était donc reconverti en isobutane par déshydratation et hydrogénation ultérieures. Depuis 80-81, la situation a profondément évolué; en effet :

- le T.B.A. a un usage reconnu et sa demande est devenue importante : c'est un additif pour l'essence sans plomb (il est essentiellement un compatibilisant excellent du méthanol);
- l'isobutane est disponible en grande quantité. Il vient, pour 90 %, des gaz de pétrole de la Mer du Nord, dont il est séparé par le passage dans le complexe de Philips Petroleum à Teeside, en Grande-Bretagne. Philips Petroleum livre au Botlek une coupe butane-isobutane 60-40. Après séparation par distillation, le butane récupéré est isomérisé à son tour par un procédé UOP (phase vapeur, catalyseur au platine, lit fixe).

Le reste de la ressource en isobutane du Botlek vient de diverses raffineries et, en particulier, de celle, voisine, d'Esso à Pernis.

Pour bien comprendre l'intérêt de la voie carburant pour l'alcool butylique tertiaire, il faut souligner que celui-ci est obtenu à partir d'isobutane dont les autres emplois sont limités : c'est un combustible, mais il se vend au prix de la calorie-gaz concurrente; c'est une charge médiocre pour les vapocraqueurs; on ne peut que l'ajouter en quantité très limitée directement aux carburants.

L'idée séduisante de CETUS, rapidement devenue irréaliste, méritait d'être analysée ici avec quelques détails car il est probable qu'elle sera un jour l'archétype des relations complexes qui vont se développer entre les biotechnologies et la chimie.

C'est probablement vers une tout autre et toute nouvelle génération de « grands intermédiaires » que les biotechnologies auront vocation d'orienter la chimie à plus long terme.

L'industrie et l'économie mondiales s'en trouveraient fondamentalement modifiés, car ces grands intermédiaires seraient « universels », à la fois bases de la chimie, sources d'énergie et, peut-être, de denrées alimentaires.

Pour les obtenir, il ne faudrait recourir qu'aux énergies et matières premières ubiquistes et renouvelables : soleil, air, eau et anhydride carbonique.

Ces intermédiaires ultimes et ces biotechnologies du futur devraient être :

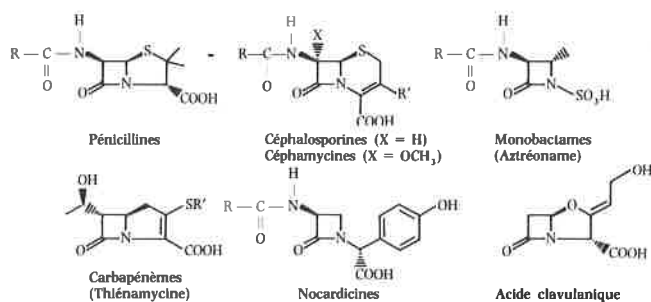
- l'hydrogène par biophotolyse de l'eau;
- des sucres et des amino-acides par photosynthèse et fixation de l'azote *in vitro*, grâce à des « biochips » d'organelles co-immobilisées avec les systèmes enzymatiques adaptés.

Christophe Morin <sup>1</sup>  
Roger Labia <sup>1</sup>

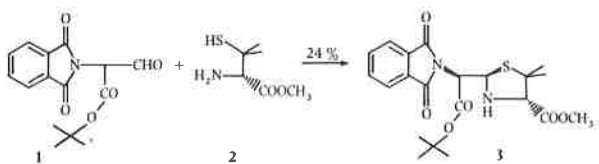
## Synthèses stéréospécifiques de l'anneau enchanté

C'est en effet sous le terme d'anneau enchanté qu'a été évoqué (1) le cycle  $\beta$ -lactame commun aux différentes familles d'antibiotiques comme les pénicillines (ampicilline, oxacilline), les céphalosporines (céphaloridine, céfotaxime) ou les céphamycines (céfoxitine, céfotétan). L'avènement plus récent de composés à spectres d'activité nouveaux et de structures différentes, comportant toutefois tous ce motif  $\beta$ -lactame, comme les carbapénèmes (thiénamycine), les nocardicines ou les monobactames (aztréoname) ainsi que la découverte parallèle d'inhibiteurs de  $\beta$ -lactamases (acide clavulanique) concentrent l'intérêt sur la construction stéréospécifique du cycle azétidinone.

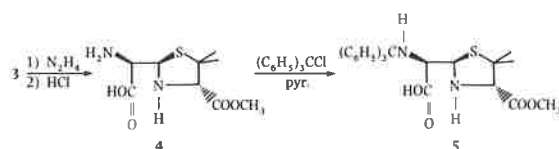
Les quelques morceaux choisis qui suivent, dont nous avons volontairement exclu les réactions de dégradation, d'hémisynthèse ou de synthèse totale non stéréospécifique comme les cycloadditions, ont pour but de donner une idée de la richesse d'invention ainsi que de la diversité des méthodes utilisées.



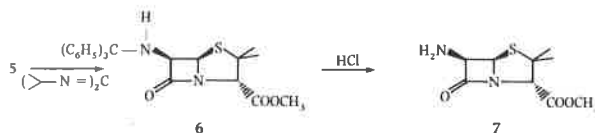
Il convient bien sûr, tout d'abord, de rappeler les efforts primordiaux de Sheehan et Henery-Logan (2) qui ont abouti à la première synthèse totale de la pénicilline G (3, 4).



La thiazolidine 4, intermédiaire clef, est accessible à partir de la pénicillamine 2. Ainsi, cette dernière condensée avec l'aldéhyde 1 conduit avec un rendement de 24 % en l'isomère 3 souhaité. La coupure (hydrazine puis acide chlorhydrique) des groupes protecteurs des fonctions amine et acide permet ensuite d'obtenir 4.

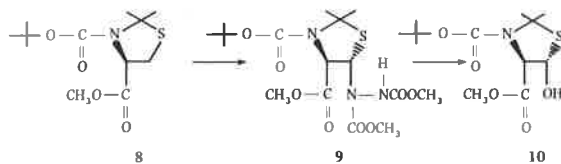


Par action du chlorure de trityle, l'amine primaire est sélectivement protégée pour donner 5. L'étape critique de la synthèse, cette cyclisation en  $\beta$ -lactame, sur laquelle tant d'efforts avaient déjà porté (5), est effectuée par action d'une carbodiimide : 6 est obtenu avec un rendement de 27 %.



Ce succès a été en particulier attribué au choix du groupe trityle qui empêche la participation de l'amine primaire lors de la cyclisation. Le déblocage final (acide chlorhydrique) conduit alors à l'acide amino-6 pénicillanique 7 sur lequel peuvent être branchées par simple acyclation diverses chaînes latérales.

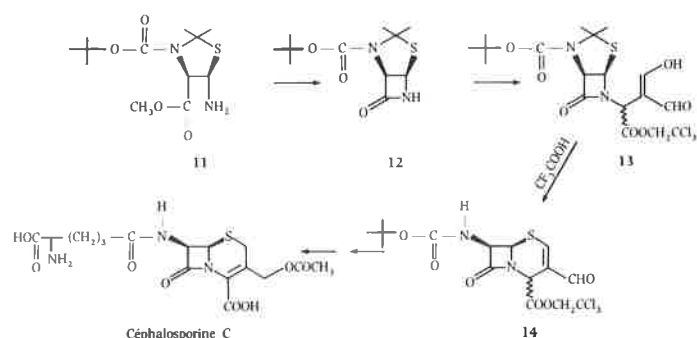
La synthèse historique (6) de Woodward et coll. mérite bien sûr ensuite d'être évoquée. Partant de la cystéine, un premier cycle, provisoire, est construit; c'est en effet lui qui va permettre l'introduction stéréospécifique du second atome d'azote. Ainsi, par action d'un excès d'azodicarboxylate de méthyle sur 8, l'hydrazoester 9 est obtenu avec une stéréochimie trans. La dégradation oxydante de cet hydrazide conduit alors avec rétention de configuration à l'hydroxy ester 10; l'introduction de l'atome d'azote (déplacement du mésylate correspondant et réduction de l'azide intermédiaire) avec inversion de configuration donne la jonction de cycle cis désirée. La structure de l'amine ester 11 ainsi obtenue a été confirmée par analyse radiocristallographique.



<sup>1</sup> Laboratoire de chimie appliquée aux corps organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue Buffon, 75005 Paris.

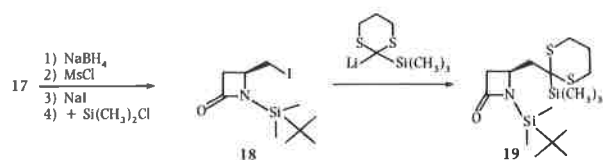
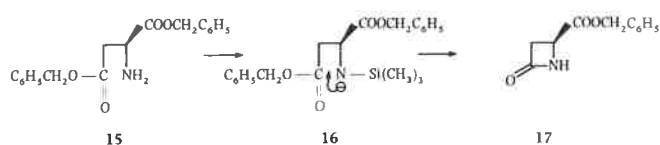


Le cycle azétidinone proprement dit **12** a ensuite été obtenu par action du triisopropyl aluminium. Après alkylation de l'azote, le cycle thiazolidine est alors ouvert et le réarrangement en milieu acide de **13** conduit directement au système bicyclique **14** caractéristique des céphalosporines. six étapes permettent d'ailleurs ensuite d'accéder à la céphalosporine C naturelle (**7, 9**).



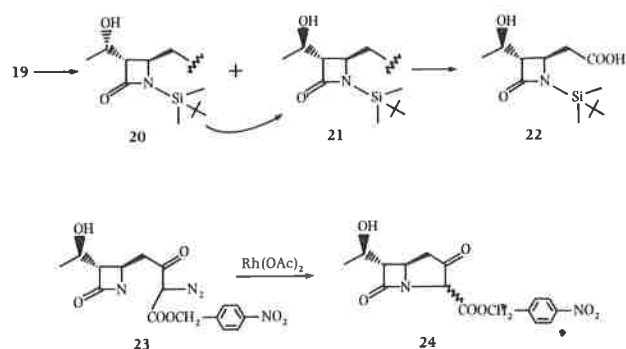
Bien qu'il ait les apparences de la simplicité, ce schéma est en fait tout à fait caractéristique de la complexité de ce système hétérocyclique et des connaissances issues du très important effort des années 40 (General Penicillin Committee) (**5**).

Depuis, des schémas plus simples dans leur conception sont apparus et notre troisième exemple concerne les carbapénèmes (**10, 12**) puisqu'il s'agit de la synthèse totale de la thiénamycine par le groupe Merck (**13**). La puissance de cette synthèse réside, en particulier, dans le choix de la matière première, de chiralité unique, à partir de laquelle le contrôle de la pureté optique va cependant être total. Ainsi, la monosilylation du diester benzylique **15**, dérivé de l'acide L-aspartique, permet, par action d'un magnésien, la cyclisation en  $\beta$ -lactame par l'intermédiaire de **16**. **17** cristallise directement du milieu réactionnel avec un rendement de 70 % et conservation totale de la pureté optique. Le dérivé iodé **18** est ensuite préparé par une suite de réactions classiques, avec un rendement global à partir de l'acide aspartique de départ d'environ 50 % !

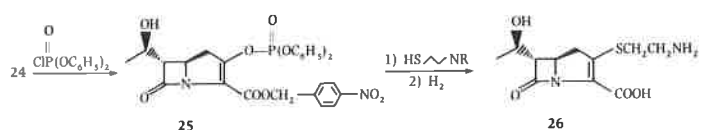


L'extension de chaîne conduit ensuite à l'acide masqué **19**. Le contrôle de la stéréochimie de la chaîne latérale va alors être obtenu à l'aide du centre asymétrique existant : l'action d'une base forte non nucléophile crée l'anion en  $\alpha$  du carbonyl et celui-ci condensé sur l'acétaldéhyde (ou sur l'acétyl imidazole, ce qui est alors suivi d'une réduction) conduit au mélange d'alcools épimères trans **20** et **21**. Le passage de **20** à l'épimère désiré **21** s'effectue par oxydation suivie d'une réduction stéréosélective par un borohydrure encombré; ainsi le contrôle de ce centre s'effectue avec un rendement de 90 %. Le reste de la synthèse consiste en l'obtention du système bicyclique propre aux carbapénèmes; après régénération de la fonction acide (chlorure mercurique puis eau oxygénée) pour donner **22** puis élongation, la fonction amine est déprotégée ce qui est suivi de l'introduction d'un groupe diazo.

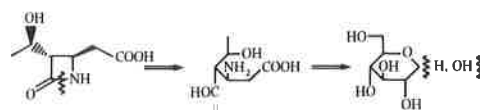
Tout est alors prêt pour la cyclisation de **23**. Les conditions sont en fait très douces (quantité catalytique d'acétate de rhodium) ce qui permet d'obtenir **24** par l'intermédiaire d'un carbène.



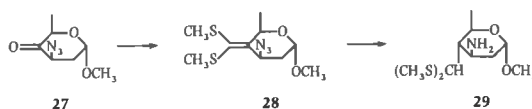
La synthèse est presque achevée; passage par un ester d'énol **25**, puis réaction avec une cystéamine protégée et déblocage final conduisent à la thiénamycine naturelle **26**. Cette synthèse est un modèle du genre tant dans sa conception que dans l'efficacité de sa réalisation.



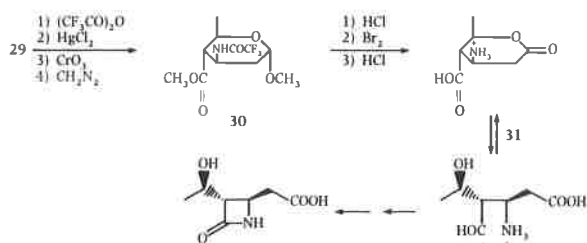
La présence de trois centres asymétriques contigus chez la thiénamycine a conduit l'équipe d'Hanessian (**14**) à utiliser le glucose comme matière première en effectuant l'analyse rétrosynthétique suivante :



Par une suite de réactions classiques, dix étapes permettent d'obtenir l'azido cétone **27** à partir du glucose. L'introduction de la fonction acide à partir de **27** mérite quelques commentaires.

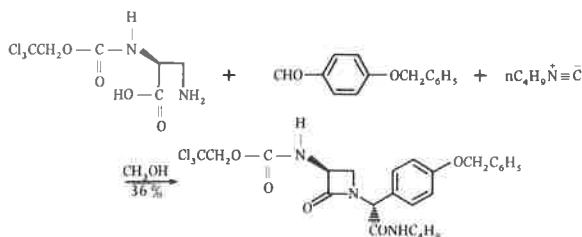


L'anion du dithioacétal d'un formyl phosphonate permet une réaction de Wittig-Horner conduisant à **28**. La réduction stéréospécifique du thioacétal de cétone ainsi obtenu a été effectuée en utilisant le substituant en  $\alpha$  comme contrôle interne de la stéréochimie. En effet la réduction immédiate de l'azide en amine permettra la coordination de cette dernière avec l'agent réducteur. Ainsi l'approche de l'hydrure se fera de manière syn et le dithioacétal obtenu sera trans, comme cela est représenté sur **29**. Les transformations suivantes sont classiques : passage de l'aldéhyde protégé à l'ester **30** puis oxydation en lactone **31** et déprotections finales. On reconnaît alors dans **31** le précurseur du  $\beta$ -lactame optiquement actif déjà rencontré dans la synthèse de Merck.

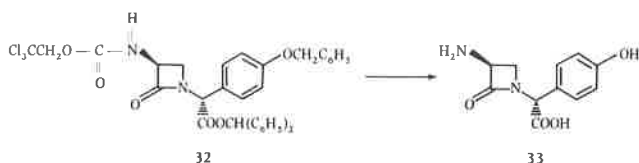


Cette synthèse n'est évidemment pas directement comparable à l'utilisation directe de la seule chiralité d'un acide aminé comme précédemment et, en ce sens, il s'agit là de « sur mesure » qu'une conception originale rend néanmoins tout à fait intéressante.

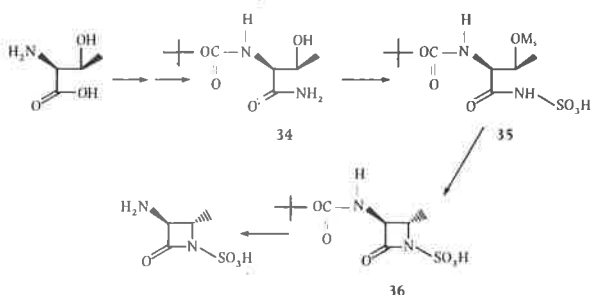
De manière tout à fait frappante par contraste, la synthèse de l'enchaînement de base rencontré dans la nocardicine (15, 18) est directement obtenu par réaction de Ugi à partir de l'acide L-diamino-2,3 propionique, d'un benzaldéhyde substitué et d'un isonitrile (19) :



Bien que le mélange d'épimères soit obtenu dans un rapport voisin de 1 : 1, le passage aux esters méthyliques (PCl<sub>5</sub> suivi de CH<sub>3</sub>OH) conduit à une épimérisation partielle (rapport de 5 : 3). Celle-ci est totale lorsque l'on utilise l'ester de benzhydryle 32, ce qui conduit donc à la bonne configuration. Il ne reste alors qu'à enlever les groupes protecteurs par action du zinc en milieu acétique suivie d'hydrogénolyse. Le rendement global de la synthèse de 33 est un spectaculaire 38 %.



Le même souci d'efficacité se retrouve dans le schéma très simple proposé par le groupe de Squibb (20) pour la synthèse de monobactames (21, 22).



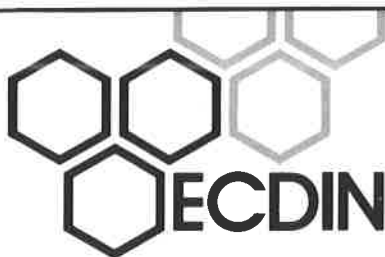
L'amide 34 dérivé de la thréonine est métylé puis sulfonylé pour donner 35; la cyclisation en β-lactame 36 s'effectue de manière très simple avec inversion de configuration par action du bicarbonate de potassium avec un rendement de 99%! Un traitement acide régénère alors la fonction aminée latérale sur laquelle peut être branchée une chaîne (aztréoname).

Il convient de noter qu'en ce qui concerne les monobactames la synthèse totale est irremplaçable : aucun des dérivés naturels de ce type isolés à ce jour n'a pu être utilisé pour la préparation d'analogues (au contraire des réactions de dégradation observées par exemple en série pénicilline).

Il est ainsi d'ailleurs vraisemblable que la place de la synthèse totale dans le domaine des β-lactames ira croissant, car elle seule permet la diversité des squelettes ainsi que les variations, que l'on pourrait croire infinies, des substituants de cet anneau enchanté.

## Bibliographie

- (1) J. C. Sheehan, « The enchanted ring », The MIT Press, 1982.
- (2) J. C. Sheehan, K. R. Henery-Logan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 3089.
- (3) A. Fleming, *Brit. J. Exp. Pathol.*, 1929, **10**, 226.
- (4) E. Chain, H. W. Florey, A. D. Garner, N. G. Heatley, M. A. Jennings, J. Orr-Ewing, A. G. Sanders, *Lancet*, 1940, **239**, 226.
- (5) « The chemistry of penicillin », H. T. Clarke, J. R. Johnson, Sir R. Robinson Eds, Princeton University Press, 1949.
- (6) R. B. Woodward, K. Heusler, J. Gosteli, P. Naegeli, W. Oppolzer, R. Ramage, S. Ranganathan, H. Vorbrüggen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 852.
- (7) G. G. F. Newton, E. P. Abraham, *Nature*, 1955, **175**, 548.
- (8) G. G. F. Newton, E. P. Abraham, *Biochem. J.*, 1961, **79**, 377.
- (9) D. C. Hodgkin, E. N. Maslen, *Biochem. J.*, 1961, **79**, 393.
- (10) G. Albers-Schonberg, B. H. Arison, O. D. Hensens, J. Hirshfield, K. Hoogsteen, E. A. Kacza, R. E. Rhodes, J. S. Kahan, F. M. Kahan, R. W. Ratcliffe, E. Walton, L. J. Ruswinkle, R. B. Morin, B. G. Christensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 6491.
- (11) F. P. Tally, N. V. Jacobus, S. L. Gorbach, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1978, **14**, 436.
- (12) S. S. Weaver, G. P. Bodey, B. M. Le Blanc, *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1979, **15**, 518.
- (13) T. N. Salzmann, R. W. Ratcliffe, B. G. Christensen, F. A. Bouffard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6161.
- (14) S. Hanessian, D. Desilets, G. Rancourt, R. Fortin, *Can. J. Chem.*, 1982, **60**, 2292.
- (15) H. Aoki, H. Sakai, M. Kohsaka, T. Konomi, J. Hosoda, Y. Kubochi, E. Iguchi, H. Imanaka, *J. Antibiotics*, 1976, **29**, 492.
- (16) J. Hosoda, T. Konomi, N. Tani, H. Aoki, H. Imanaka, *Agr. Biol. Chem.*, 1977, **41**, 2013.
- (17) M. Hashimoto, T. Komori, T. Kamiya, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 3023.
- (18) T. Kamiya, T. Oku, O. Nakaguchi, H. Takeno, M. Hashimoto, *Tet. Letters*, 1978, 5119.
- (19) M. Hatanaka, N. Noguchi, T. Ishimaru, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1982, **55**, 1234.
- (20) C. M. Cimarusti, D. P. Bonner, H. Breuer, H. W. Chang, A. W. Fritz, D. M. Floyd, T. P. Kissick, W. H. Koster, D. Kronenthal, F. Massa, R. H. Mueller, J. Pluscec, W. A. Slusarchyk, R. B. Sykes, M. Taylor, E. R. Weaver, *Tetrahedron*, 1983, **39**, 2577.
- (21) A. Imada, K. Kitano, K. Kintaka, M. Muroi, M. Asai, *Nature*, 1981, **289**, 590.
- (22) W. L. Parker, W. H. Koster, C. M. Cimarusti, D. M. Floyd, W. Liu, M. L. Rathnum, *J. Antibiotics*, 1982, **35**, 189.



**Environmental Chemicals Data and Information Network**

- Un répertoire de données sur les produits chimiques intéressant l'environnement
- Maintenant accessible en ligne du centre principal Datacentralen

#### DC host centre

- La banque de données, développée à *Ispira au Centre Commun de Recherches de la Commission des Communautés Européennes*, est un outil destiné tant aux gestionnaires en matière d'environnement et aux responsables de la sécurité sur les lieux de travail qu'aux décideurs gouvernementaux, à l'industrie ou aux instituts de recherche.
- ECDIN contient des données sur
  - \* La santé et la sécurité sur le lieu du travail
  - \* Les seuils organoleptiques
  - \* L'identité des substances chimiques et leurs synonymes
  - \* Les structures chimiques
  - \* La production des substances chimiques
  - \* Les méthodes analytiques
  - \* Les usages
  - \* La toxicité

**DC host centre**

I/S DATACENTRALEN af 1959

Retortvej 6-8, DK-2500 Valby, Copenhagen,  
Danmark

Tel.: (451) 46 81 22, Telex: 27122 DC DK

Si vous êtes intéressé,  
veuillez remplir ce talon  
et le renvoyer à

**DC host centre**

Organisation: .....

Nom: .....

Adresse: .....

Pays: .....

Tel.: ..... Telex: .....

Je souhaite recevoir des informations  
plus détaillées

Je souhaite assister à un cours de  
formation\*

\* De préférence (indiquer le pays  
et la ville):

## 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.

# CAS ONLINE<sup>®</sup>

The Chemical Search System  
From Chemical Abstracts Service



permet d'obtenir sur un terminal en interrogeant par les structures et par les mots-clés :

- les références
  - les résumés
- contenus dans les publications de Chemical Abstracts Service \*

le **CNIC**

- organise des sessions de formation pour apprendre à interroger **CAS ONLINE**
- assure l'assistance technique auprès des utilisateurs de **CAS ONLINE**
- peut interroger pour vous **CAS ONLINE**

\* l'ensemble des publications de Chemical Abstracts Service est diffusé par le CNIC

Le CNIC vous permet de maîtriser votre information. Vous pouvez accéder directement à toutes les bases de données et obtenir les publications françaises et étrangères qui vous sont indispensables.

Deux possibilités s'offrent à vous :

- Confier à nos ingénieurs vos questions et/ou la veille technologique et scientifique dans votre domaine,
- Interroger vous-même après avoir suivi un stage de formation.

## CARTE REPONSE

Je souhaiterais :

- recevoir une documentation sur CAS ONLINE
- assister à une démonstration
- recevoir un ingénieur du CNIC



**CENTRE NATIONAL DE L'INFORMATION CHIMIQUE**

28 ter, rue Saint-Dominique  
75007 Paris - Tél. : (1) 551.37.40





pour permettre  
aux chimistes  
un libre accès à toutes  
les sources d'information  
dont ils peuvent avoir besoin  
le CNIC  
leur propose  
un nouveau service :

**CAS ONLINE<sup>®</sup>**

The Chemical Search System  
From Chemical Abstracts Service



**LE CENTRE NATIONAL DE L'INFORMATION CHIMIQUE**

28 ter, RUE SAINT-DOMINIQUE - 75007 PARIS - TEL. : (1) 551.37.40 + - TELEX : 202 634

nom .....

société ou  
centre de recherches

fonction

adresse .....

tél. ....



**CNIC**

CENTRE NATIONAL  
DE L'INFORMATION  
CHIMIQUE

28 TER, RUE  
SAINT-DOMINIQUE

75007 PARIS

pour avoir  
des  
renseignements  
sur  
CAS ONLINE  
appelez le  
CNIC  
au  
(1) 551.37.40  
ou  
retournez la  
carte ci-jointe





## LES VERRES HALOGÉNÉS

Marcel Poulain <sup>1</sup>

*Il y a tout juste dix ans qu'ont été découverts les premiers verres de fluorures lourds. Ce sont maintenant des matériaux industriels en plein développement. Ils ouvrent des perspectives nouvelles aussi bien dans les technologies infrarouge que dans les télécommunications à très longue distance. L'inventaire de leurs possibilités n'en est qu'à son début dans de nombreux domaines tels que les capteurs à fibres optiques, les lasers et le génie chimique. Mais l'aspect sans doute le plus attrayant réside dans le caractère imprévisible de la découverte qui, en retour, modifie les concepts traditionnels des modes de formation vitreuse, débouchant à terme sur la synthèse de nouveaux matériaux.*

### I. Introduction

Lorsque, au matin du 15 mars 1974, mon frère Michel me montra les superbes cristaux qu'il venait d'obtenir, il ne savait pas encore que ces cristaux étaient en réalité des morceaux de verre : les premiers verres fluorés à base de  $ZrF_4$  (1). Nous ne réalisons pas que commençait de s'écrire un nouveau chapitre de la science du verre. Les retombées de cette découverte sont, en effet, particulièrement sensibles non seulement par l'éclairage nouveau qu'elle jette sur la structure et le mécanisme de la formation des verres, mais aussi par ses applications technologiques potentielles.

Le hasard [notion scientifique, comme chacun sait (2)] semble avoir présidé à cette découverte : ce n'était évidemment pas un verre que l'expérimentateur attendait. Néanmoins, la synthèse de ces premiers verres fluorés revêt, après coup, un caractère inéluctable et nécessaire. Les travaux menés antérieurement avaient, en effet, mis en évidence une évolution structurale particulière dans les complexes fluorés du zirconium : à côté de composés cristallisés bien ordonnés tels que  $MZrF_6$  et  $LnZrF_7$ , de nombreuses phases non-stœchiométriques, de formulation générale  $(M, Zr)F_{3+x}$ , présentaient un double caractère d'ordre et de désordre (3). Le désordre était celui de la distribution des anions  $F^-$  [le concept de « verre d'anion » a même été formulé (4)], tandis que la répartition des cations s'effectuait suivant un ordre rigoureux, restituant à l'échelle macroscopique une symétrie globale élevée, généralement cubique (5). Il était dès lors logique qu'une perturbation supplémentaire de la distribution cationique, jointe au désordre du réseau anionique, aboutisse à la formation d'une phase vitreuse au sein de laquelle le caractère aperiodique s'applique à la fois aux anions et aux cations.

L'aptitude du zirconium à former des polyèdres de coordination variables ( $ZrF_6$ ,  $ZrF_7$ ,  $ZrF_8$ ) constitue un élément favorable à une structure désordonnée. Ce n'est pas, pour autant, un facteur déterminant puisque, comme nous allons le voir, la formation de verre est un phénomène assez général dans les systèmes fluorés avec ou sans zirconium.

### II. Systèmes vitreux

#### 1. Fluorure de zirconium

Le champ de cet article exclut les verres de fluorobéryllates connus de longue date, et dont l'on trouvera par ailleurs une bonne revue (6). Les premiers verres à base de  $ZrF_4$  ont été isolés dans le système ternaire  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $NaF$  (1), représenté à la figure 1. Le tracé en pointillés se rapporte à l'étude originale de 1974 dans laquelle la synthèse était effectuée à partir des fluorures anhydres en tubes scellés de nickel. Une détermination ultérieure, par fusion en creuset ouvert de platine et trempe du mélange liquide entre deux pièces métalliques, conduit à la zone vitreuse la plus étendue correspondant à une vitesse de refroidissement plus élevée. Ces premiers verres ne pouvaient être obtenus qu'à l'état de petits éclats ou d'échantillons de faible épaisseur. Il est apparu rapidement que l'adjonction de fluorures de Terres rares ou de thorium diminuait la vitesse de recristallisation du liquide au refroidissement. Par ailleurs, le sodium ne s'est pas avéré indispensable. Les premiers verres fluorés ont ainsi été isolés dans les systèmes ternaires  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $ThF_4$  et  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LnF_3$  ( $Ln$  = Terre rare) représentés à la figure 2 (7, 8). La plupart des verres de fluorozirconate étudiés et

<sup>1</sup> Université de Rennes, Campus de Beaulieu, Laboratoire de chimie minérale D, avenue du Général-Leclerc, 35042 Rennes Cedex.

Tableau 1. Compositions de verres halogénés.

Ident.	ZrF <sub>4</sub>	ThF <sub>4</sub>	AlF <sub>3</sub>	ZnF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>	YF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	CdF <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	BiCl <sub>3</sub>	KCl
ZBT	57,5	8,7			33,8							
ZBL	60				34		8					
ZTL	50	43					7					
ZBLA	57		4		34		5					
BATY		22,6	28,7		20	28,7						
YABC			40		20	20		20				
BTYZn		28,3		28,4	15	28,3						
CBiK									40	30	70	30
XCB4					30							

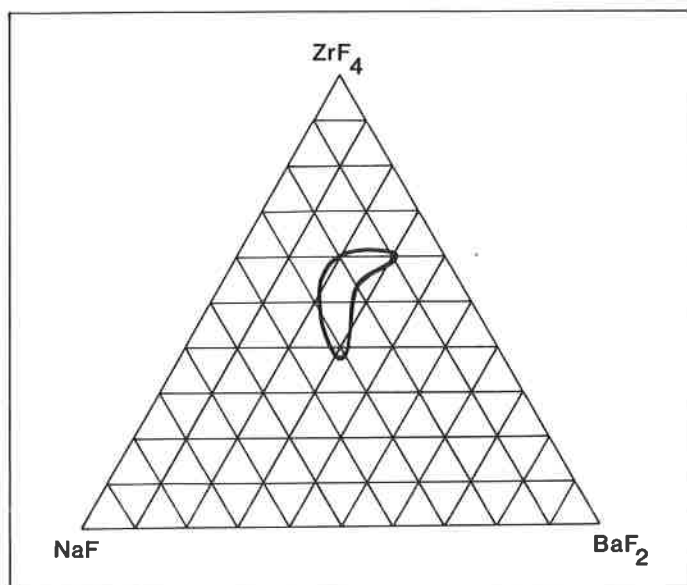


Figure 1. Zone de formation vitreuse dans le diagramme ternaire ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-NaF.

développés actuellement dérivent de ces systèmes. Ils contiennent habituellement quelques additifs tels que AlF<sub>3</sub> dont le rôle stabilisateur a été démontré. De nombreux autres systèmes vitreux à base de ZrF<sub>4</sub> ont été étudiés, et parmi eux les combinaisons ZrF<sub>4</sub>-ThF<sub>4</sub>-MF<sub>3</sub> qui forment les verres aux meilleures caractéristiques thermomécaniques (9).

## 2. Fluorure d'aluminium

L'aptitude vitrificatrice du fluorure d'aluminium fut mise en évidence, pour la première fois en 1946, par K. H. Sun, dans des systèmes tels que AlF<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub>-MF<sub>2</sub> (10). Ces verres, considérés comme marginaux, ne furent pas développés par la suite. Ce n'est que récemment que des verres plus stables ont été isolés en associant AlF<sub>3</sub> à des fluorures alcalino-terreux ou de Terre rare (11-13), comme le montre, à titre d'exemple, la figure 3.

## 3. Verres dérivés de fluorures de métaux de transition

La famille de verres fluorés la plus vaste est probablement celle qui est générée par les fluorures de métaux de transition 3d, M<sub>i</sub>F<sub>2</sub> (M<sub>i</sub> = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) et (M'<sub>i</sub> = V, Cr, Fe, Ga, In) en combinaison avec les fluorures alcalins, alcalino-terreux ou équivalents (14, 16). La figure 4 donne un exemple de ce type de verre découvert en 1976, à l'Université du Maine (ERA C.N.R.S. n° 609). La préparation de ces verres requiert habituellement une grande vitesse de trempe. Des compositions plus stables ont toutefois été isolées, en particulier dans la série des fluorozincates qui constitue le groupe le plus important. On a reporté à la figure 5

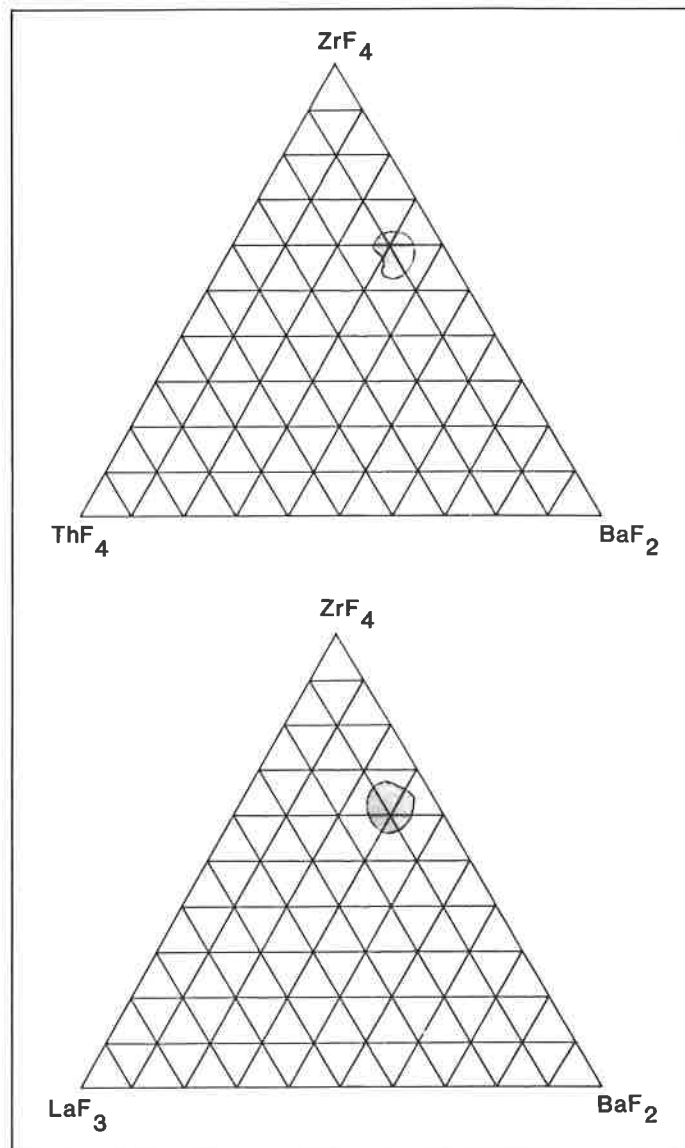


Figure 2. Zone de formation vitreuse dans les systèmes ternaires ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub> (a) et ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> (b).

la zone de formation vitreuse d'un verre à base de ZnF<sub>2</sub> et de ThF<sub>4</sub> largement étudié par ailleurs pour ses propriétés optiques (17, 18).

## 4. Autres verres fluorés

L'absence de critères décisifs de l'aptitude à la vitrification a conduit les chercheurs à mener des explorations systématiques avec les fluorures les plus variés. Il est ainsi apparu que des phases vitreuses

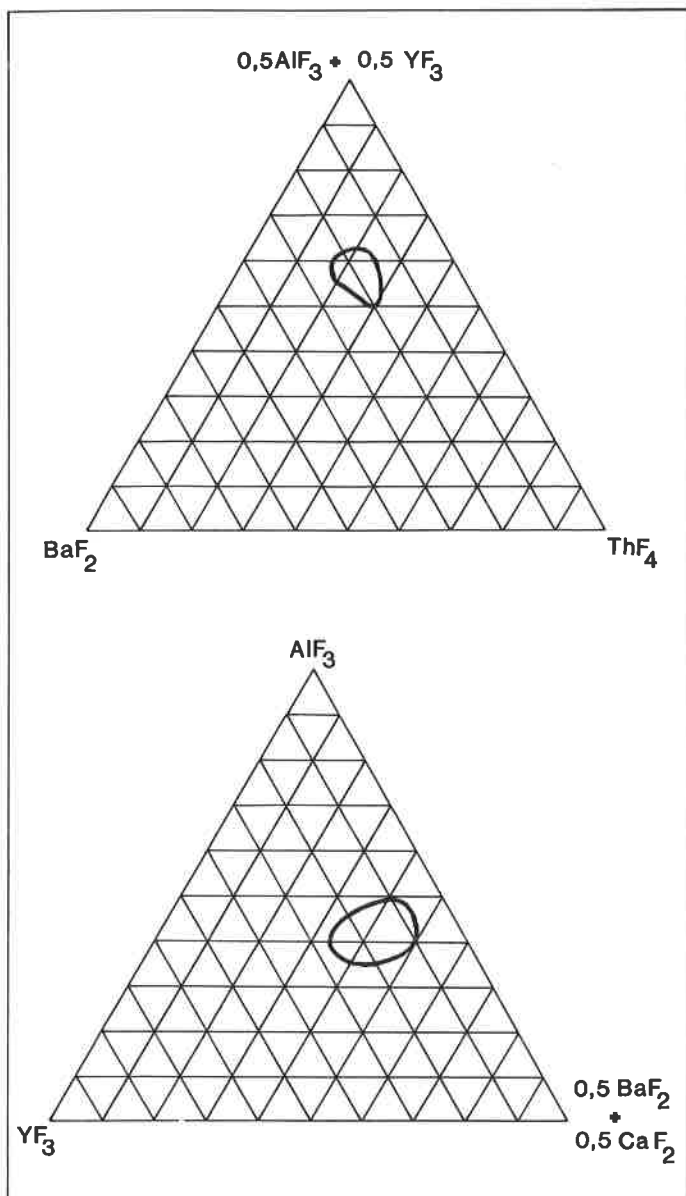


Figure 3. Zone vitreuse dans les systèmes  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4$  (a) et  $\text{AlF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2\text{-CaF}_2$  (b).

pouvaient être obtenues dans de très nombreux systèmes. Les cations vitrificateurs peuvent être le thorium (19, 20), l'uranium (21), le scandium (22), les Terres rares, le titane, l'indium (16, 23) et le cadmium (24). Trois diagrammes typiques sont présentés à la figure 6.

### 5. Verres chlorés

Les recherches entreprises sur les verres fluorés se sont naturellement étendues aux halogènes plus lourds. Le chlorure de zinc qui, par sa coordinence 4, s'apparente au silicium, est demeuré longtemps le seul verre chloré connu (25). De nouveaux systèmes vitreux ont été explorés récemment tels ceux qui dérivent de  $\text{BiCl}_3$  (26),  $\text{CdCl}_2$  (27) et  $\text{ThCl}_4$  (28).

### 6. Verres halogénés mixtes

Loin d'être un obstacle à la vitrification, l'association d'anions différents semble souvent un élément favorable. Des verres d'halogénures mixtes de cadmium (29), de bismuth (30), d'argent ou de plomb (31) ont ainsi été caractérisés. Un exemple est représenté à la figure 7.

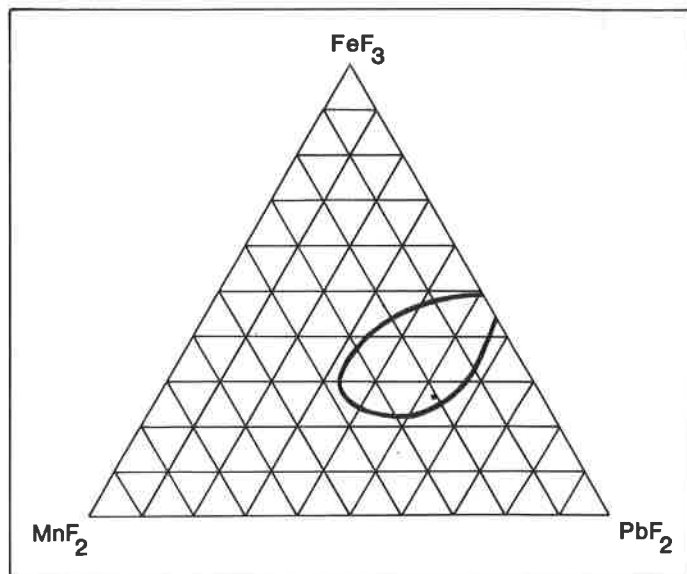


Figure 4. Zone vitreuse dans le système  $\text{FeF}_3\text{-PbF}_2\text{-MnF}_2$ .

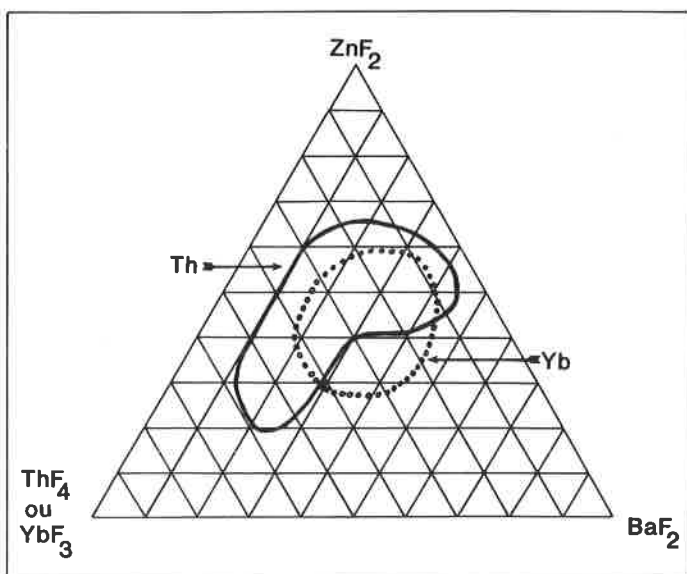


Figure 5. Zones vitreuses dans les systèmes ternaires  $\text{ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-ThF}_4$  ou  $\text{YbF}_3$ .

## III. Propriétés physiques générales

### 1. Résistance à la corrosion

La bonne tenue d'un verre dans un environnement courant constitue une condition essentielle de son développement technologique. Les verres fluorés, dans leur immense majorité, sont stables à l'air ambiant, même humide. Certains verres de fluorozirconate et fluorozincate sont même résistants aux solutions aqueuses. Enfin, ils sont insensibles aux agents fluorants les plus agressifs ( $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{HF}$ ) (32). C'est ainsi que la première application pressentie des verres fluorés découle de leur résistance aux agents fluorants. A l'état massif, mais surtout sous forme d'émaux et de revêtements, ils permettent la manipulation aisée des réactifs fluorés, y compris les solutions aqueuses de  $\text{HF}$ .

Les verres contenant des halogènes plus lourds sont, en règle générale, beaucoup plus sensibles à l'attaque de l'eau. Certains sont même franchement hygroscopiques. Leur mise en œuvre

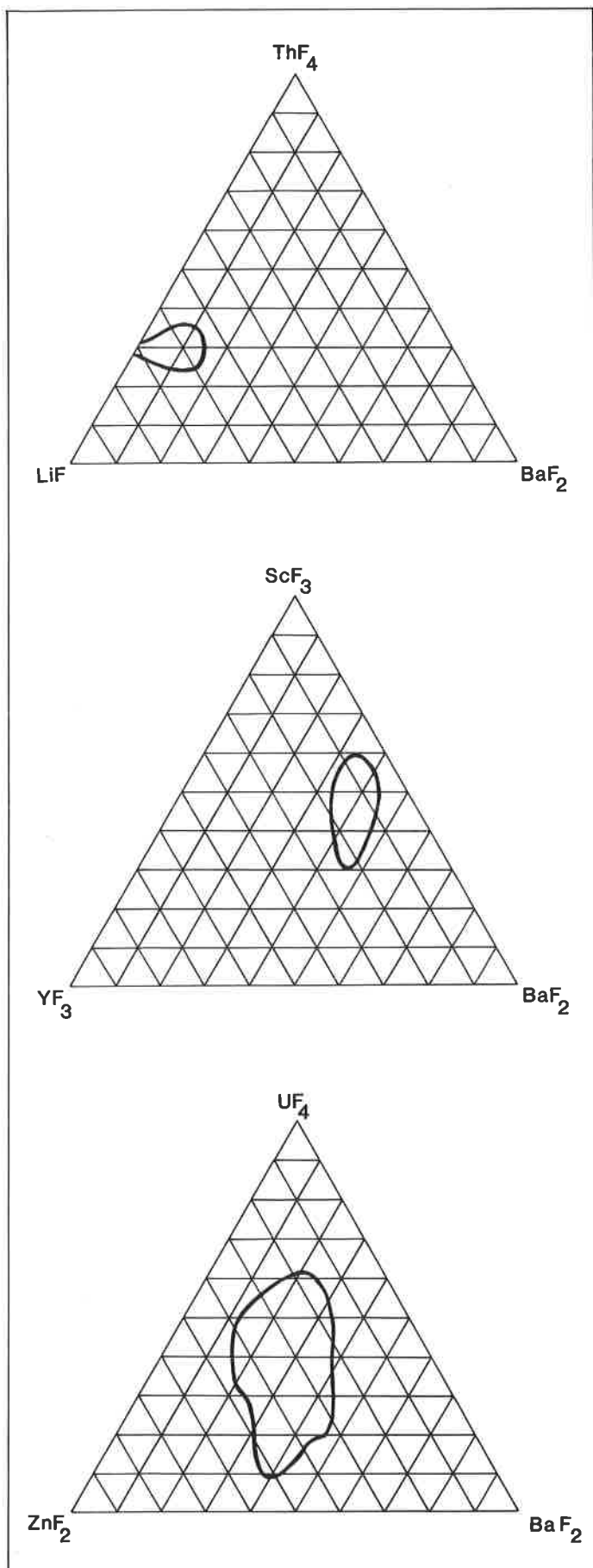


Figure 6. Zones vitreuses dans les systèmes ternaires :  $\text{ThF}_4\text{-LiF-BaF}_2$  (a),  $\text{ScF}_3\text{-YF}_3\text{-BaF}_2$  (b),  $\text{UF}_4\text{-ZnF}_2\text{-BaF}_2$  (c).

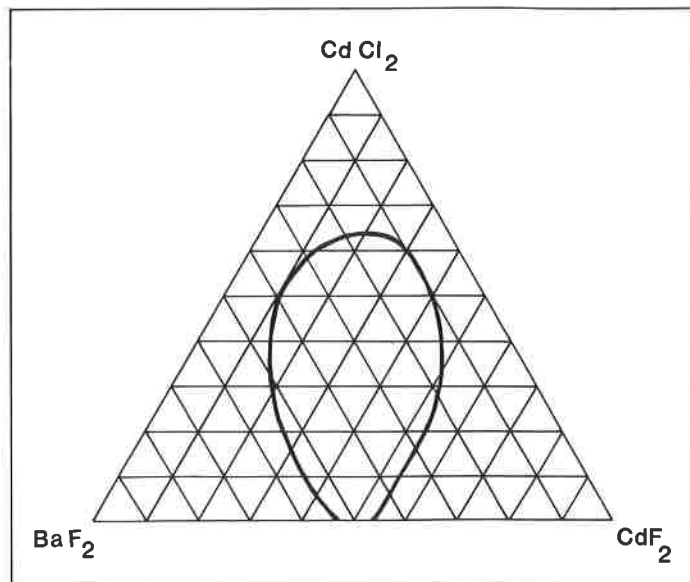


Figure 7. Verre aux halogénures de cadmium dans le système  $\text{CdCl}_2\text{-CdF}_2\text{-BaF}_2$ .

industrielle reste donc subordonnée à la réalisation de revêtements ou traitements de surface vraiment efficaces. En cas d'insuccès, il reste évidemment les projets futuristes de liaison par fibres optiques dans l'espace (par exemple entre satellites), pour lesquels les problèmes d'humidité ne se posent plus.

## 2. Caractéristiques thermomécaniques

Les verres halogénés ont en commun un assez bas point de fusion et, de ce fait, une faible valeur de  $T_G$ , la température de transition vitreuse. Celle-ci se situe vers  $300^\circ\text{C}$  en moyenne pour les verres fluorés, mais elle est sensiblement plus basse pour les verres halogénés, parfois proche de l'ambiante. Le coefficient de dilatation, qui est globalement corrélé à  $T_G$  (33), atteint des valeurs élevées (inférieures à  $200 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  pour les verres fluorés, et supérieures pour les autres). Plus mous que les verres silicatés, les verres fluorés sont cependant plus durs que la fluorine. Leur résistance à la fracture est comparable à celle des verres de chalcogénures (34).

## 3. Cristallisation

A quelques exceptions près, les verres halogénés recristallisent par chauffage au-dessus de  $T_G$ . L'exotherme est facilement mis en évidence par analyse thermique différentielle. La figure 8 reproduit une courbe d'A.T.D. caractéristique qui fait ressortir les trois phénomènes majeurs : la transition vitreuse, la recristallisation et la fusion. La transition vitreuse est mise en évidence par la variation de l'ordonnée de la ligne de base, qui reflète directement le changement de capacité calorifique entre l'état vitreux solide et l'état de liquide surfondu. Le pic de recristallisation se situe entre  $T_G$  et la fusion. Sa position et sa forme dépendent des paramètres cinétiques de la cristallisation. Celle-ci obéit à une loi de type Arrhénius dont l'énergie d'activation est aussi celle qui régit l'évolution de la viscosité avec la température (35, 36). La nucléation est de type homogène et survient entre la fusion et la transition vitreuse (37, 38). Ceci pose des problèmes particuliers pour la mise en forme — spécialement pour le tirage de fibres optiques. Le pic de fusion se rapporte aux phases qui ont cristallisé lors de la montée en température : l'état liquide, quoique surfondu et donc métastable, est déjà atteint lors de la transition vitreuse. Pour la plupart des verres connus, la température de fusion est corrélée à  $T_G$  suivant la relation (en Kelvins) :  $T_G/T_F \sim 2/3$  (39). Cette règle empirique dont le fondement est encore mal connu s'applique également aux verres halogénés (6).

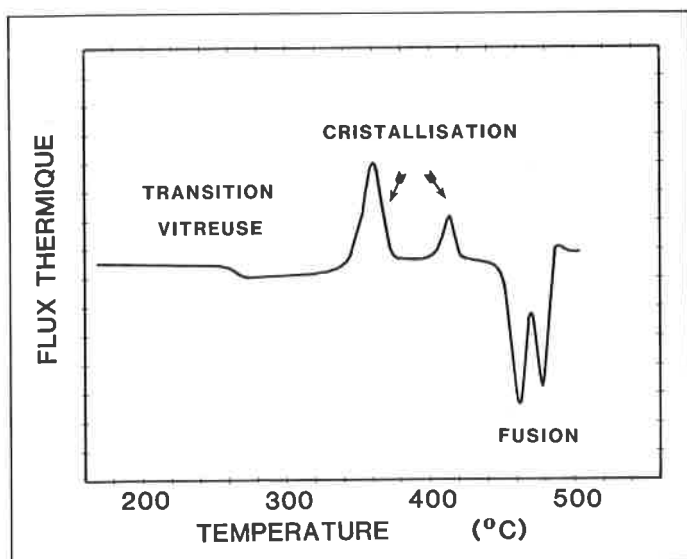


Figure 8. Courbe d'analyse calorimétrique différentielle d'un verre de fluorozirconate du système  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $NaF$ - $AlF_3$ .

#### 4. Viscosité

On sait qu'à la transition vitreuse, la viscosité du verre est d'environ  $10^{13}$  poises. Comme  $T_G$  et  $T_F$  sont corrélées, l'évolution de la viscosité  $\eta$  avec la température dépend fortement de la valeur observée à la fusion : plus elle est élevée et plus elle évolue lentement. Ce paramètre est déterminant pour la mise en forme du verre, chaque opération technique (pressage, soufflage, fibrage) devant s'effectuer dans un domaine précis de viscosité.

La caractéristique majeure des verres halogénés est précisément leur très faible viscosité ( $< 1$  poise) à la température de liquidus. Ceci rend leur mise en forme difficile et, accessoirement, favorise les processus de recristallisation.

#### 5. Propriétés électriques

Les verres fluorés sont des isolants électroniques. Leur excellente adhérence sur l'aluminium et ses alliages permet d'envisager leur utilisation pour certains circuits hybrides en microélectronique. Ils manifestent, toutefois, une conductivité ionique par anions  $F^-$  (40) qui ouvre la voie à quelques applications électrochimiques, telles que les électrodes spécifiques aux ions  $F^-$ .

#### 6. Structure

Les règles structurales présidant à la formation des verres d'oxydes ont été formulées par W. H. Zachariasen, en 1932 (41). On a longtemps pensé qu'elles étaient universelles : elles pouvaient en effet s'appliquer aussi aux verres dérivés de  $BeF_2$  et  $ZnCl_2$  et s'étendre aux verres de chalcogénures. Pour l'essentiel, ces règles indiquent que les polyèdres de coordination des cations vitrificateurs doivent être petits (triangles, pyramides ou tétraèdres) et liés par les sommets.

Dans les verres fluorés, cependant, la coordinence du zirconium est élevée : 6, 7 ou 8, et nombre de polyèdres sont liés par des arêtes aussi bien que par des sommets. La situation est analogue pour les autres verres de fluorures de métaux lourds. Les verres fluorés constituent ainsi l'exception la plus flagrante aux règles de Zachariasen.

La description classique reposant sur le concept de réseau vitreux posant quelques problèmes, un autre modèle à caractère ionique a dû être proposé (42) : c'est celui d'une distribution désordonnée d'anions au sein de laquelle les cations sont insérés de façon

aléatoire dans des sites qui correspondent à leur cristalochimie habituelle. Ce modèle présente l'avantage de s'appliquer à tous les verres fluorés et aussi aux systèmes halogénés mixtes. Il s'avère, de plus, que ce même modèle a été proposé pour les verres métalliques (43). Enfin, son application aux verres d'oxydes se fait sans difficulté majeure et, dans ce cas particulier, corrobore les règles de Zachariasen (44). Sur le plan fondamental, les verres halogénés apparaissent ainsi comme le maillon intermédiaire entre les verres classiques et les verres métalliques.

## IV. Propriétés optiques et applications

### 1. Indice de réfraction et dispersion

Les matériaux fluorés présentent, en général, un indice de réfraction modéré en raison de la faible polarisabilité des ions  $F^-$ . La plus basse valeur est ainsi celle de  $BeF_2$  vitreux, soit 1,28 pour la raie D du sodium ( $n_D$ ). Les verres de fluorures de métaux lourds ont finalement une valeur assez moyenne de  $n_D$ , voisine de 1,5, car ce facteur est compensé par la plus grande polarisabilité des cations. Le tableau 2 rassemble les valeurs des indices de réfraction de quelques verres halogénés standards.

Tableau 2. Caractéristiques physiques de quelques verres halogénés.

Ident.	$T_G$	$T_C$	$T_F$	$n$	$d$	$10^7 \cdot \alpha$
ZBT	315	395	532	1,524	4,86	180
ZBL	312	385	530	1,525	4,58	(180)
ZTL	462	563	790	1,536	5,42	88
ZBLA	320	392	513	1,519	4,54	168
BATY	446	554	710	1,487	5,10	147
YABC	430	535	710	1,44	4,0	165
BTY $Zn$	345	425	686	1,538	5,62	150
CBiK	30		(150)	1,962		
XCB4	182	216	443	1,64	5,07	(220)

La variation de l'indice avec la longueur d'onde  $dn/d\lambda$  est faible pour les verres fluorés, ce qui traduit un indice d'Abbe assez élevé, entre 65 et 80. La dispersion matériau, exprimée par  $d^2n/d\lambda^2$  s'annule vers 1,7 microns pour les verres de fluorozirconate (45).

### 2. Domaine de transmission optique

Les verres halogénés sont transparents dans une très large zone spectrale, depuis l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge moyen. Cette propriété était prévisible. La grande électronégativité des milieux fluorés tend en effet à accroître l'écart entre le niveau fondamental et les premiers niveaux excités des électrons de liaison et de ceux des couches externes. La frontière d'absorption ultraviolette se trouve ainsi repoussée vers les plus courtes longueurs d'onde. Par ailleurs, l'absorption infrarouge dans un verre fluoré découle d'un processus « multiphonon » directement lié à la fréquence fondamentale de vibration anion-cation la plus élevée (46). Les verres halogénés dérivent, pour la plupart, de métaux lourds au pouvoir polarisant beaucoup plus faible que celui des cations vitrificateurs en milieu oxygéné. Les distances de liaison sont ainsi plus longues, les constantes de force et les fréquences des modes de vibration fondamentaux plus faibles que dans les verres classiques. L'élargissement sensible de la zone de transmission infrarouge est illustré par la figure 9 qui rassemble les courbes caractéristiques de plusieurs verres halogénés sous 5 mm d'épaisseur et, à ce titre de comparaison, celle d'une silice de haute pureté.

Les applications technologiques qui en découlent se rapportent principalement aux systèmes infrarouge opérant dans la seconde



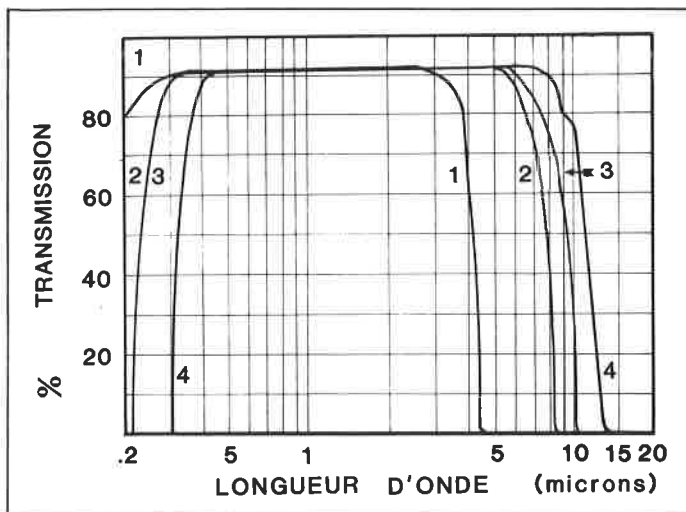


Figure 9. Domaines de transmission optique sous une épaisseur de 5 mm :

- de la silice ultra-pure (1);
- d'un verre standard de fluorozirconate (2);
- d'un verre de fluorozincate (3);
- d'un verre aux halogénures de cadmium (4).

fenêtre atmosphérique, entre 3,5 et 5 microns. Des fenêtres, lentilles et prismes de verres fluorés de qualité optique peuvent ainsi remplacer les composants monocristallins utilisés habituellement. Il est à noter que la transparence dans le visible facilite considérablement les mises au point et alignements des systèmes optiques, même s'ils ne doivent opérer que dans l'infrarouge. Ceci constitue un avantage réel des verres halogénés par rapport au germanium amorphe et à certains chalcogénures vitreux. L'arrivée récente sur le marché de fibres en verre fluoré ouvre des perspectives nouvelles pour la réalisation de systèmes infrarouge mobiles ou complexes, notamment pour la détection à distance et le transfert d'images.

### 3. Fibres optiques à très faibles pertes

Les télécommunications par fibres optiques présentent des avantages décisifs sur les systèmes antérieurs : haut débit d'informations, légèreté, absence de couplage entre câbles. L'essentiel de l'effort technologique de ces quinze dernières années a été concentré sur la silice  $\text{SiO}_2$ , pure ou dopée. Aujourd'hui, la limite de transmission théorique a été atteinte expérimentalement avec des taux de perte d'environ 0,2 décibel par km (47).

Le mécanisme des pertes intrinsèques (c'est-à-dire dues au matériau lui-même et non à ses imperfections et ses inhomogénéités) relève de trois mécanismes différents :

- les transitions électroniques dans l'U.V.;
- la diffusion Rayleigh;
- l'absorption multiphonon.

La diffusion Rayleigh est le phénomène prépondérant dans le visible et le proche infrarouge. Elle découle de variations de densité à l'échelle submicroscopique qui résultent de la structure même du verre. Les poches de densité variable présentes dans la masse du verre se comportent comme des microlentilles qui dispersent la lumière dans une direction différente de l'axe de propagation et affaiblissent ainsi le signal initial. Cet effet s'estompe lorsque la longueur d'onde augmente, suivant une loi en  $\lambda^{-4}$ . Ce coefficient de perte total  $\alpha$ , peut s'écrire (48) :

$$\alpha_t = \frac{A}{\lambda^{-4}} + B_1 e^{B_2/\lambda} + C_1 e^{C_2/\lambda}$$

Dans cette relation, le premier terme se rapporte à la diffusion

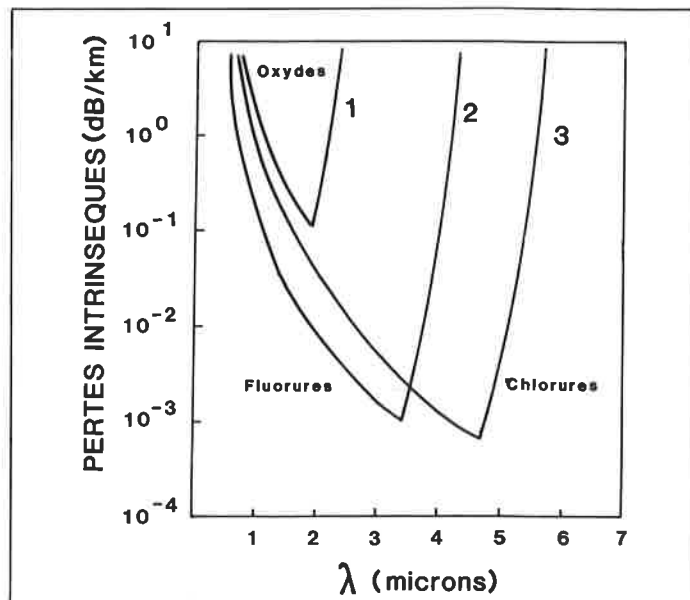


Figure 10. Évolution des pertes intrinsèques de transmission optique avec la longueur d'onde : (1) verres oxygénés, (2) verres fluorés, (3) verres chlorés.

Rayleigh, le second à l'absorption U.V. et le dernier à l'absorption multiphonon ( $C_2 < 0$ ). La variation de  $\alpha$ , avec la longueur d'onde décrit une courbe en forme de « V », comme le montre la figure 10.

Par rapport aux oxydes (courbe 1), les verres fluorés présentent l'avantage d'écarter simultanément les deux branches du « V ». Ils ont, de ce fait, un minimum théorique des pertes par absorption beaucoup plus bas, voisin de  $10^{-3}$  dB/km. Les verres d'halogénures plus lourds (courbe 3) voient augmenter la longueur d'onde correspondant au minimum d'absorption : dans ce cas, le déplacement de la frontière multiphonon compense l'augmentation de la diffusion Rayleigh.

L'intérêt majeur des fibres optiques à très faibles pertes concerne les liaisons à très longue distance. Avec les meilleures fibres de silice actuelles, on doit en effet répéter le signal optique tous les 20 à 50 km. Ceci implique une alimentation et des dispositifs électroniques adaptés, ce qui pèse lourdement sur le coût, la fiabilité et le poids des systèmes opérationnels. L'utilisation de fibres de verres halogénés permet d'envisager des liaisons de plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de kilomètres sans répéteur, ouvrant ainsi la voie à des liaisons sous-marines intercontinentales.

L'objectif annoncé de  $10^{-3}$  dB/km apparaît encore lointain, voire même irréaliste aux yeux de certains. Toutefois, l'amélioration rapide des performances des fibres avec le temps (actuellement moins de 10 dB/km) est comparable avec l'évolution des fibres de silice dans les années 1970 (49), et laisse prévoir que le seuil psychologique de 1 dB/km sera franchi dans les deux ans. Il est à noter que le nombre d'équipes travaillant sur ce sujet ne cesse d'augmenter. Après N.T.T. et Furukawa (Japon), Naval Research Lab. et U.S. Air Force (U.S.A.), le Verre Fluoré S.A. et le C.N.E.T. (France), de nouveaux venus engagent des programmes de recherches et développement. Il s'agit principalement de Corning, Bell Labs et G.T.E. (U.S.A.), S.T.L.-I.T.T. et B.T.R.L. (G.B.). Les problèmes technologiques à résoudre sont en premier lieu ceux que posent la réactivité chimique de la surface des verres fluorés et leur vitesse de recristallisation à la température de fibrage. A ce jour, seule l'équipe du « Verre Fluoré S.A. » maîtrise convenablement le fibrage des préformes nues. L'autre problème majeur est celui de la pureté extrême requise pour atteindre de très faibles atténuations. La teneur en impuretés paramagnétiques telles que métaux de transition ou Terres rares ne doit pas excéder quelques ppb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) (50, 51). Le seuil de pollution lié aux procédés conventionnels se

trouvant trop élevé, de nouvelles technologies doivent être mises en œuvre, et en premier lieu les techniques de synthèse en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition C.V.D. et dérivées) qui ont été utilisées avec succès pour la silice. Leur mise en œuvre est malheureusement plus délicate pour les fluorures, mais de premiers résultats très positifs ont déjà été obtenus par Corning (52) et les premiers brevets déposés (53, 54). En France, l'équipe de Rennes s'associe avec le C.E.N. de Saclay pour mettre au point la technique de synthèse de fluorure de zirconium par voie gazeuse. Ces nouveaux procédés doivent permettre de gagner les trois ou quatre ordres de grandeur qui séparent les performances actuelles des limites théoriques, et ce dans un laps de temps que l'on espère inférieur à dix ans.

#### 4. Verres laser

L'énorme diversification de la technologie des lasers laisse une place appréciable au verre comme matrice d'émission à côté des milieux gazeux (He/Ne, Ar, Co<sub>2</sub>, eximères) et des monocristaux (rubis, YAG). Par rapport à ces derniers, les verres présentent l'inconvénient d'une plus grande largeur spectrale des raies de fluorescence, et de temps de vie plus courts. En revanche, ils peuvent être mis en forme beaucoup plus facilement qu'il s'agisse de couches minces, de disques ou de barreaux de grande taille. Les programmes de fusion thermonucléaire par compression laser font, par exemple, appel à des verres dopés au néodyme. Les très hautes densités d'énergies atteintes par les lasers de puissance requièrent des matériaux pour lesquels l'indice non linéaire, qui mesure la variation de l'indice avec le champ électrique, soit aussi faible que possible. Or c'est précisément une caractéristique des milieux fluorés (55). Si les verres de fluorobéryllates sont théoriquement les plus performants, d'autres verres fluorés pourraient leur être préférés en raison de divers paramètres technologiques, en particulier la toxicité du béryllium.

On devrait également bénéficier des retombées des travaux sur les fibres optiques et obtenir des coefficients d'absorption très bas à la longueur d'onde d'émission (1,05 μ).

Les verres d'halogénures plus lourds présentent un intérêt différent : leur rendement quantique, qui est directement lié au rendement global du laser, est beaucoup plus élevé que pour les matrices oxygénées (56).

La transparence des verres fluorés dans l'infrarouge en fait des matériaux d'accueil pour les ions qui peuvent fluorescer dans cette région spectrale, en particulier certaines Terres rares ou éléments de transition 3d. Ce secteur de recherche est encore neuf et donc assez éloigné des réalisations pratiques.

#### 5. Autres applications optiques

Matériaux nouveaux, les verres halogénés sont susceptibles d'applications dans des secteurs très divers où leur emploi n'avait pu être envisagé antérieurement. Leur coût encore élevé les oriente pour l'instant vers les domaines de haute technologie : composants infrarouge pour la recherche, fenêtres optiques ultratransparentes pour laser ( $\alpha < 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ), optiques soumises à la corrosion, etc. Certains verres très riches en éléments paramagnétiques constituent potentiellement d'excellents rotateurs de Faraday. Enfin, le développement rapide des capteurs à fibres optiques pour les mesures de pression, de température et de champ magnétique, offrira des perspectives nouvelles. C'est d'ailleurs cet aspect qui motive l'effort considérable de l'U.S. Navy pour l'optimisation des verres fluorés.

## V. Conclusion

Les verres halogénés se présentent comme un ensemble très vaste de matériaux vitreux. Certains étaient connus de longue date (BeF<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>). L'immense majorité ne l'était pas il y a dix ans. Ils

remettent en cause la vision traditionnelle de l'état vitreux centrée autour des verres d'oxydes. Ils ouvrent des perspectives d'applications nouvelles dont la plus marquante est, sans nul doute, les liaisons par fibres optiques à très longue distance.

L'effort de recherche et développement qui reste à accomplir est cependant considérable aussi bien pour les procédés que pour les compositions. De nouveaux domaines d'investigation apparaissent constamment. Certains se révèlent d'une importance cruciale. Parallèlement à l'obtention de très hautes puretés, la compréhension et le contrôle des phénomènes de surface seront déterminants pour la mise en œuvre technologique.

## Bibliographie

- (1) M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, P. Brun, *Mat. Res. Bull.*, 1975, **10**, 243.
- (2) N. Wiener, « Cybernétique et société », Houghton Mifflin Company, Ed., USA (1954). Ed. française collection 10/18.
- (3) B. C. Tofield, M. Poulain, J. Lucas, *J. Solid State Chem.*, 1979, **27**, 163.
- (4) D. J. M. Bevan, Communication personnelle. Voir aussi : A. W. Mann, D. J. M. Bevan, *J. Solid State Chem.*, 1972, **5**, 410.
- (5) M. Poulain, M. Poulain, J. Lucas, *Rev. Chim. Min.*, 1975, **12**, 9.
- (6) C. M. Baldwin, R. M. Almeida, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 1981, **43**, 309.
- (7) M. Poulain, J. Lucas, *Verres Réfract.*, 1978, **32**, 505.
- (8) A. Lecoq, M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 1979, **34**, 101.
- (9) M. Matecki, M. Poulain, M. Poulain, *Mat. Res. Bull.*, 1982, **17**, 1035.
- (10) K. H. Sun, « Fluoride glass », U.S. Patent 2.466509, 1949.
- (11) J. J. Videau, J. Portier, B. Piriou, *Rev. Chim. Min.*, 1979, **16**, 393.
- (12) T. Kanamori, K. Oikawa, S. Shibata, T. Manade, *Jap. J. Appl. Opt.*, 1981, **20**, L326.
- (13) M. Poulain, M. Poulain, M. Matecki, *Mat. Res. Bull.*, 1981, **16**, 555.
- (14) J. P. Miranday, C. Jacoboni, R. de Pape, « Fluoride glasses », French Patent 2396981 (1979) et U.S. Patent 4. 328318.
- (15) J. P. Miranday, C. Jacoboni, R. de Pape, *Rev. Chim. Min.*, 1979, **16**, 277.
- (16) J. P. Miranday, C. Jacoboni, R. de Pape, *J. Non-Cryst. Solids*, 1981, **43**, 393.
- (17) G. Fonteneau, H. Slim, J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **50**, 61.
- (18) M. G. Drexhage, B. Bendow, R. N. Brown, P. K. Banerjee, H. G. Lipson, G. Fonteneau, J. Lucas, C. T. Moynihan, *Appl. Opt.*, 1982, **21**, 971.
- (19) J. Lucas, H. Slim, G. Fonteneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 1981, **44**, 31.
- (20) M. Poulain, M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **56**, 57.
- (21) J. Guery, G. Courbion, C. Jacoboni, R. de Pape, *Mat. Chem.*, 1982, **7**, 715.
- (22) M. Poulain, M. Poulain, M. Matecki, *Mat. Res. Bull.*, 1982, **17**, 661.
- (23) M. Poulain, M. Poulain, G. Maze, French Pat. 80 06 088 et Europ. Pat. 81 400 409 0.
- (24) M. Matecki, M. Poulain, M. Poulain, *Mat. Res. Bull.*, 1982, **17**, 1275.
- (25) H. Rawson, « Inorganic Glass forming systems », Academic Press, New York (1976).
- (26) C. A. Angell, D. C. Ziegler, *Mat. Res. Bull.*, 1981, **16**, 279.
- (27) M. Poulain, M. Matecki, M. Poulain, *Mat. Res. Bull.*
- (28) H. Hu, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **51**, 269.
- (29) M. Matecki, M. Poulain, M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **56**, 81.
- (30) E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **56**, 75.
- (31) M. Yamane, S. Inoue, Y. Suga, W. Kmamzoe, *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **56**, 87.
- (32) Tests réalisés au Département physique chimie du C.E.N. Saclay.

- (33) L. G. van Uitert, *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**, 8052.  
 (34) J. J. Mecholsky, « Mechanical properties of heavy metal fluoride glasses » Proceeding of the 2nd international Symposium on Halide Glasses, invited paper (31), Troy, N. Y., août 1983.  
 (35) D. R. Uhlmann, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**, 95.  
 (36) D. R. Mac Farlane, M. Matecki, M. Poulain, *J. Non-Cryst. Solids* (sous presse).  
 (37) M. Matecki, M. Poulain, J. Lucas, D. R. Mac Farlane, C. A. Angell, *Mat. Res. Bull.*, 1983, **18**, 293.  
 (38) N. P. Bansal, R. H. Doremus, A. J. Bruce, C. T. Moynihan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**, 233.  
 (39) S. Sakka, J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 1971, **6**, 145.  
 (40) D. Leroy, J. Lucas, M. Poulain, D. Ravaine, *Mat. Res. Bull.*, 1978, **13**, 1125.  
 (41) W. H. Zachariassen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1932, **545**, 3480.  
 (42) M. Poulain, *Nature*, 1981, **293**, 279.  
 (43) D. E. Polk, *Acta Met.*, 1972, **20**, 485.  
 (44) M. Poulain, « Structure of heavy metal fluoride glasses », Invited paper (36), 2nd international Symposium on Halide Glasses, Troy, N. Y., août 1983.  
 (45) L. Jeunhomme, H. Poignant, M. Monerie, *Electr. Lett.*, 1981, **17**, 808.  
 (46) B. Bendow, M. G. Drexhage, H. G. Lipson, P. K. Banerjee, J. Goltman, S. S. Mitra, C. T. Moynihan, *Appl. Opt.*, 1981, **20**, 2875.  
 (47) T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, T. Miyashita, *Elect. Lett.*, 1979, **15**, 106.  
 (48) S. Shibata, M. Horiguchi, K. Jinguji, S. Mitachi, T. Kanamori, T. Manabe, *Elect. Lett.*, 1981, **17**, 775.  
 (49) T. Miyashita, T. Manabe, « Progress in fluoride glass fiber research and development in Japan », invited paper (33), 2nd international Symposium on Halide Glasses, Troy, N. Y., août 1983.  
 (50) Y. Ohishi, S. Mitachi, S. Shibata, T. Manabe, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1981, **20**, L 191.  
 (51) Y. Ohishi, S. Mitachi, T. Kanamori, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1981, **20**, L 787.  
 (52) P. C. Schultz, communication personnelle.  
 (53) S. Mitachi, T. Shindu, T. Shibata, Brevet japonais 124042 (1980).  
 (54) S. B. Miller, P. C. Schultz, U.S. Patent n° 4.378987.  
 (55) M. J. Weber, « Critical materials problems in energy production », ed. C. Stein, Academic Press (1976).  
 (56) M. J. Weber, D. C. Ziegler, C. A. Angell, *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**, 4344.

# Consult the Experts

The Gmelin Handbook provides a really comprehensive yet compact and readable survey of all reliably established experimental and theoretical data on the chemical elements and their compounds. Gmelin now consists of more than 490 volumes. Since 1982 all volumes are published in English. The volumes illustrated are among the latest supplements.

**GMELIN HANDBOOK  
of Inorganic Chemistry**

**Rh**

Supplement Volume B2  
Coordination  
Compounds  
1984

**GMELIN HANDBOOK  
of Inorganic Chemistry**

**Sc, Y, La-Lu**

A7  
Minerals  
1984

**GMELIN HANDBOOK  
of Inorganic Chemistry**

**Cu**

Organocopper  
Compounds  
Part 2  
1983

**GMELIN HANDBOOK  
of Inorganic Chemistry**

**Fr**

Francium  
1983

**GMELIN HANDBOOK  
of Inorganic Chemistry**

**W**

Supplement Volume B5  
Oxides  
1984

For further information,  
Complete Catalog, Alphabetical  
Reference Chart, please write to:



**Springer-Verlag  
Berlin Heidelberg  
New York Tokyo**

4005-Marketing, Heidelberger  
Platz 3, D-1000 Berlin 33

**Note importante**

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

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

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

**Adhésifs****Adhesion 8**

par K. W. Allen

Ce volume est un compte rendu de la vingt-et-unième conférence sur l'adhésion et les adhésifs qui s'est tenue à Londres en mars 1983. Comme la Conférence, il recouvre un grand nombre de thèmes : propriétés mécaniques de divers types de joints, utilisation des adhésifs pour des applications aussi variées que les automobiles, le contreplaqué, les métaux précieux. Le polyéthylène, un des matériaux les plus difficiles à coller, est particulièrement étudié.

Table des matières :

Absorption d'énergie et résistance de joints collés à recouvrement sous effort de choc. Effet de la composition de l'adhésif sur le comportement à l'arrachement de bandes adhésives. Adhérence entre un poinçon rigide sphérique et un solide élastomère. Caractéristiques statiques et dynamiques de joints collés en fonction du vieillissement et des conditions de l'environnement. Adhésion du polyéthylène : aspects physiques et chimiques. Effet de groupes fonctionnels uniques sur les caractéristiques d'adhésion du polyéthylène. Caractéristiques d'adhésifs à base d'acrylate résilient vis-à-vis d'alliages d'aluminium. Collage dans l'industrie automobile. Propriétés interfaciales des ciments ionomères et leurs effets sur les performances mécaniques. Adhésion à l'or. Problèmes d'adhésion dans les contreplaqués fabriqués à partir de bois durs tropicaux.

Lecteurs : polyméristes des centres de recherche et de l'industrie, ingénieurs mécaniciens de l'automobile et de l'aéronautique, chercheurs intéressés par l'analyse et le prétraitement des surfaces pour l'adhésion.

1984, 213 p.

**Biochimie-Biologie****Topics in Enzyme and Fermentation Biotechnology. Volume 9.**

par A. Wiseman

Voici une revue de la physiologie des micro-organismes utilisant les hydrocarbures : nomenclature, organismes, écologie et nature des substrats; elle est suivie d'une mise au point sur les applications des colorants réactifs en biotechnologie : chromatographie d'affinité à grande échelle et autres applications chromatographiques des colorants immobilisés. Les phénomènes d'affinité ont fourni des méthodes et apporté des progrès fondamentaux dans la compréhension des structures des protéines et de leurs interactions. L'étude des enzymes existant sous forme immobilisée dans la cellule et dans des fractions sub-cellulaires telles que les microsomes a conduit à un transfert de concepts pour les préparations d'enzymes immobilisées. Le dernier article met en lumière les idées qui sont à la base de la préparation d'enzymes artificielles.

Table des matières :

Introduction; physiologie des micro-organismes qui utilisent les hydrocarbures; applications des colorants réactifs en biotechnologie; applications des enzymes immobilisées aux études fondamentales sur la structure et la fonction des enzymes; progrès dans la conception des modèles d'enzymes.

Lecteurs : biochimistes, microbiologistes, ingénieurs chimistes et biochimistes, scientifiques de l'alimentation et de l'agriculture.

1984, 192 p.

**Chimie analytique  
Analyse****Chromatographic Analysis of the****Environment (Seconde Édition)**

par Robert L. Grob

Cet ouvrage examine les techniques chromatographiques les plus récentes utilisées pour déterminer les substances toxiques dans l'atmosphère, l'eau, les déchets liquides, et les sols. Il sera utile en sciences de l'environnement, chimie analytique, chromatographie et agences de protection de l'environnement.

Table des matières :

- Théorie et pratique de la chromatographie : échantillonnage et préparation des standards.
- Pollution de l'air : analyses par chromatographie en phase gazeuse, en phase liquide et en couches minces.
- Pollution de l'eau : analyses par chromatographie en phase gazeuse, en phase liquide et en couches minces.
- Pollution des sols : analyses par chromatographie en phase gazeuse, en phase liquide et en couches minces.
- Pollution des déchets : analyses par chromatographie en phase gazeuse, en phase liquide et en couches minces.
- Autres techniques chromatographiques appliquées aux problèmes de l'environnement : méthodes par échange d'ions; chromatographie sur papier.

1983, 736 p.

**Chimie de coordination****Host guest complex chemistry. III  
(Topics in Current Chemistry, volume 121)**

Table des matières :

- L'extraction des ions métalliques du solvant par les composés couronnes. L'auteur présente une introduction détaillée à ce sujet. La méthode d'extraction est très utile pour étudier les capacités complexantes des éthers couronnes (y compris les cryptands) vis-à-vis des ions métalliques.

- Éthers couronnes : réactifs chromogènes sélectifs des ions alcalins et alcalino-terreux. Cet article traite des éthers couronnes auxquels on a ajouté des groupes chromophores dans la molécule (colorants éthers couronnes). Ces composés sont conçus pour apporter un changement de couleur spécifique par interaction avec les cations alcalins et alcalino-terreux; ils peuvent ainsi servir de sonde ou de réactif

photométrie sélectif pour ces ions métalliques.

● Photocontrôle de l'extraction et du transport d'ions par des éthers couronnes photofonctionnels.

Ces molécules hôtes ont attiré l'attention en tant que modèles d'enzyme. Les auteurs de cet article affirment que le photocontrôle des molécules hôtes de même que celui des enzymes constitue un nouveau domaine de la chimie.

● Ligands macrohétérocycliques sur polymères.

Dans ce chapitre, les auteurs passent en revue la synthèse et les propriétés de liaison au soluté des ligands éthers couronnes et cryptands incorporés dans des polymères linéaires ou réticulés. L'accent est mis sur le contraste entre le comportement des macrocycles liés aux polymères et celui de leurs analogues monomères.

● Synthèse et complexes métalliques d'azamacrocycles possédant des groupes coordonnants sur des chaînes latérales.

L'introduction de groupes coordinants supplémentaires sur un macrocycle modifie ses propriétés de telle sorte qu'ils augmentent la stabilité des complexes ou la spécificité vis-à-vis de l'ion métallique ou qu'ils modifient la solubilité.

● Porphyrines pontées, à chapeaux, à piquets.

L'objet de cette revue est de donner un inventaire des divers dérivés de métalloporphyrines qui sont stériquement protégés sur au moins une face et qui ont été préparés au cours de ces dix dernières années.

1984, 250 p.

## Chimie physique

### Hydrogen Bonds

(Topics in Current Chemistry, volume 120)

Table des matières :

● Surfaces d'énergie de complexes à liaisons hydrogène en phase vapeur. Dans cet article, on a sélectionné des exemples représentatifs qui ont été étudiés avec assez de précision pour permettre une comparaison directe des données théoriques et expérimentales. Quelques problèmes concernant les surfaces d'énergie de complexes intermoléculaires sont discutés. Du fait de leur très grande flexibilité, l'étude des agrégats liés par liaison hydrogène est très difficile aussi bien pour le théoricien que pour le spectroscopiste.

● Spectres vibrationnels de systèmes à liaisons hydrogène en phase gazeuse. Le but de cet article est de passer en revue nos connaissances des liaisons hydrogène en phase gazeuse telles qu'elles peuvent être

déduites de la spectroscopie vibrationnelle, principalement infrarouge. De nombreuses propriétés caractéristiques des liaisons hydrogène peuvent être déduites des spectres vibrationnels dans lesquels les bandes dues aux espèces « libres » sont le plus souvent distinctes de celles dues aux espèces associées par liaisons hydrogène.

● Spectres de radiofréquence et micro-ondes des complexes à liaisons hydrogène en phase vapeur.

Cette revue fournit des données structurales précises à partir de la spectroscopie de radiofréquence et micro-onde de complexes à liaisons hydrogène de molécules relativement petites. On y trouve l'information concernant la stéréochimie et les propriétés électroniques caractéristiques des liaisons hydrogène. Les expériences sont faites sur des échantillons en phase gazeuse, souvent en rayonnement moléculaire, ce qui élimine les perturbations dues à l'environnement des liaisons hydrogène. Les techniques expérimentales sont décrites brièvement et les résultats des études sont présentés ensuite.

1983, 120 p.

## Chimie organique

### Asymmetric synthesis (Volume 1). Analytical Methods

par James D. Morrison

La synthèse asymétrique est devenue un important thème de recherche dans les dix dernières années aussi bien dans le monde universitaire qu'industriel. Ce traité, en plusieurs volumes, permet de réunir d'abondants documents sur ce sujet et passe en revue les progrès qui ont été effectués en synthèse asymétrique pendant la période 1971-1982. Le volume I s'ouvre sur un chapitre qui résume et illustre les méthodes d'obtention des composés chiraux et qui remplace la synthèse asymétrique dans le contexte d'autres techniques. Les huit chapitres suivants discutent des méthodes d'évaluation de l'efficacité chirale d'une synthèse asymétrique ou d'autres procédés d'obtention de composés chiraux et décrivent les techniques analytiques qui ont joué un très grand rôle dans le développement de nouvelles synthèses asymétriques plus efficaces.

Table des matières : Résumé des méthodes d'obtention de composés optiquement actifs. Polarimétrie. Méthodes des réactions compétitives pour la détermination des rotations spécifiques maximum. Techniques de dilution isotopique. Méthodes de chromatographie en phase gazeuse. Séparation des énantiomères par chromatographie liquide. Résonance magnétique nucléaire : analyse par utilisation de dérivés chiraux. Résonance magnétique nucléaire : utilisation

des agents solvatants chiraux. Résonance magnétique nucléaire : utilisation des réactifs de déplacement chiraux. Références à la fin de chaque chapitre. Index.

1983, 224 p.

### The Chemistry of Peroxides

par S. Patai

Chaque volume de la série « The Chemistry of Functional Groups » concerne la chimie d'un groupe fonctionnel important en chimie organique. L'accent est mis sur le groupe fonctionnel traité et sur les effets qu'il exerce sur les propriétés chimiques et physiques dans son voisinage immédiat et sur le comportement de la molécule. Ce volume traite des groupes fonctionnels contenant la liaison - O—O-. Aucun de ces groupes n'avait été étudié dans les volumes précédents.

Table des matières : aspects généraux et théoriques du groupe peroxyde; aspects stéréochimiques et conformationnels des composés peroxy; thermochimie des peroxydes; spectrométrie de masse des peroxydes organiques; acidité, liaison hydrogène et formation de complexes; synthèse et utilisations des hydroperoxydes d'alkyle et des peroxydes dialkylés; oxygène singulet dans la chimie des peroxydes; mécanismes de réactions radicalaires impliquant des peroxydes en solution; peroxydes organiques du soufre et du phosphore; peroxydes de diacycle, acides peroxycarboxyliques et peroxyesters; endoperoxydes; aspects structuraux des peroxydes organiques; peroxydes polymères; réactions organiques impliquant l'anion superoxyde; synthèse de peroxydes de métaux de transition et leur utilisation comme agents oxydants; polyoxydes organiques; mécanismes de réactions polaires impliquant des peroxydes en solution; préparation et utilisation de peroxydes marqués aux isotopes; ozonisation de liaisons simples; pyrolyse de peroxydes en phase gazeuse; photochimie des peroxydes; réactions des peroxydes à l'état solide; peroxydes organométalliques; peroxydes cycliques à quatre atomes : 1,2-dioxétanes et  $\alpha$ -peroxylactones; index des auteurs; index des sujets.

1984, 1 024 p.

### Recent Synthetic Developments in Polyquinane Chemistry (Topics in Current Chemistry, volume 119)

Table des matières :

Introduction. Nouveaux développements des synthèses. Modifications des groupes fonctionnels sur les polyquinanes. Données spectrales sur les bicyclo (3.3.0) octanes. Molécules plus simples d'intérêt théorique. Chimie des produits naturels. Synthèse des produits naturels à squelette diquinane.



Synthèse des produits naturels à squelette triquinane. La quête du dodécahédane.

Cette monographie rend compte des nouveaux développements dans le domaine de la chimie des polyquinanes depuis la publication de la première revue de l'auteur dans « Topics in Current Chemistry » en 1979. Depuis cette date, la chimie des polyquinanes a connu une période de croissance explosive. Il y a plusieurs raisons sous-jacentes à cette poussée d'intérêt pour des molécules dont le squelette est constitué de noyaux cyclopentane condensés. D'une part, on avait porté auparavant peu d'attention à la méthodologie de l'annélation d'un cycle à cinq atomes à un autre. D'autre part, on a isolé de nouveaux produits naturels à squelette di- ou triquinane que, jusqu'ici, on n'avait pas considéré comme pouvant dériver par voie biosynthétique du pyrophosphate de farnésyle ou de précurseurs voisins. Indépendamment, il se développe un intérêt grandissant pour les propriétés physiques et chimiques peut-être inhabituelles de composés sphériques encore inconnus tels que le dodécahédane.

1984, 160 p.

#### Organic Elemental Analysis. Ultramicro, Micro and Trace Methods

par Wolfgang J. Kirsten

Ce nouvel ouvrage décrit avec soin les diverses méthodes de l'analyse élémentaire organique. A partir de sa propre expérience de laboratoire, l'auteur développe de nouvelles méthodes et propose des suggestions pour améliorer les méthodes existantes en analyse micro, ultramicro et analyse de traces et pour l'homogénéisation et la préparation des échantillons. Ces méthodes sont plus rapides, plus précises et nécessitent un espace de laboratoire plus restreint que les méthodes conventionnelles.

##### Table des matières :

Solutions de réactifs. Solutions standard et substances standard. Transferts. Homogénéisation des échantillons. Séchage des échantillons. Pesée et encapsulage des échantillons. Spectrophotométrie. Dosages multi-éléments. L'analyseur automatique par chromatographie en phase gazeuse Carlo Erba. Dosages automatiques simultanés du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Dosages automatiques simultanés du carbone, de l'hydrogène de l'azote et du soufre. Dosages automatiques simultanés du carbone, de l'hydrogène, de l'azote du soufre en traces. Dosage automatique de l'azote en traces. Remarques sur les méthodes de dosage de CHN, CHNS, CHNS avec S en traces et N. Dosage automatique de l'oxygène. Dosage ultramicro du soufre. Dosage ultramicro du fluor. Dosage simultané du soufre et du fluor. Dosage ultramicro du chlore du brome et de l'iode. Dosage de traces de chlore, de brome et d'iode. Dosage ultramicro et de traces de

#### Commentaires...

### Organotransition metal chemistry : applications to organic synthesis,

de S.G. Davies (Pergamon Press).

La lecture d'articles récents de synthèse organique illustre largement combien l'utilisation de complexes organométalliques est devenue chose courante dans l'élaboration de nombreux composés organiques. Ceci se confirme aussi en feuilletant les catalogues de produits chimiques des maisons dynamiques qui commercialisent maintenant de nombreux dérivés organométalliques, permettant ainsi une vulgarisation de leur utilisation et évitant de ce fait à chaque chimiste de synthèse, de devenir un spécialiste de la chimie du palladium, nickel, cobalt... etc.

Aussi, à côté des monographies nombreuses sur les différents éléments de transition, est-il souhaitable de trouver dans les bibliographies de laboratoire, un ouvrage général décrivant les apports les plus remarquables de la chimie organométallique en synthèse organique.

C'est dans ce contexte que se place le récent ouvrage du Dr. S. Davies. Ce livre essaye de faire une mise au point aussi complète que possible de ces applications des composés organométalliques en réactions stœchiométriques ou catalytiques jusqu'au milieu de l'année 1980.

Après une introduction assez brève sur quelques concepts essentiels de la chimie organométallique (règle des 18 électrons, modification électronique après coordination des composés organiques insaturés, cycles catalytiques...) l'auteur détaille, dans un second chapitre, les réactions de coordination et de décoordination des substrats organiques, étape essentielle pour la récupération du composé après transformation dans la sphère de coordination du métal de transition.

Le troisième chapitre rappelle l'utilisation de complexes organométalliques comme groupes protecteurs ou capables de stabiliser des espèces très réactives.

Les deux chapitres suivants décrivent plus en détail les réactions avec des composés organométalliques électrophiles ou nucléophiles.

Le chapitre six est consacré aux réactions de couplage et de cyclisation. Quant aux deux derniers chapitres, ils sont consacrés aux réactions d'oxydation, réduction et carbonylation.

Le texte, toujours bref, est largement aéré par de nombreuses figures. Ceci contribue à donner à l'ouvrage, l'aspect d'un memento sur l'utilisation des composés organométalliques en synthèse organique. Chaque réaction importante fait l'objet d'une référence, ce qui permettra au lecteur de retrouver rapidement l'information complémentaire dont il aura besoin.

Sans toutefois rivaliser avec les livres de base de la chimie organométallique ou de coordination, cet ouvrage peut faire partie des livres que l'on souhaite acquérir dans un laboratoire ou une équipe de recherche. Toutefois, il est à craindre que le prix (85 \$) soit situé à un niveau trop élevé pour un tel ouvrage et freine considérablement les éventuels acheteurs dans leur élan.

phosphore et de phosphate. Dosage des cendres. Références. Index.

1983, 160 p.

#### Organic functional group preparations (Seconde Édition) Volume 1

par Stanley R. Sandler et Wolf Karo

Comme la précédente, cette seconde édition de « Organic Functional Group Preparations » fournit aux chimistes organiciens une source de références récentes des procédés de préparation sûrs pour les

groupes fonctionnels les plus courants. Les préparations de chaque groupe fonctionnel sont classées par type de réaction tels que réactions de condensation, élimination, oxydation et réduction. Une section « divers » permet d'inclure de nombreux autres procédés et apporte ainsi une information supplémentaire. Plusieurs chapitres ont été considérablement revus; tous comprennent des informations nouvelles et des références à la littérature récente des brevets et des périodiques. Les auteurs discutent également des considérations de sécurité lorsque c'est nécessaire.

##### Table des matières :

Hydrocarbures (paraffiniques et aromatiques). Oléfines. Acétylènes. Alcools et

phénols. Éthers et oxydes. Halogénures. Aldéhydes. Cétones. Acides carboxyliques. Esters. Amides. Cyanates, isocyanates, thiocyanates et isothiocyanates. Amines. Dérivés de l'hydrazine, hydrazones et hydrazides. Composés diazo et diazonium. Composés nitrés. Nitriles. Mercaptans, sulfures et disulfures. Sulfoxydes. Sulfones. Acides sulfoniques, dérivés de l'acide sulfonique et acides sulfoniques. Références à la fin de chaque chapitre. Index des auteurs. Index des noms de réactions. Index des sujets.

1983, 672 p.

### Contemporary Problems in Carbonium ion Chemistry (I/II)

(Topics in Current Chemistry, volume 116/117)

#### Table des matières :

- Carbocations non classiques.

La théorie des ions « non classiques » telle qu'elle est discutée dans cet article, apporte une explication à de nombreuses particularités chimiques, stéréochimiques et cinétiques des composés bicycliques. Elle a permis de mieux comprendre la nature des liaisons chimiques dans les carbocations par l'introduction de la notion de liaisons déficientes en électrons (comme dans les hydrures de bore) ainsi que les processus de réarrangements des cations stables; elle a élargi notre compréhension des processus d'ionisation en solution.

- Réarrangements des carbocations par migrations 1,2.

Cet article traite des réarrangements de carbocations qui interviennent comme intermédiaires et discute de la possibilité d'établir des relations structure-réactivité quantitatives. Les caractéristiques les plus importantes de ce travail sont la systématization et l'analyse des données disponibles sur l'aptitude migratrice de divers atomes ou groupes ainsi qu'une nouvelle approche pour établir des relations structure-réactivité concernant les réarrangements des carbocations.

1984, 320 p.

## Dictionnaires

### Elsevier's dictionary of the printing and allied industries (Seconde Édition)

In English, French, German, Dutch, Spanish and Italian

La première édition de cet ouvrage a été publiée en 1967; elle était le résultat d'une compilation de milliers de termes et d'expressions qui jusqu'alors ne pouvaient être trouvés dans aucun autre dictionnaire.

En effet, le sujet de l'imprimerie, du papier et de la technologie des encres n'avait jamais été traité sous forme de dictionnaire en relation avec les autres aspects de l'industrie graphique. Cette nouvelle édition a été considérablement réactualisée et on a ajouté l'espagnol et l'italien aux langues précédentes (anglais, français, néerlandais et allemand). L'ouvrage sera utile à ceux qui travaillent dans le domaine de l'imprimerie, fabricants de papier et d'encres, imprimeurs, relieurs, éditeurs lithographistes et instituts de recherches graphiques.

1983, 1 026 p.

## Industrie

### The colour science of dyes and pigments

par Keith McLaren

Ce livre est une introduction idéale au sujet complexe de la science de la couleur, présentant et expliquant tous les aspects scientifiques et technologiques de la couleur, des colorants et des pigments. Cette approche du monde de la couleur devrait aussi intéresser des coloristes plus expérimentés et des chercheurs dans le domaine de la vision et la perception de la couleur qui souhaitent étendre leurs connaissances à d'autres aspects de ce sujet multidisciplinaire.

1983, 186 p.

### Fermentation and Biochemical Engineering Handbook

Principles, Process Design, and Equipment

par Henry C. Vogel

Ce manuel d'ingénierie biochimique présente les techniques les plus récentes pour la production commerciale de produits chimiques et pharmaceutiques par fermentation. Les principes, les procédés et l'équipement pour les différentes opérations sont détaillés. L'accent est mis sur les aspects pratiques mais certains aspects théoriques, nécessaires à la compréhension des opérations sont aussi développés. Collecte des données du pilote, choix des paramètres de changement d'échelle, sélection de l'équipement correct, maintenance sont parmi les problèmes examinés. Ce livre, dont les auteurs sont issus du monde industriel, apportera une aide au personnel des secteurs du développement, de l'ingénierie et de la production. Après un chapitre introductif sur la microbiologie, il traite de la fermentation et des diverses opérations de séparation, de purification et de production

stérile. Il comprend plus de 200 figures, photographies et diagrammes.

#### Table des matières :

Introduction à la microbiologie. Unité industrielle pilote. Conception de la fermentation. Agitation. Filtration. Extraction par les solvants. Échange d'ions. Évaporation. Cristallisation. Centrifugation. Séchage non adiabatique. Séchage adiabatique. Eau stérile. Formulation stérile. Systèmes de contrôle des instruments.

1984, 439 p.

## Polymères

### Anionic Polymerization

(Advances in Polymer Science, volume 56)

#### Table des matières :

- Polymérisations anioniques de monomères non polaires en présence de lithium. Les polymérisations carbanioniques utilisant du lithium et des monomères non polaires présentent un intérêt et une importance particuliers car ils permettent d'obtenir des systèmes qui ne donnent pas de réactions de terminaison spontanées. La nature de ces systèmes facilite les études cinétiques, la préparation de polymères ayant une distribution étroite de poids moléculaires et des poids moléculaires prévisibles, la synthèse de copolymères de composition et de poids moléculaires uniformes. Ils permettent de contrôler les réactions de terminaison et d'obtenir des polymères en forme d'étoile ou de peigne aussi bien que des chaînes ayant des groupes fonctionnels à l'une ou aux deux extrémités. Bien que limitée à un nombre restreint de monomères, la polymérisation anionique présente un intérêt au niveau de la recherche aussi bien qu'au niveau commercial. (361 réf.).

- Copolymérisation anionique d'éthers cycliques avec des anhydrides cycliques. L'article résume et analyse les résultats obtenus pour ce type de polymérisation. La réaction est d'une grande importance pratique, en particulier comme réaction de durcissement des résines époxy; elle est aussi utilisée pour la préparation de polyesters linéaires avec des groupes fonctionnels particuliers. L'accent est mis sur les cinétiques et mécanismes de copolymérisation, l'influence des structures de l'époxyde et de l'anhydride, l'effet du type et de la structure de l'initiateur utilisé et sur le déroulement de la copolymérisation. Les mécanismes probables sont discutés. La copolymérisation en présence de donneurs de protons est aussi considérée. Des résultats et idées théoriques sur les copolymérisations non catalysées sont données. (91 réf.).

1983, 165 p.

## Nouveaux produits

● Les microsphères de verre 3M : une sphère de verre creuse destinée à l'allègement et au renforcement des matériaux. Les densités de ces microsphères en verre du type borosilicate de soude et de chaux sont comprises entre 0,15 et 0,38; parallèlement, les résistances à la compression varient de 17 à 310 bars.

Ces microsphères entrent dans la composition des mousses syntactiques, matériaux composites de basse densité et grande résistance en compression.

L'introduction des microsphères de verre dans les mastics destinés à la réparation automobile améliore très sensiblement les conditions de travail du carrossier.

De même, les microsphères de verre sont utilisées dans certains explosifs en émulsion en raison de leur composition et de leur inertie chimique.

3M France, boulevard de l'Oise, 95006 Cergy Pontoise Cedex. Tél. : (3) 031.61.61.

● Le nouveau Molykote Zinc Spray contient 99 % de poudre microscopique de zinc, plus que ne le prescrit la norme DIN-50056, d'où sa protection excellente contre la corrosion. Il résiste à l'eau salée et maintient son efficacité jusqu'à une température de 490 °C. La pellicule, qui se forme lors de son application, résiste à l'huile et aux carburants.

Le Molykote Zinc Spray protège très bien contre la corrosion électro-chimique, même si la surface traitée venait à être endommagée par la suite.

SAMARO, Les « Ambassadeurs », 7, rue Louis Guérin, B.P. 1272, 69607 Villeurbanne Cedex. Tél. : (7) 889.29.52.

● Avec les Preventol CI 7-100, CI 7-50 et CI 8-100, Bayer AG offre des inhibiteurs destinés à la protection anti-corrosion des métaux, essentiellement du cuivre et de ses alliages.

Le Preventol CI 7-100 est un tolyltriazole, teneur minimale 98 % en poids; le Preventol CI 7-50 est une solution aqueuse à 50 % de tolyltriazole sous forme de sel sodique, tandis que le Preventol CI 8-100 est un benzotriazole à teneur minimale 99 % en poids.

Bayer, 49-51, quai de Dion Bouton, 92815 Puteaux Cedex. Tél. : (1) 776.41.30.

● L'aérosol 1000 Bulles est un détecteur de fuite pour toutes les canalisations de gaz. Il

suffit d'une projection à l'endroit où la fuite peut se produire : raccord, soudure, joint, robinet. S'il y a fuite de gaz une multitude de bulles se forme.

L'Air Liquide, 75, quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07. Tél. : (1) 555.44.30.

## 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 permettant 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  $\text{cm}^{-1}$  pour un seul balayage de 2  $\text{cm}^{-1}$  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.

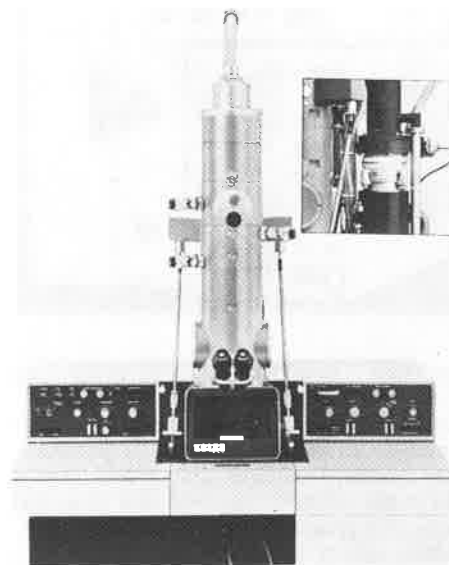
La résolution est meilleure que 0,2  $\text{cm}^{-1}$ . L'instrument est équipé pour recevoir deux sources, deux séparatrices et deux détecteurs. Sont en cours de développement toute une variété de sources, détecteurs et séparatrices ainsi qu'une interface de couplage chromatographie gazeuse et divers 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, Division Instruments, 1, av. Franklin, B.P. 67, 78391 Bois d'Arcy Cedex. Tél. : (3) 460.61.62.

## Microscope électronique EM 109 Turbo

Zeiss présente le nouveau microscope électronique par transmission, le modèle



EM 109 Turbo. Conçu d'après les caractéristiques de l'EM 109, il possède une pompe à Turbo moléculaire (puissance d'aspiration 170 l/sec.).

L'utilisateur bénéficie : d'une possibilité de tester un plus grand nombre de préparations, d'un vide poussé exempt d'hydrocarbures, d'excellentes caractéristiques de l'optique électronique, et d'une meilleure conservation du focus au passage d'un grandissement à l'autre. Le temps d'introduction des préparations est inférieur à 5 secondes.

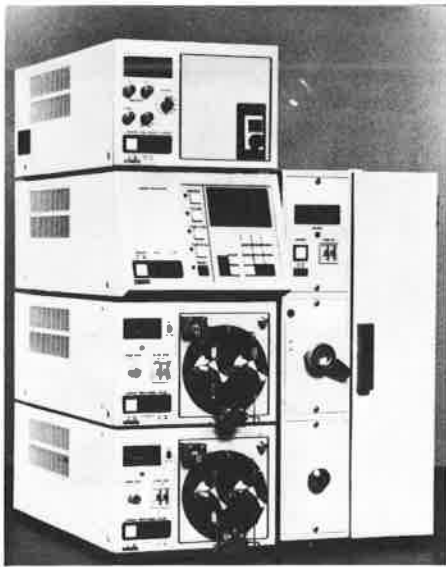
Caractéristiques : vide poussé final  $2 \times 10^{-6}$  mbar, grandissement de  $150 \times$  à  $400\,000 \times$  et résolution de réseau garantie 0,344 nm.

Cet appareil a été conçu spécialement pour les travaux de routine en anatomie pathologique, biologie et pour les laboratoires industriels.

Renseignements : Carl Zeiss, 43, rue des Bas, B.P. 116, 92604 Asnières Cedex. Tél. : (1) 733.55.55.

## Les HPLC Varian de la série 2000 Slim-Line

Le cœur du nouveau système 2000 Slim-Line de la gamme de chromatographes en phase liquide de Varian est la pompe 2010 à double tête à piston réciproque pour l'élution isocratique. La gamme de débits est large (10  $\mu\text{l}$  à 9,9 ml/min) avec une



pression maximale d'utilisation de 7 500 psi (525 atm).

Le programmeur de solvant 2020 contrôle les débits des unités de pompage. Des gradients binaires comportant jusqu'à 20 profils différents peuvent être programmés. Dix programmes peuvent être écrits, édités, effacés ou mémorisés.

Des touches séparées peuvent démarrer ou stopper les pompes pour passer directement à 100 % de A ou de B à n'importe quel stade de l'analyse. Le programmeur 2020 peut également actionner trois relais événements externes pour la communication avec des modules externes, par exemple un intégrateur ou un échantillonneur automatique.

Le détecteur à longueur d'onde variable 2050 a une grande sensibilité allée à une très bonne stabilité de 195 à 350 nm. Un monochromateur spécialement étudié et un système optique avancé donnent une ligne de base à très faible bruit de fond.

La cellule détecteur de type cassette est facilement interchangeable avec une large gamme d'applications de la CPL préparative à la CPL sur micro-colonne remplie avec une cellule de 0,3 microlitre.

Un four colonne pouvant contenir de 4 à 6 colonnes (jusqu'à 30 cm) contrôle la température de l'ambiante à 99 °C.

Une série de modules vanne/colonne est disponible et permet l'utilisation facile des composants de la série 2000 SLIM.

Renseignements : Varian SA, quartier de Courtabœuf, B.P. 12, 91941 Les Ulis Cedex.

## Nicolet présente le spectromètre de masse FT-MS 2000

Ce nouvel appareil à ultra-haute résolution pour des applications très diversifiées est basé sur un nouveau type de cellule et sur les techniques à transformée de Fourier. Les expériences sont totalement contrôlées

à partir du calculateur et ne nécessitent pas de modifications de configuration coûteuses et longues à mettre en œuvre. Par exemple, le FT-MS 2000 permet un passage quasi instantané des techniques d'impact électronique à celle d'ionisation chimique, de l'étude des ions positifs à celle des ions négatifs, des études à résolution moyenne aux études à ultra-haute résolution, de la MS à la MS/MS.

Il permet d'étudier les composés organométalliques, inorganiques ou labiles.

Les potentialités d'analyse dynamique offertes par le FT-MS 2000 sont idéalement adaptées aux études de GC-MS haute résolution et de désorption par laser pulsé pour les masses moléculaires élevées.

Renseignements : Nicolet, Z.I. Les Gâtines, rue Elsa Triolet, 78370 Plaisir.

## Nouvelles colonnes capillaires

Les colonnes capillaires de silice fondue à phase greffée augmentent les possibilités déjà associées aux colonnes capillaires de silice fondue. La possibilité de greffer et stabiliser la phase liquide par pontage offre des avantages complémentaires à la souplesse et à l'inertie de ces colonnes.

Une gamme de températures plus large est maintenant utilisable en augmentant la gamme la plus basse et en diminuant le départ de phase stationnaire aux hautes températures.

Un autre avantage des phases greffées est la reproductibilité.

Ces colonnes sont disponibles avec un choix de cinq phases différentes, deux longueurs, un diamètre standard (0,25 mm) et un diamètre de 0,32 mm et trois épaisseurs de dépôt différent.

Les colonnes de diamètre interne plus important sont spécialement utiles pour l'injection capillaire « on column », car elles permettent une pénétration aisée de l'aiguille de seringue.

Les colonnes à film épais offrent des capacités d'échantillons plus importantes spécialement attractives dans le cas d'utilisation de techniques associées telles que CPG infrarouge à transformée de Fourier et CPG-MS.

Renseignements : Perkin Elmer, Division Instruments, 1, av. Franklin, B.P. 67, Parc d'Activités Bois-d'Arcy, 78390 Bois d'Arcy. Tél. : (3) 460.61.62.

## Photomètres de procédés

Bodenseewerk (R.F.A.), représenté par Techmation, introduit trois gammes : les 647, 657, 677, de photomètres de procédés. Comme tout photomètre, ces modèles assurent l'absorption d'un faisceau lumineux traversant un échantillon de gaz



ou de liquides; cette mesure permet de déduire la quantité d'un composé (CO, CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O...) présent dans l'échantillon. Ces gammes permettent de couvrir le spectre lumineux 400 nm-20 µm de l'infrarouge lointain au visible.

Tous les modèles font appel à la technique de la « double longueur d'onde » qui permet de s'affranchir des variations éventuelles de la source d'émission et plus généralement de tous les paramètres optiques du montage de mesure, d'où une excellente reproductibilité et stabilité à long terme.

Pour le modèle 647, la température de l'échantillon doit être inférieure à 50 °C et la surpression admissible est de 1 000 mbar maximum.

Le modèle 657 est plus orienté vers la mesure de vapeur d'eau contenue dans un échantillon de 200 °C maximum; la gamme de mesure va de 0 à 100 % (en volume) et l'erreur de mesure de 1 % dans le pire des cas.

Le modèle 677 est plus particulièrement destiné aux mesures sur des gaz corrosifs et instables et sur des liquides et composés présentant une faible tension de vapeur. Des cellules peuvent travailler à 180 °C et 40 bars maximum; la gamme de mesure va du ppm à 100 % en volume et l'erreur de mesure ne dépasse pas 1 %.

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

## Les spectrofluorimètres SPEX

SPEX Industries annonce deux systèmes spectrofluorimètres complets et indissocia-



bles. Le nouveau processeur DM1B est inclus, il gère les fonctions de l'ensemble, l'acquisition des données et, à partir de logiciels sophistiqués, est particulièrement étudié pour les mesures de spectroscopie et de fluorimétrie.

Le fluorimètre modèle F2B, de la gamme Fluorolog 2, comprend un monochromateur simple réseau côté excitation et un monochromateur double côté émission.

Ce système est particulièrement défini pour les applications biologiques et biotechnologiques où les milieux analysés sont généralement troubles ou turpides.

Le fluorimètre modèle F2C, de la série Fluorolog 2, est défini pour les applications où l'utilisateur est certain que ses échantillons ne diffusent pas la lumière et que ses solutions sont claires.

C'est aussi un système économique où le double spectromètre côté émission est remplacé par un simple spectromètre.

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

### Automate pour la mise en solution des échantillons pulvérulents

Le Plasmasol de Jobin-Yvon réalise, de manière rapide et entièrement automati-



que, la mise en solution d'échantillons aussi variés que minerais, laitiers, verres, roches, ciments, réfractaires, ferro-alliages, etc, destinés à être analysés par spectrométrie plasma, absorption atomique, etc.

La fusion oxydante de l'échantillon, à l'aide d'un chauffage par induction et agitation oscillante du four, est complète et rapide. La récupération du produit de fusion dans le becher où a lieu la reprise acide est totale, grâce à l'emploi d'un creuset composite (breveté). Les propriétés non mouillantes de son récipient interne en carbone vitreux lui permettent, non seulement de retrouver intégralement la prise d'essai, mais aussi de le rendre immédiatement prêt pour une autre préparation, sans aucun nettoyage. Un microprocesseur assure l'automatisation totale du cycle de mise en solution et la mémorisation possible de six programmes de fusion.

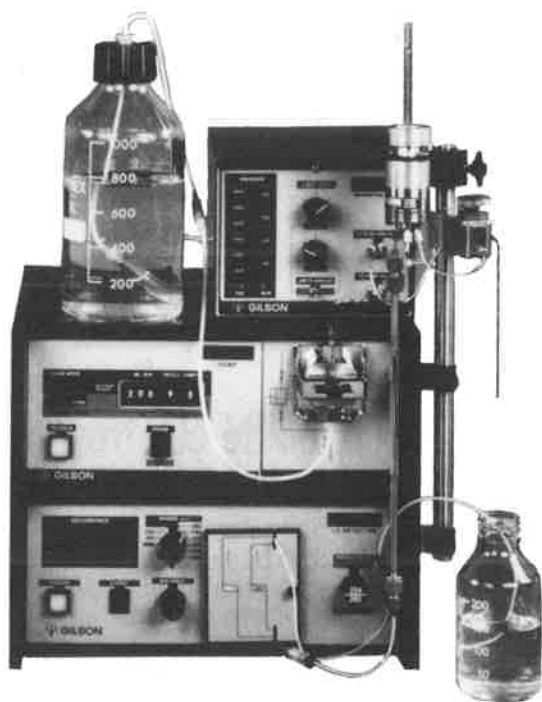
Le Plasmasol a été développé par l'IRSID (Maizières-les-Metz) et les excellents résultats analytiques obtenus démontrent la certitude d'une mise en solution parfaite (coefficient de corrélation supérieur à 0,999).

Renseignements : Jobin Yvon, 16-18, rue du Canal, 91163 Longjumeau Cedex. Tél. : (6) 909.34.93.

### Appareil de mesure de pH et redox pour tableau

Kent France S.A. a mis au point une nouvelle gamme d'appareils de mesure de pH et de redox de faible coût, conçus pour effectuer la mesure en continu du pH de liquides industriels.

Grâce à un affichage numérique et au choix entre plusieurs options de commandes, d'alarmes et de sorties, les instruments Kent de la série EIL 9140, pour montage sur tableau, peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. Ils peuvent être raccordés à des enregistreurs graphiques, des régulateurs des dispositifs d'acquisition de données ou des systèmes informatiques de régulation; ils peuvent être utilisés pour un contrôle automatique du pH deux ou trois zones, grâce à un ou deux produits réactifs qui permettent d'ajuster l'acidité ou l'alcalinité du produit.



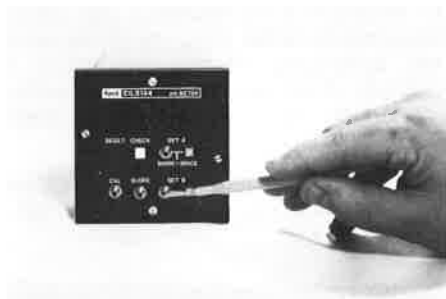
**CLHP**   
LE BON SENS GILSON

- 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



Une gamme complète d'électrodes du type plongeant ou à circulation, de systèmes, de nettoyage d'électrodes et de vannes de régulation est disponible; ces composants permettent d'effectuer toutes les opérations de mesure et de contrôle du pH et du redox.

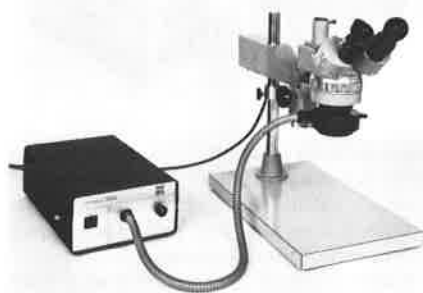
Renseignements : Kent France, Z. A. de Courtabœuf, bâtiment Evolic 4, 91120 Villebon-sur-Yvette. Tél. : (6) 907.91.00.

### Les microscopes stéréoscopiques Kyowa

Les microscopes stéréoscopiques Kyowa existent en deux versions :

- Les modèles à grossissement fixe, livrés avec une paire d'objectifs assortis en divers grossissements : 1x, 2x, 3x et 4x.
- Les modèles à grossissement par tourelle, livrés équipés de deux paires d'objectifs parafocaux au choix : 1x-2x, 1x-3x, 2x-4x. Les grossissements vont de 5x à 160x en fonction des lentilles additionnelles. Les champs d'observation sont de grandes dimensions, de plus la profondeur de champ est exceptionnelle.

Comme pour les loupes binoculaires à zoom, ces appareils peuvent recevoir tous les types d'éclairages : en épiscopie, en diascopie ainsi que différents accessoires allant du micromètre oculaire aux platines micrométriques graduées.



Cette gamme possède tous les types de supports, allant du statif simple au statif lourd à crémaillère en X et en Y.

Renseignements : Technicome, 1, rue Brunel, 75017 Paris. Tél. : (1) 267.69.81.

### Détecteur à indice de réfraction, sensible et stable en température

Hewlett-Packard annonce un nouveau détecteur à indice de réfraction suffisamment sensible pour détecter des composés au niveau du nanogramme.

La raison première de la sensibilité du détecteur à indice de réfraction HP 1037A

est la stabilité en température de son système optique et celle des composants associés au débit. Ceux-ci sont montés dans un bloc d'aluminium robuste doté d'un thermostat à commande électronique.

Ce nouveau détecteur compare l'indice de réfraction de la phase mobile pure à celui de la phase mobile à laquelle a été ajouté le composé à analyser. Lorsque les conditions analytiques exigent un changement de solvant, la cuve de référence est rapidement purgée par simple manœuvre du levier de la vanne du circuit de référence.



Le HP 1037A est un détecteur à indice de réfraction sensible, offrant une ligne de base stable, et très simple à utiliser dans le cadre de bon nombre d'applications de CPLHP et de chromatographie sur gel dans les domaines des industries alimentaires, des matières plastiques, des polymères, des caoutchoucs ou encore de l'environnement et de l'énergie.

Gamme du signal de l'indice de réfraction : 1 à 1,75.

Renseignements : Hewlett-Packard, parc d'activité du Bois Briard, avenue du Lac, 91040 Évry Cedex. Tél. : (6) 077.83.83.

## LA REPONSE



Modèle P.C. 600

- Potentiels Zeta
- Mobilité électrophorétique
- Granulométrie 0,01 à 3 microns

## MALVERN

### INSTRUMAT

Avenue des Andes, Z.A. de Courtabœuf  
BP n° 86 - 91940 LES ULIS  
☎ (6) 928.27.34 - Télex : 600 961 INSTMAT

DE MEILLEURS  
INSTRUMENTS  
POUR DE MEILLEURS  
RESULTATS.



M. Blanchard

## GRECO « Oxyde de carbone »

La rubrique « En résumé », qui accueille depuis quelques numéros des résumés de conférences ainsi que des sujets d'actualité publiera, dorénavant, des textes résumant les travaux en cours sur les différents thèmes que le CNRS anime et finance au moyen des ATP, GS, RCP, GRECO.

Nous invitons vivement les responsables de ces Groupements à nous faire parvenir rapidement ces documents.

C'est la première crise de l'énergie qui a sensibilisé de nombreux laboratoires à la recherche de substituts aux matières premières issues du pétrole, et qui a justifié l'intérêt porté à l'oxyde de carbone dont les ressources apparaissent importantes et variées (charbon, gaz naturel, biomasse...).

L'oxyde de carbone peut être utilisé avec l'hydrogène (gaz de synthèse) directement ou par l'intermédiaire du méthanol dont l'intérêt déjà reconnu comme matière première n'a fait qu'augmenter depuis les possibilités qu'il offre de conduire à des essences. On peut aussi utiliser l'oxyde de carbone pour l'insérer

dans des molécules déjà élaborées, si bien que l'ensemble de toutes les réactions possibles, telles qu'elles sont décrites dans les figures ci-dessous (1), couvre un large spectre de production de produits chimiques allant des grands intermédiaires aux produits de chimie fine.

L'examen de ces figures montre que cette chimie est essentiellement à base de catalyse hétérogène et homogène et qu'elle suppose donc, pour être bien développée, de concilier une bonne activité avec la meilleure sélectivité. La vaste gamme de produits issue de ces

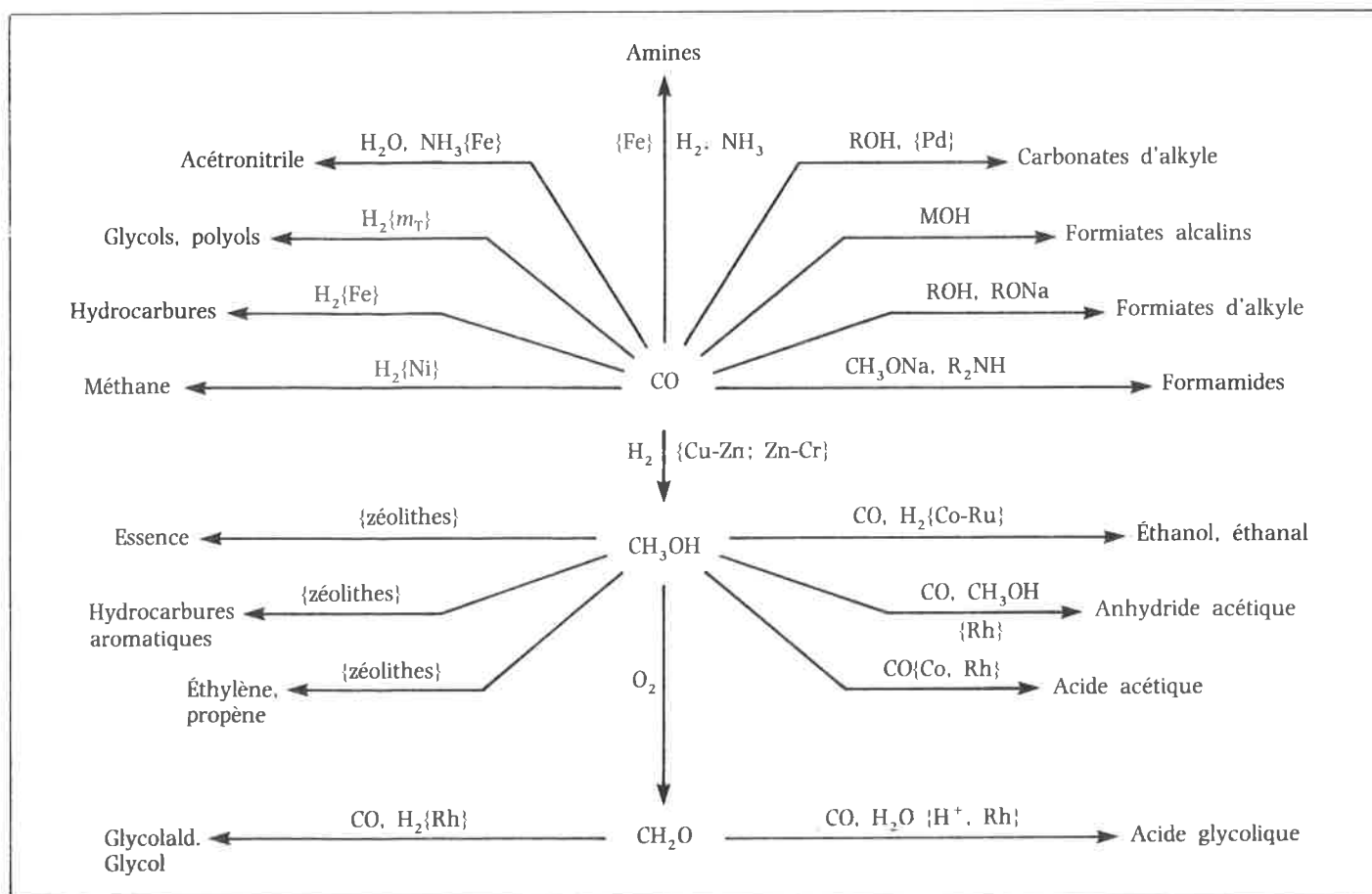


Figure 1. Chimie de base au départ de monoxyde de carbone et des molécules apparentées.

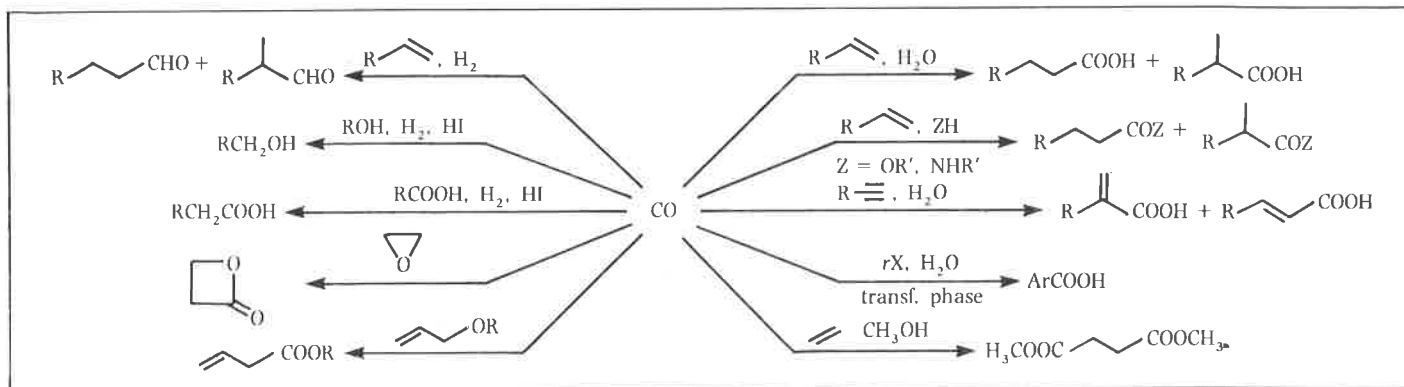


Figure 2. « Chimie fine » au départ du monoxyde de carbone.

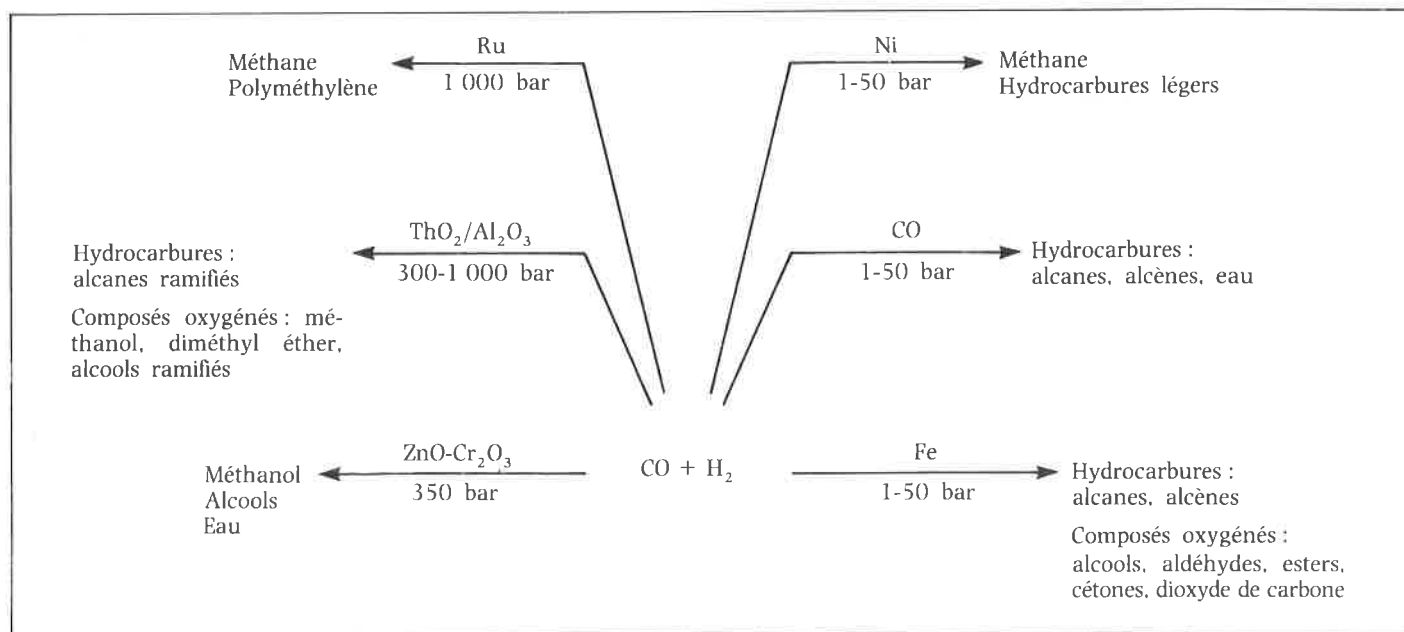


Figure 3. Famille de réactions apparentée à la synthèse Fischer-Tropsch.

réactions montre bien toute la potentialité de l'oxyde de carbone, et même si à court terme les ressources pétrolières sont encore susceptibles d'en fournir la grande partie, la recherche se doit de maintenir son effort pour l'amélioration de ces réactions et la découverte de nouvelles utilisations. Le CNRS a donc pris l'initiative, en 1978, de regrouper des équipes sur le thème de la chimie des oxydes de carbone en constituant un GRECO et en lui fixant comme objectif la formation sélective de liaison carbone-carbone à partir d'espèces en  $C_1$ . Il fallait, tout à la fois, connaître le mécanisme de ces réactions, améliorer les performances de catalyseurs déjà connus, trouver de nouveaux catalyseurs et de nouvelles réactions.

Les recherches en cours portent donc sur les thèmes suivants :

1. **La recherche de catalyseurs sélectifs** pour la production de composés oxygénés ou d'oléfines légères à partir du gaz de synthèse ou du méthanol. On recherche non seulement la production d'une seule catégorie de produits mais aussi, à l'intérieur d'une même famille, l'obtention de la gamme de produits la plus étroite. Des résultats intéressants ont été obtenus et certains catalyseurs brevetés : le GRECO étudie, entre autres, des catalyseurs préparés à partir de clusters déposés, de silicoaluminates modifiés pour l'utilisation du méthanol, de complexes de Ziegler.

2. **La compréhension des mécanismes de réaction.** Celle-ci implique la préparation de complexes métalliques modèles pour comprendre les modes d'activation de l'oxyde de carbone, l'identification par des

techniques cinétiques spectroscopiques chimiques (piégeage) des intermédiaires superficiels dans les réactions de catalyse hétérogène. De ces études découlent les concepts nouveaux pour la préparation des catalyseurs.

3. **La carbonylation sélective** de composés organiques par des réactions catalytiques (surtout homogène). L'objectif à atteindre est l'obtention de composés à valeur ajoutée élevée. Si, à sa création, le GRECO a surtout amélioré la réaction d'hydroformylation, les recherches portent actuellement sur des carbonylations de composés insaturés autres que les oléfines, de dérivés halogénés... et le domaine d'investigations reste largement ouvert.

Il faut noter que cette chimie du gaz de synthèse ne se limite pas aux hydrocarbures et aux composés oxygénés : certains composés azotés (isocyanates par exemple) mériteront aussi la mobilisation de quelques équipes.

En l'état actuel, la chimie du gaz de synthèse n'est pas encore concurrentielle mais son avenir est reconnu comme prometteur, le méthanol en particulier étant appelé à jouer un rôle essentiel comme matière première. Les recherches entreprises tant dans les laboratoires industriels que dans ceux du CNRS constituent, d'ores et déjà, un acquis important ouvrant de nouvelles perspectives en catalyse hétérogène et homogène ainsi qu'en synthèse organique.

(1) I. Tkatchenko, Conférence au S.I.T.E.F., (20.10.1983).

# Les travaux du GRECO Charbon

H. Charcosset<sup>1</sup>

## I. Introduction

Les activités du GRECO Charbon portent sur quatre points.

### 1. La caractérisation des charbons

Il s'agit d'un problème essentiel, en amont de :

- la manipulation, le transport, le stockage des charbons. A titre d'exemple, des phénomènes d'oxydation dès la température ambiante, encore mal compris, conduisent à une baisse du pouvoir calorifique et peuvent donner lieu à des incendies, par auto-inflammation;
- la purification des charbons (séparation des matières minérales, désulfuration, etc.);
- la préparation des suspensions charbons/huile et charbon/eau, combustibles potentiels dans le futur;
- la pyrolyse, utilisée pour la production du coke métallurgique et que l'on cherche maintenant à orienter vers la production de liquides et de gaz;
- l'hydropyrolyse (pyrolyse hydrogénante) qui peut conduire directement au gaz naturel de substitution (GNS);
- l'hydroliquéfaction, hydrogénation sous pression d'environ 200 bars vers 450 °C du charbon mis en suspension dans de l'huile de recyclage. Cette opération conduit en final à des combustibles liquides ou(et) gazeux et à des produits de base pour la chimie (hydrocarbures aromatiques) (1);
- l'oxyvopogazéification, pour produire le gaz de synthèse (CO, H<sub>2</sub>);
- la combustion.

La réactivité d'un charbon est déterminée par de nombreuses propriétés, dont la mesure implique l'emploi combiné de diverses techniques. A titre d'exemple pris dans notre domaine propre de recherche, indiquons que : *a*) la réactivité en hydroliquéfaction est influencée très notablement par la teneur en pyrite du charbon, la granulométrie de cette pyrite, la fraction de surface recouverte de matière minérale ou organique inerte (2); *b*) la réactivité en vapogazéification et en oxygazéification croît de manière importante avec la teneur en calcium, dans le cas des charbons jeunes (3).

### 2. L'hydroliquéfaction

Cette opération a été pratiquée à une assez grande échelle en Allemagne pendant la deuxième guerre mondiale, et a suscité, depuis 10 ans, un nouvel intérêt.

### 3. La solvolysé

Elle consiste en une extraction par solvants apparentée à l'hydroliquéfaction, mais conduite dans des conditions moins sévères de température et surtout de pression. S'y rattache, entre

autre, la méthode relativement récente, d'extraction par solvants dans des conditions hypercritiques. Le GRECO ayant abordé seulement récemment des études de solvolysé, ce thème de recherche ne sera pas repris ici, par la suite.

### 4. La pyrolyse, orientée vers les gaz + liquides

Le terme d'« écrémage » du charbon, introduit par Cyprès (4), traduit bien l'optique de cette approche : il s'agit d'extraire le maximum de matières volatiles (gaz, liquides, goudrons) de la structure du charbon, par voie thermique, avant d'utiliser le seul matériau résiduel en oxyvopogazéification ou en combustion. On sait par exemple que le fait de conduire la pyrolyse à très grande vitesse de chauffage du charbon, donne lieu à un fort accroissement de la production en matières volatiles dont la valeur est bien supérieure à celle du semi-coke résiduel. Ici aussi les travaux du GRECO encore au stade de démarrage ne seront pas exposés en détail.

## II. Caractérisation des charbons

La collaboration du GRECO avec le CERCHAR a conduit à la constitution, par ce dernier, d'une minibanque d'échantillons de quatre charbons français : flambant de Provence (Gardanne); flambant de Vouters (Freymin); trois quarts gras de Méricourt; maigre d'Escarpelles. Ces échantillons sont ventilés auprès des Laboratoires appartenant ou non au GRECO, intéressés.

La caractérisation des charbons impose de plus de disposer de concentrés de groupes de macéraux (exinite, vitrinite, inertinite). L'une des Équipes du GRECO (M. Muller, Faculté des Sciences de Metz) s'attache à étudier le fractionnement des charbons bruts. Elle a testé deux techniques : la séparation différentielle et la séparation par gradient de densité. Les charbons doivent être finement broyés au préalable (2 à 5 µm) et soigneusement déminéralisés par HCl et HF. Il a été montré que la spectrométrie LAMMA est très adaptée pour suivre l'évolution de cette dernière opération. La séparation différentielle (centrifugation de charbons dans des solutions de chlorure de césium de densités différentes) donne de bons résultats, mais seulement pour des masses de charbon ne dépassant pas 70 mg. De plus cette méthode est très coûteuse (consommation importante de chlorure de césium). La séparation par gradient de densité est en principe plus rapide mais elle nécessite des mises au point délicates qui se poursuivent (5).

Des études sur les charbons sont effectuées, depuis bien avant la création du GRECO Charbon (1981), à Orléans (Mme Oberlin). La microscopie électronique haute résolution est la technique principale. Ainsi, il a été possible de visualiser des unités structurales de base (structures polyaromatiques de moins de 10 Å) ainsi que leur arrangement mutuel dans l'espace (microtexture). Pour un degré croissant de carbonisation naturelle dans les sédiments (rang de houillification), les unités d'abord réparties au

<sup>1</sup> Institut de Recherches sur la Catalyse, 2, Avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

hasard, s'assemblent en orientations moléculaires locales d'une centaine d'Å, puis celles-ci s'orientent statistiquement parallèlement au plan de la couche. Les charbons de rang moyen contiennent des proportions variables de particules solides (résines  $\alpha$ ) et de particules d'aspect liquide (résines  $\beta$ ). Ces dernières, riches en hydrogène, ont un fort pouvoir solvolytant. Au cours de la pyrolyse, les unités structurales acquièrent, vers 500 °C, des orientations moléculaires locales dont les tailles reflétant la variété chimique du charbon de départ peuvent être visualisées sous forme d'histogrammes. Ces derniers constituent une caractérisation, *a posteriori*, extrêmement fiable du charbon de départ. Ils permettent également de prévoir des propriétés physicochimiques importantes des charbons (aptitude à la cokéfaction et à la graphitisation) (6).

Comme exemple de travaux entrepris depuis la création du GRECO, citons la caractérisation des charbons par attaques chimiques (M. Albrecht, Institut de Chimie, Strasbourg). La désalkylation d'un charbon bitumineux lorrain a été étudiée, par traitement à l'acide para-toluène sulfonique dans le phénol. Une série de phénols monoalkylés a ainsi été obtenue par transalkylation. Ces phénols présentent essentiellement des chaînes linéaires de longueur variable ( $C_1-C_{26}$ ) avec une prédominance paire qui reflète une origine biologique (7).

### III. Liquéfaction des charbons par hydrogénation sous pression

Ce thème est traité dans le cadre du Groupement GECH (Groupe d'Étude de la Conversion des Charbons par Hydrogénation) qui associe GDF, IFP, CERCHAR, CNRS (GRECO Charbon). Le but visé est la conversion du charbon en combustibles liquides ou gazeux ou encore en produits de base pour la chimie, par toute voie mettant à profit une étape primaire d'hydrogénation sous pression du charbon en suspension dans de l'huile de recyclage. Le GRECO intervient surtout dans l'étude de cette étape primaire et assez peu dans l'étude de la conversion des huiles de charbon ainsi produites. Cependant, une Équipe (Mme Leclercq, Université de Lille) étudie l'hydrogénolyse d'hydrocarbures liquides, modélisant les naphthas ex-charbon, en hydrocarbures gazeux, principalement le méthane (GNS). Des catalyseurs à base de nickel, de cobalt ou de ruthénium ont été testés. Ils se classent dans l'ordre : Ni < Co < Ru, pour ce qui est de l'activité, et Ni < Ru < Co pour ce qui est de la sélectivité en méthane. Ces trois métaux sont apparus comme également sensibles aux poisons soufrés, dans leurs conditions d'utilisation. Il a été montré qu'aucun de ces trois métaux ne donne facilement la coupure de liaisons entre un atome de carbone primaire et un atome de carbone quaternaire. Au contraire, la rupture d'une liaison comportant un atome de carbone tertiaire ne pose pas de problème pour Ni et Co, alors qu'elle est difficile pour Ru. Dans tous les cas, une augmentation de la pression d'hydrogène est néfaste, tant pour l'activité des catalyseurs que pour leur sélectivité en méthane (8).

Les travaux sur l'étape primaire d'hydroliquéfaction présentent trois volets :

#### 1. Appareillages et génie chimique

Une équipe (M. Richon, École des Mines de Paris) a conçu et réalisé un rhéomètre permettant des mesures de viscosité jusqu'à 10 000 cps, 500 °C et 300 bars. Cet appareil sert à étudier des pâtes charbon/solvant (huile de recyclage du pilote du CERCHAR ou bien huile de chrysène hydrogénée, dans les essais conduits jusqu'ici). Le résultat le plus marquant réside dans la très grande dépendance de la courbe de variation de la viscosité en fonction de la température vis-à-vis de la nature du charbon (la vitesse de chauffage est de 2,5 °C/mn). Un charbon bitumineux de Freyming donne lieu à deux pics très accentués, alors qu'un charbon de Gardanne donne seulement le deuxième pic, d'ailleurs très atténué par rapport à celui observé avec le charbon de Freyming (9).

Des travaux sont, par ailleurs, consacrés à la modélisation de

réacteurs pour la conduite de l'hydroliquéfaction et à la conception-réalisation d'un réacteur continu parfaitement agité (M. Houzelot, CNRS-ENSIC, Nancy). Ce dernier réacteur est maintenant opérationnel, sur la boucle d'hydroliquéfaction du CERCHAR. Il doit fournir des informations sur la cinétique des réactions composant le processus global d'hydroliquéfaction, informations pouvant être utilisées par la suite en vue de calculs de réacteurs à vocation industrielle (10).

#### 2. Recherches de nouveaux catalyseurs d'hydroliquéfaction, utilisables à « catalyseur perdu ».

Par approches successives, il a été proposé (M. Charcosset, IRC Lyon) l'emploi d'oxydes de fer à granulométrie très fine (11). Parallèlement, des travaux sont conduits sur le rôle de catalyseurs présentant, en plus d'une fonction hydrogénante (cas des oxydes de fer, sulfurés *in situ* lors de l'hydroliquéfaction), une fonction acide (M. Guisnet, Faculté des Sciences, Poitiers). Le phénanthrène a été pris comme molécule modèle des unités polyaromatiques présentes dans le charbon. Son hydroconversion a été étudiée dans des conditions proches de celles de l'hydroliquéfaction. Il a été montré que l'addition à un catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (apportant sa fonction hydrogénante) de composants acides (argiles; silice-alumines; zéolithes) permet d'augmenter considérablement le rendement en produits de craquage du phénanthrène. En particulier, on obtient ainsi une proportion notable de molécules plus légères que le phénanthrène. Ceci n'est pas le cas avec le catalyseur NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seul (la presque totalité des produits de craquage conserve alors le même nombre d'atomes de carbone que le phénanthrène) (12).

#### 3. Analyse des hydroliquéfiats de charbon

Elle présente des aspects très divers, dont celui de la mesure de la qualité de l'huile de recyclage, notamment sa teneur en hydrogène transférable. Ce dernier paramètre présente une importance particulière, à la seule considération du mécanisme général de l'hydroliquéfaction : formation de macro-radicaux libres à partir du charbon, par rupture thermique des liaisons chimiques faibles; stabilisation de ces radicaux par donation d'H, principalement à partir des composés hydroaromatiques de l'huile de recyclage. La mesure de l'hydrogène transférable dans des huiles issues soit d'essais en autoclave, soit du pilote du CERCHAR, est faite par RMN (M. Delpuech, Nancy) (13). En outre, différentes méthodes de fractionnement et d'analyse des hydroliquéfiats bruts, sont expérimentées et sont comparées entre elles [M. Aune, IPSOI, Marseille; Mme Cagniant, Faculté des Sciences, Metz (14, 15)].

### IV. Conclusion

Les recherches de base sur la caractérisation des charbons exigent une action inter-laboratoires structurée. On peut espérer que la constitution, acquise, d'une minibanque d'échantillons de charbons français et celle, prochaine, d'une minibanque de concentrés de macéraux issus de ces mêmes charbons, faciliteront les collaborations entre Équipes et la synthèse des résultats issus de techniques variées. Dans une prochaine étape, nous espérons étendre nos banques d'échantillons, à quelques autres charbons très étudiés par les laboratoires étrangers. Il est, par ailleurs, clair que nos recherches dans ce domaine doivent être menées en collaboration très suivie avec tous les Centres de recherches à vocation appliquée concernés. Ceci a conduit le GRECO à organiser, en association avec le Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques, un stage : « Charbon, connaissances, propriétés, réactivités », à Nancy, du 8 au 12 octobre 1984. Ce stage a pour objectif d'être un séminaire Recherche fondamentale — Recherche appliquée, sur la physico-chimie des charbons et leurs réactions de conversion. Il sera vraisemblablement prolongé par la suite par des séminaires similaires mais plus ponctuels, permettant d'aller plus à fond dans les problèmes traités. Les réactions de conversion du charbon que le GRECO a reçu pour mission d'étudier spécifiquement sont l'hydroliquéfaction (à laquelle s'apparente dans une large mesure la solvolysé) et la pyrolyse orientée vers les

liquides et gaz. Le groupement GECH, avec la participation du GRECO, a obtenu des résultats nettement encourageants en hydroliquéfaction (nouveaux catalyseurs d'hydroliquéfaction; nouvelles voies de transformation de l'hydroliquéfiat brut en produits finis; variantes originales apportées aux schémas intégrés hydroliquéfaction — conversion de l'hydroliquéfiat). Si la pratique industrielle de l'hydroliquéfaction est repoussée dans le temps par rapport à ce qui était prévu il y a quelques années, cet intervalle de temps doit être mis à profit, en particulier pour progresser dans la connaissance des phénomènes (mécanismes; cinétique; résolution indispensable de nombreux problèmes analytiques). Un suivi des travaux par les Organismes industriels, et une collaboration avec ces derniers va permettre d'assurer la nécessaire jonction entre les aspects fondamentaux et appliqués de cette voie de recherche à long terme. Le GRECO charbon se propose enfin d'étoffer progressivement ses recherches sur la pyrolyse des charbons.

## Bibliographie

- (1) « Étude d'un procédé d'hydroliquéfaction du charbon pour la production simultanée de gaz et de carburant », F. Bellus, M. Meyer, P. Chiche, S. Franckowiak, H. Charcosset, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 1983, 38, 297.
- (2) « Mécanismes, cinétique et catalyse de l'hydroliquéfaction des charbons », M. Andres-Besson, H. Charcosset, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, mars-avril et mai-juin 1984.
- (3) « Catalysis of gasification of coal derived cokes and chars », Ph. L. Walker, Jr, S. Matsumoto, T. Hanzawa, T. Muira, I. M. K. Ismail, *Fuel*, 1983, 62, 140.
- (4) « Fixed-bed pyrolysis of coal under hydrogen pressure at low heating rates », R. Cypres, S. Furfari, *Fuel*, 1981, 60, 768.
- (5) E. Totino, J. F. Muller, Travaux en cours.
- (6) « Caractérisation des charbons et des cokes par Microscopie Électronique par Transmission ». F. Bensaïd, A. Oberlin, *Entropie*, 1983, 113-114, 33.

- « Rôle des résines  $\beta$  sur le comportement à la pyrolyse et les propriétés optiques des charbons », J. N. Rouzaud, A. Oberlin, C. R. *Acad. Sci. Paris*, 1983, 296, Sér. II, 757.
- (7) « Désalkylation d'un charbon : obtention de phénols à longues chaînes par traitement au phénol en milieu acide », B. Chappe, P. Albrecht, Demi-journée sur la caractérisation des charbons, CNRS, 30 sept. 1983.
  - (8) « Hydrogénolyse de l'hexane en méthane sur catalyseurs métalliques. » G. Leclercq, S. Pietrzyk, M. Peyrovi, M. Karroua, *Entropie*, 1983, 113-114, 88.
  - (9) « Étude des propriétés rhéologiques des pâtes de charbon sous pression d'hydrogène jusqu'à 500 °C et 300 bars : nouvel appareillage », A. Cohen, D. Richon, *Entropie*, 1983, 113-114, 112.
  - A. Cohen; D. Richon, Travaux en cours.
  - (10) « Revue bibliographique sur la mise en œuvre d'un procédé d'hydroliquéfaction du charbon », C. Detrez, J. L. Houzelot, *Entropie*, 1983, 113-114, 103.
  - (11) « Study of the preparation of iron catalysts for liquefaction of coal by hydrogenation under pressure », M. Andres, H. Charcosset, P. Chiche, G. Djega-Mariadassou, J. P. Joly, S. Pregermain, Preparation of Catalysts III, G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs, Ed. Elsevier, 1983, p. 675.
  - (12) « Catalyseurs acides et hydroliquéfaction du charbon », J. L. Lemberton, M. Guisnet, *Entropie*, 1983, 113-114, 57.
  - (13) « Performance indices for coal liquefaction solvents », M. Le Roux, D. Nicole, J. J. Delpuech, *Fuel*, 1982, 61, 755.
  - « A method to evaluate benzonaphthenic carbons and donatable hydrogens in fossil fuels », J. J. Delpuech, D. Nicole, J. M. Daubenfeld, J. C. Boubel, à paraître dans *Fuel*.
  - (14) « Caractérisation structurale et fonctionnelle des liquéfiats du charbon. Stratégies et analyses », A. Genard, M. Ludvikow, P. Hassanaly, H. J.-M. Dou J. P. Aune, *Entropie*, 1983, 113-114, 68.
  - (15) « Protocoles d'analyse des hydroliquéfiats lourds du charbon », P. Cléon, M. C. Fouchères, G. Kirsch, R. Gruber, D. Cagniant, *Entropie*, 1983, 113-114, 79.

# Les générateurs électrochimiques « tout solide ». Étude du GS « Stockage électrochimique de l'énergie »

J. Guitton  
J.-L. Souquet

Le « Stockage électrochimique de l'énergie », Groupement Scientifique, créé en juillet 1982, coordonne les efforts de cinq laboratoires universitaires et quatre laboratoires industriels pour la réalisation de générateurs complets suivant la technologie « tout solide ».

A l'Institut National Polytechnique de Grenoble, il s'agit des Laboratoires d'énergétique électrochimique (LA 265), de génie physique (ER 155), de matériaux et génie physique (ERA 368). Les autres formations du CNRS sont le Laboratoire de cristallographie (LP 5031) et le Laboratoire de chimie des matériaux (ERA 314-Montpellier). Les partenaires industriels associés au projet sont : les sociétés Wonder, Thomson-CSF, la CGE et le Service « Étude et recherche » de l'EDF.

## Intérêt d'une technologie « tout solide »

Les piles et accumulateurs classiques contiennent un électrolyte liquide, généralement une solution aqueuse concentrée de potasse ou d'acide sulfurique. L'état liquide permet d'obtenir un très bon contact avec les électrodes et la bonne conductivité des solutions

assure, en débit élevé, de faibles dissipations d'énergie par effet Joule. En revanche, les mobilités des anions et des cations sont du même ordre de grandeur et leur déplacement simultané est à l'origine de deux inconvénients majeurs :

- la corrosion des électrodes (par exemple, la perforation des godets de zinc des piles usuelles);
- la consommation du solvant (l'eau) par électrolyse lors des recharges et par corrosion durant le stockage, en nécessite le réapprovisionnement périodique.

Ces deux processus conduisent, en outre, à des dégagements gazeux qui interdisent la conception de systèmes parfaitement étanches. Il en résulte des possibilités de fuite d'électrolyte corrosif et des entrées d'air, qui, même minimes, dégradent électrolyte et électrodes. A ces deux premiers inconvénients s'ajoute le risque de passivation des électrodes, lui aussi conséquence de la mobilité des anions (formation de couches isolantes de  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$ ... sur les électrodes). Dans un électrolyte solide, le seul porteur de charge mobile est le cation  $\text{A}^+$ . Il est associé à un anion immobilisé dans un réseau cristallin, c'est le cas de l'aluminate de sodium  $11 \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ , communément appelé Alumine  $\beta$  ou,

dans un squelette macromoléculaire figé et désordonné (verres minéraux).

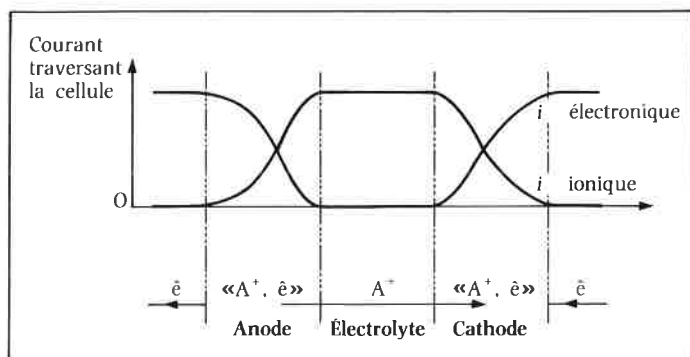
Ce blocage de l'anion interdit le déroulement des réactions néfastes de corrosion, de passivation et d'électrolyse du solvant. Il est alors possible de réaliser des générateurs parfaitement étanches et, par là même, de s'affranchir de la dégradation de l'électrolyte ou des électrodes par l'atmosphère ambiante. Cette immobilité de l'anion permet d'augmenter le domaine pratique de stabilité rédox de l'électrolyte très au-delà de son étendue fixée par la thermodynamique. Dans ces conditions, l'électrolyte peut coexister avec des couples très réducteurs à l'électrode négative et très oxydants à l'électrode positive.

### Principe de fonctionnement d'un générateur « tout solide »

Ce type de générateur, schématisé ci-dessous, correspond à une chaîne électrochimique caractérisée par la continuité du transport cationique d'une électrode à l'autre. Cette chaîne permet de réaliser, au cours du débit, le transfert de A d'un potentiel chimique élevé  $\mu_A$  (anode) à un potentiel chimique inférieur  $\mu'_A$  (cathode). L'énergie électrique EF récupérée au cours du débit est égale à la variation d'énergie chimique consécutive à ce transfert.

$$E.F = \mu_A - \mu'_A$$

Au cours d'une recharge, le générateur reçoit l'énergie EF et le transfert se fait en sens inverse.



### Décharge d'un générateur électrochimique « tout solide ».

Le courant ionique de l'électrolyte se prolonge dans les électrodes et laisse progressivement place au courant électronique aux bornes.

Pour ce type de générateur, comme d'ailleurs pour les générateurs traditionnels, l'électrode idéale est un matériau à conduction mixte (électronique et cationique) qui permet le stockage de A ( $A^+$  et son électron) sans modification structurale importante du matériau hôte. Un tel matériau est dit matériau d'électrode non stœchiométrique à couple rédox interne. En outre, le passage (insertion) de l'espèce  $A^+$  de l'électrolyte à l'intérieur du matériau hôte sera d'autant plus facile qu'il y aura continuité de son environnement et de son mécanisme de transport. La réalisation de l'ensemble de ces conditions minimise l'irréversibilité du processus de transfert interfacial donc la dissipation d'énergie par polarisation aux électrodes (surtensions).

Ces raisons soulignent la nécessité qu'il y a de concevoir dans leur ensemble les générateurs « tout solide » et de sélectionner les associations électrode-électrolyte les plus performantes. En l'état actuel de nos connaissances, ces associations sont plus faciles à trouver du côté de l'électrode positive que du côté de l'électrode négative.

Le Groupement Scientifique « Stockage électrochimique de l'énergie » s'est posé pour objectif la mise au point de tels générateurs à électrolyte solide. Les directions de recherche

actuellement suivies concernent les électrolytes solides conducteurs par protons  $H^+$  ou cations  $Li^+$ .

### Les générateurs à conduction protonique

La chaîne électrochimique étudiée est du type :

Hydrure métallique pôle (-)	Conducteur protonique cristallisé	Matériau hôte « H » pôle (+)
-----------------------------------	---	------------------------------------

En débit, elle permet le transfert d'hydrogène du pôle négatif au pôle positif. Les conducteurs protoniques solides présentent l'intérêt de pouvoir être associés, à atmosphère et température ordinaires, à certaines électrodes positives ( $MnO_2\gamma, NiOOH, \dots$ ) connues et couramment employées avec des électrolytes aqueux. Ces matériaux sont bons conducteurs protoniques par un mécanisme sans doute voisin de celui de l'électrolyte. Ce mode de transport, qui fait intervenir les molécules d'eau de constitution, est actuellement analysé par diffusion neutronique. La continuité du mode de transport assure une bonne réversibilité électrochimique qui a fait l'objet d'un récent dépôt de brevet (n° 83.10.078).

Le meilleur conducteur protonique cristallisé disponible actuellement est l'hydrogènephosphate d'uranyle ( $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$  communément désigné : HUP). A 25 °C sa conductivité est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Ce matériau a cependant l'inconvénient majeur de se décomposer à 50 °C, aussi les laboratoires de l'INPG tentent-ils, actuellement, de trouver des composés aussi conducteurs mais plus stables en température.

### Les générateurs à conduction par cation lithium

Les recherches conduites dans le cadre du Groupement Scientifique concernent la chaîne :

Lithium pôle (-)	Conducteur vitreux par cation lithium	Matériau hôte vitreux « Li » pôle (+)
---------------------	--	--

Le lithium est le plus électropositif des éléments et aussi l'un des plus légers. Associé à un composé très oxydant, il permet de concevoir un générateur électrochimique de haute densité d'énergie (150 à 200 Wh.kg<sup>-1</sup> pratiques) c'est-à-dire 4 à 5 fois supérieure à celle du traditionnel accumulateur au plomb.

L'absence d'un bon électrolyte solide cristallin a conduit à synthétiser des électrolytes vitreux conducteurs par cation lithium. Il était en effet naturel de penser que la structure désordonnée des verres autorise une conduction ionique importante par la présence d'un grand nombre de sites disponibles pour le cation. Cette dernière est favorisée par une constante diélectrique élevée ce qui a justifié le choix de verres à base de sulfures. A température ordinaire, leur conductivité est de l'ordre de  $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  ce qui impose leur mise en forme en films de quelques milliers d'angström. Plus facilement que pour les électrolytes cristallins, les verres se prêtent aux technologies des couches minces.

Toujours dans le but d'assurer la continuité du mode de transport cationique, des matériaux hôtes vitreux ont été synthétisés et brevetés par l'ANVAR (n° 83.06.237) pour être associés à ces électrolytes. Il s'agit de verres contenant des métaux de transition, par exemple du vanadium. Au cours de la décharge, le vanadium passe du degré d'oxydation V à IV.

Sur ces deux thèmes, générateurs à conduction protonique et générateurs à conduction par cation lithium, les laboratoires universitaires du Groupement ont rassemblé l'équivalent de 14 chercheurs à temps plein. Les études au niveau fondamental relatives à la conception et aux matériaux impliqués, ont débuté il y a 10 ans. La structure du Groupement Scientifique devrait permettre la valorisation des résultats acquis en associant aux chercheurs universitaires les industries traditionnelles des piles et accumulateurs et les industries vecteurs de ces produits nouveaux.



<p>Biochimie, biologie 4, 17                  Charbon 11                  Chimie analytique, analyse 5, 6, 9, 15, 17                  Chimie du solide 3, 7                  Chimie minérale 8                  Chimie organique 16</p>	<p>Cryogénie 3                  Documentation 3 bis, 18                  Énergie 1, 2, 12                  Expositions 1, 3, 14                  Gaz 9, 12                  Industrie 1, 2, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15</p>	<p>Informatique 18                  Organométalliques 16                  Polymères 10, 13                  Publications 16, 17, 18                  Réactivité 7                  Titane 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. Exposition internationale sur la mesure thermique de l'énergie

Cette exposition, organisée par le Musée du Conservatoire National des Arts et Métiers et le Commissariat à l'Énergie Atomique, a reçu le soutien des Ministères des Relations Extérieures et celui de la Culture. Elle se tiendra au Musée National des Techniques, 292, rue Saint-Martin, Paris (3<sup>e</sup>) du 18 avril au 17 juin 1984.

L'exposition recouvrira toute l'histoire des mesures thermiques des origines, fin du XVII<sup>e</sup> siècle, à nos jours. Une collection unique au monde d'appareils de mesure, 80 pièces environ, toutes originales, sera présentée et illustrée avec des documents d'époque.

A travers cette collection on pourra suivre les efforts des hommes pour élaborer la thermodynamique, outil indispensable à la réalisation des machines thermiques de l'ère industrielle. C'est toute l'histoire de la maîtrise de l'énergie.

### 2. Colloque sur les chaudières électriques

Un colloque, qui se tiendra le 6 juin 1984 à l'initiative de la Société des Ingénieurs et Scientifiques de France, permettra de faire le point sur les chaudières électriques installées dans l'industrie.

- Quelles sont les économies à en attendre ?
- Comment faire un choix parmi les techniques et les matériels existants ?
- Quelles sont les applications industrielles concernées par cette technique ?

Autant de questions auxquelles tentera de répondre cette Journée d'étude qui s'adresse aux industriels consommateurs de vapeur et aux responsables des bureaux d'étude.

Renseignements et inscription : ISF, Mme - Gouache : (1) 874.83.56.

### 3. Journées « Matériaux supraconducteurs » Journée « Cryogénie »

Les Journées « Matériaux supraconducteurs » auront lieu à l'Université de Rennes, sur le Campus de Beaulieu, du 13 au 15 juin 1984, sous le patronage de la Société Française de Chimie (Division Chimie du solide) et de la Société Française de Physique (Division Physique de la matière condensée). Cette réunion sera précédée par une Journée « Cryogénie », le 12 juin.

Parallèlement à ces journées, sera organisée une exposition « Grand Public » à la Maison de la Culture, du 24 mai au 16 juin, sur le thème : « Supraconductivité - énergie ».

Étant donné le nombre de communications proposées, le Comité d'organisation a décidé de donner plus d'importance aux séances de communications par affiches (deux séances). Les exposés présenteront les divers types de matériaux supraconducteurs, et leurs potentialités technologiques.

#### Mardi 12 juin : Cryogénie

- 10 h 45-13 h : Matériaux et fluides cryogéniques.
- 14 h-16 h 30 : Matériaux cryogéniques.

- 16 h 45-19 h : Applications industrielles de la cryogénie.

#### Mercredi 13 juin

8 h 45, Introduction aux Journées « Matériaux supra-conducteurs » : G. Bronca (DEIN-C.E.N. Saclay) : *Les applications de la supraconductivité : problèmes et perspectives*.  
 9 h 40, G. Waysand (E.N.S. Paris) : *Supraconducteurs métastables : de l'astrophysique au contrôle non destructif et vice-versa*.  
 10 h 20, Pause. Communications par affiches.  
 10 h 50, D. Larbalestier (Applied Superconductivity Center, Wisconsin) : *Metallurgical and superconducting properties of Nb-Ti*.  
 11 h 45, P. Dubois, P. Dubots, A. Février, J. C. Renard, J. Goyer et H. G. Ky (C.G.E. Marcoussis et Alstom-Atlantique) : *Études et perspectives des conducteurs supraconducteurs*.  
 12 h 25, H. G. Ky et P. Dubots (C.G.E. Marcoussis et Alstom Atlantique) : *Les conducteurs supraconducteurs : état de l'art et industrialisation*.

14 h, R. Flukiger (Kernforschungszentrum Karlsruhe) : *Métallurgie, propriétés supraconductrices et technologie des phases A 15*.  
 15 h, A. Khoder et M. Couach (L.P.M.T.M. Paris XIII et S.B.T. - C.E.N. Grenoble) : *Supraconductivité dans les A 15 : effet de la tétragonalité sur T<sub>c</sub>*.  
 15 h 40-16 h, Pause.  
 16 h, J. L. Sabrie (E.D.F., Clamart) : *Applications industrielles des supraconducteurs*.

17 h : Visite de la ZIRST et réception à la Mairie de Rennes.

#### Jeudi 14 juin

8 h 45, O. Fischer (D.P.M.C., Genève) : *Apport des composés ternaires en supraconductivité*.

9 h 40, R. Tournier (C.R.T.B.T., Grenoble) : *Nouveaux aspects expérimentaux de la coexistence du magnétisme et de la supraconductivité.*

10 h 35, Communications par affiches P I : thème général, matériaux binaires.

14 h, Communications par affiches P II : matériaux ternaires et autres.

15 h 45, B. Turck (Stipe - C.E.N. Saclay) : *Tor Supra : un Tokamak à bobines de champ toroïdal supraconductrices.*

16 h 15, J. de Certaines (S.I.M., Rennes) : *Aimants supraconducteurs et imagerie médicale RMN.*

16 h 45, Tables rondes :

T I : nouvelles orientations des recherches sur les matériaux supraconducteurs.

T II : perspectives d'utilisation des matériaux supraconducteurs.

19 h 30, Dîner (Château de la Bicheptière).

### Vendredi 15 juin

8 h 45, R. Adde (I.E.F., Orsay) : *Apport de la supraconductivité à la microélectronique.*

9 h 25, D. Jérôme (Orsay) : *La supraconductivité dans les matériaux organiques.*

10 h 10-10 h 25, Pause

10 h 25, J. Durand (Nancy I) : *Bilan des recherches récentes sur les supraconducteurs amorphes.*

11 h 05, P. Peyral et J. Rosenblatt (I.N.S.A., Rennes) : *Supraconducteurs granulaires massifs désordonnés.*

11 h 45, Synthèse des Tables rondes.

Pour tous renseignements : Mme C. Perrin, Université de Rennes-Beaulieu, Chimie minérale B, 35042 Rennes Cedex.

### 3 bis. I.D.T. 85

Organisé par l'A.D.B.S. (Association Française des Documentalistes et Bibliothécaires Spécialisés) et l'A.N.R.T. (Association Nationale de la Recherche Technique) ce 6<sup>e</sup> Congrès national sur l'information, la documentation et le transfert des connaissances, aura lieu, du 12 au 14 juin 1984, à Versailles. Il aura pour thème : *La Société de l'information.*

Pour tous renseignements : Sylvie Court, A.N.R.T., 101, av. R. Poincaré, 75116 Paris. Tél. : (1) 501.72.27.

### 4. Conférences des Laboratoires de Vitry-Thiais

Elles ont lieu dans l'Auditorium du Groupe. **Mercredi 13 juin 1984, à 10 h 30,**

M. Expert - Besançon (Institut J. Monod, Université Paris VII) :

*Pompage chimique et structure approchée d'une macromolécule de 1 542 nucléotides : l'ARN 16 S du Ribosome de E. Coli.*

### 5. La maintenance du matériel des services de contrôle

Une Journée, organisée sur ce thème par l'ACQME, sous la présidence de M. Rabiant, aura lieu, le **vendredi 22 juin 1984, à 9 heures**, dans les locaux de la Société Scientifique d'Hygiène Alimentaire, 16, rue de l'Estrapade, Paris (5<sup>e</sup>).

#### Programme

- Introduction et généralités (relation avec les P.B.F.);
- Validation d'un appareil;
- Suivi de la maintenance;
- Spectrophotométrie U.V. - I.R.;
- Verrerie;
- Balance;
- Appareil d'électrochimie;
- Microscope, petit appareillage;
- Chromatographie en phase gazeuse;
- Chromatographie en phase liquide;
- Absorption atomique.

Frais d'inscription (pause-café et repas compris) : 750 F.

Renseignements : Mlle Campion : 329.12.08, poste 237, Mlle Delwarde : 723.01.50, poste 2148.

### 6. Euroanalysis V

Nous rappelons que cette conférence internationale se tiendra, du 26 au 31 août 1984, à Cracovie (Pologne). Pour tous renseignements, s'adresser à M. E. Roth, Division d'études de séparation isotopique et de chimie physique, C.E.A. Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette. Tél. : 908.34.05.

### 7. Symposium international sur la réactivité des solides

Ce 10<sup>e</sup> Symposium se tiendra à l'Université de Dijon, du 27 août au 1<sup>er</sup> septembre 1984.

Renseignements : Laboratoire de recherche sur la réactivité des solides, Faculté des sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex.

### 8. Conférence internationale sur le titane

La Deutsche Gesellschaft für Metallkunde organisera la 5<sup>e</sup> Conférence internationale sur le titane qui se tiendra, à Munich (R.F.A.), du 10 au 14 septembre 1984.

Renseignements : Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Adenauerallee 21, D-6370 Oberursel, R.F.A.

### 9. Journées « Mesures d'humidité dans les gaz »

Les 18, 19 et 29 septembre 1984 se dérouleront sur le campus de l'INSA-Lyon, à Villeurbanne, des Journées d'information sur les « Mesures d'humidité dans les gaz », organisées par le Bureau National de Métrologie.

Quatre thèmes seront développés lors des conférences :

- la chaîne d'étalonnage BNM « hygrométrie » et les installations d'étalonnage;
- les solutions proposées par les constructeurs d'hygromètres;
- les problèmes posés par les utilisateurs : sidérurgie, météorologie, gaz, charbonnage, cimenterie, micro-électronique, électricité, chimie, textiles, horticulture;
- les recherches spéciales.

Dans le cadre de cette manifestation, le Centre Technique des Industries Aéronautiques et Thermiques de Villeurbanne ouvrira les portes de son laboratoire d'hygrométrie le 18 septembre 1984, de 9 h à 12 h.

Pour tout renseignement, contacter : Mlle Heulot, 8-10, rue Crillon, 75194 Paris Cedex 04. Tél. : (1) 274.26.26.

Pendant cette même période, auront lieu à l'INSA :

- du 18 au 21 septembre 1984, la XX<sup>e</sup> présentation de matériel scientifique industriel, organisée par le CAST;
- les 19 et 20 septembre 1984, deux Journées sur « la mesure dimensionnelle dans l'entreprise », organisées par le Club de la Mesure de la Fondation Scientifique de Lyon et du Sud-Est.

### 10. Le soudage des plastiques

Afin d'aider les industries concernées à choisir « leur » technique, la Société Française des Ingénieurs Plasticiens (SFIP) organise à Paris, le **mardi 2 octobre 1984** (après-midi), une demi-journée au cours de laquelle cinq exposés sur le soudage des matières plastiques seront présentés par les meilleurs spécialistes actuels.



Le programme détaillé ainsi que le bulletin d'inscription seront disponibles, début septembre, au secrétariat de la SFIP, 65, rue de Prony, 75854 Paris Cedex 17. Tél. : (1) 763.12.59.

## 11. Charbon : connaissances, propriétés, réactivités

Un stage, co-organisé par le GRECO-Charbon et le CPIC, se déroulera à Nancy du 8 au 12 octobre 1984.

Il comprendra 20 conférences, une journée de visites de laboratoires universitaires et industriels, une demi-journée de Tables rondes (recherches à promouvoir sur le charbon; enseignements sur le charbon en France; discussion de travaux en cours...). L'optique général du stage est axée vers les interactions entre recherche fondamentale et recherche appliquée, sur le charbon.

Programme détaillé et renseignements auprès de M. H. Charcosset, Institut de Recherche sur la Catalyse, 2, avenue A.-Einstein 69626 Villeurbanne Cedex. Tél. : (7) 893.34.71, ou M. J. L. Houzelot, Laboratoire des sciences du génie chimique, 1, rue Grandville 54042 Nancy Cedex. Tél. : (8) 336.66.23.

## 12. Gastech 84

La 10<sup>e</sup> Conférence internationale Gastech 84 se tiendra à Amsterdam (Pays-Bas), du 6 au 9 novembre 1984. Parmi les sujets traités : les ressources mondiales en gaz, sécurité et formation, et les gaz comme carburants pour le transport.

Renseignements : Gastech Secrétariat, 2, Station road, Rickmansworth, Herts WD3 IQP, Royaume-Uni.

## 13. Thermoplastiques cellulaires

Une journée technique, qui aura lieu le 27 novembre 1984, permettra un tour d'horizon très complet, au cours duquel il sera question de polystyrène expansé, de polyéthylène cellulaire, de mousses souples et rigides de PVC, de polymères techniques allégés, etc., autant que des techniques particulières d'élaboration de ces différents matériaux.

Le programme détaillé et le bulletin d'inscription seront disponibles, début septembre, au secrétariat de la SFIP, 65, rue de Prony, 75854 Paris Cedex 17. Tél. : (1) 763.12.59.

## 14. Rich-Mac 84

L'exposition internationale de la chimie de Milan aura lieu du 29 novembre au 4 décembre 1984.

Dans le cadre de cette manifestation, la FAST (Fédération des Associations Scientifiques et Techniques) organise, les 29 et 30 novembre prochain, un Congrès international sur le thème : *Développements et perspective de la chimie fine au cours des années 1980* (en particulier pour le secteur pharmaceutique).

Renseignements : FAST, Piazzale Morandi, 2-20121 Milano (Italie).

## 15. Chimie analytique, (exploitation minière et traitement de la matière

Un symposium, organisé sur ce thème sous l'égide de l'IUPAC, se tiendra, du 15 au 19 octobre 1985, à Prétoria (Afrique du Sud).

Renseignements : The Symposium Secretariat, 3328, CSIR, PO Box 395, Prétoria, 0001 Afrique du Sud.

## 16. Cahiers bibliographiques de chimie organométallique

Ces cahiers se fixent comme objectif de :

- permettre une plus grande diffusion des résultats marquants en chimie organométallique;

- faciliter les études bibliographiques;
- offrir des ouvertures pour la recherche;
- aider à l'enseignement.

Ces cahiers contiennent des extraits de publications récentes qui présentent schématiquement les résultats acquis selon deux orientations :

- l'application des composés organométalliques à la synthèse organique;
- les nouveaux processus organométalliques.

Ces cahiers s'adressent particulièrement :

- aux chimistes désireux de connaître le potentiel de la chimie organométallique;
- aux chercheurs spécialistes de chimie organométallique ou de synthèse organique, intéressés par la connaissance des processus organométalliques récents et de leurs applications à la synthèse;
- aux enseignants, pour la mise au point de leurs cours de synthèses organique moderne ou de chimie organométallique.

Renseignements : Pierre Dixneuf, Université de Rennes, Laboratoire de chimie, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.

Abonnements : Denis Neibecker, Institut de Recherche sur la Catalyse, 2, avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

Numéro gratuit : Hubert Le Bozec, Université de Rennes, Laboratoire de chimie, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.

## 17. Nouveau guide technique des biopolymères en HPLC

Un nouveau « Guide » technique expliquant les avantages, la sélection judicieuse et les applications des colonnes HPLC : Bakerbond Wide-Pore<sup>tm</sup> en vue de la séparation des protéines et autres biopolymères est maintenant offert par J. T. Baker Produits de Recherche.

Ce Guide s'intitule : « Bakerbond Wide-Pore<sup>tm</sup> ...Une nouvelle dimension dans l'HPLC des biopolymères ». Ce recueil est disponible gratuitement sur simple demande à Sochibo S.A., 3-5, rue Carnot, 92100 Boulogne-sur-Seine.

## 18. Le répertoire des banques de données

Pour faciliter la recherche de l'information et en améliorer l'accès, l'ANRT vient de faire paraître une nouvelle édition du *Répertoire des banques de données 1984*. Cet ouvrage est accessible sur le serveur G. Cam sous le nom de RE.B.K. Plus de 450 banques de données y sont recensées.

Pour tous renseignements : Catherine Raffour, Tél. : (1) 501.72.27; ANRT, 101, av. Raymond-Poincaré, 75116 Paris.



# JOBIN YVON

## **JOBIN YVON LEADER MONDIAL EN SPECTROSCOPIE OPTIQUE**

ETATS-UNIS, JAPON, R.A.F.,... en ce qui nous concerne, le monde entier achète français. En fait, c'est près de 75% de notre production qui est destinée à l'exportation.

JOBIN-YVON est leader dans les domaines :

- DU TRAITEMENT ET DE L'UTILISATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DE LA LUMIERE.
  - Réseaux de diffraction • Monochromateurs (U.V., Vis, I.R.) • Spectromètres Raman (U1000/Mole U1000).
- DE LA SPECTROMETRIE D'EMISSION.
  - Plasma à couplage inductif (ICP).
  - Spectromètres multi-élémentaires séquentiels informatisés haute et très haute résolution,
  - Spectromètres multi-élémentaires séquentiels et simultanés.
    - Etincelles - Arc continu ou décharge lumineuse.
    - Spectromètre multi-élémentaire simultané

pour identification non destructive des métaux,

- Spectromètres multi-élémentaires simultanés ou simultanés à double statifs d'excitation.

JOBIN-YVON est également réputé pour ses :

- Lasers. • Dichrographes.
- Spectrofluorimètres.
- Chromatographes en phase liquide.

JOBIN-YVON c'est aussi un bureau d'études et de recherche importants dont les travaux font autorité, notamment dans le domaine des télécommunications, avec ses MULTIPLEXEURS A FIBRES OPTIQUES.

JOBIN-YVON, c'est enfin des ouvriers qualifiés, des ingénieurs de haut niveau, ... + de 200 spécialistes de l'optique.

JOBIN-YVON est votre partenaire en optique.

### **Filiales à l'étranger :**

- ETATS-UNIS
- JAPON
- HOLLANDE
- R.F.A.

### **Direction-Usine**

16/18, rue du Canal - BP 118  
91163 LONGJUMEAU Cedex / France  
Tél. (6) 909.34.93  
Télex JOBYVON 692882 F



**JOBIN  
YVON**

DIVISION d'INSTRUMENTS S.A.



# PLEINS FEUX SUR LA « PITTSBURGH-CONFERENCE »,

avec une présence française remarquée, celle de la Société INSTRUMENTS S.A. et de ses Divisions JOBIN-YVON et RIBER



Cette manifestation est sans conteste la plus représentative du monde pour les équipements de laboratoire de chimie analytique et de spectroscopie appliquée. Regroupant cette année plus de 600 firmes participantes dont quelque 35 sociétés non américaines réparties sur 1 600 points de rencontres; cette exposition est la vitrine vivante du dynamisme de la production américaine d'instrumentation scientifique. Aussi, il était réconfortant de constater que la France à travers ses fabricants n'était pas absente de ce grand rendez-vous international et que certains d'entre eux avaient su adopter une politique réaliste pour être présent sur l'un des marchés les plus compétitifs du monde. Le marché américain représente, en effet, à ce jour, environ 40 % du marché mondial de l'instrumentation. C'est ainsi que la Société Instruments S.A., depuis plusieurs années participe régulièrement à cette exposition de nouveautés en instrumentation d'analyse et a su imposer sa production face à des concurrents américains dont l'efficacité et l'imagination n'est plus à démontrer.

Quelques chiffres marqueront l'importance de cette manifestation qui a rassemblé en 1984 plus de 26 000 visiteurs venus de tous les horizons des États-Unis, la participation de visiteurs européens étant très faible.

Cette importante fréquentation de la clientèle américaine constitue l'un des critères du succès de la Pittsburgh-Conférence qui a su au fil des années devenir le marché test numéro 1 pour tous les constructeurs d'appareils scientifiques qui y présentent leurs nouveautés. Toutes les techniques de l'analyse étaient inscrites au catalogue de l'exposition, c'est-à-dire : analyseurs

en tous genres : eau, métaux, gaz, chaleur, liquide, etc., l'ensemble des appareils de chromatographie que ce soit en phase gazeuse, en phase liquide, à haute pression, à ions, sur gel; les différents spectromètres : de masse, d'émission, moléculaire, d'énergie, RMN, RPE, gamma; enfin toute la gamme des spectrophotomètres : à flamme, infrarouge, à transformée de Fourier, absorption atomique et UV visible. Complétant cette présentation étaient inscrits

également au catalogue, tous les accessoires rattachés à ces mêmes techniques à savoir : pompes, injecteurs, détecteurs, intégrateurs, ainsi que l'instrumentation concernant l'optique, tels les monochromateurs, les réseaux de diffraction et les lasers.

Il était donc d'autant plus intéressant de pouvoir situer les lignes de produits d'une Société française face à la concurrence américaine et internationale dans cette compétition très ouverte.

C'est ce que nous allons essayer de faire en vous présentant les productions des Divisions Jobin-Yvon et Riber du Groupe Instruments S.A.

Avant toutes choses, nous donnons la parole à M. M. Baudron, Président Directeur Général d'Instruments S.A. et M. G. Hayat, Directeur Général de Jobin-Yvon et Président de la filiale américaine Instruments S.A. Incorporated.

De l'entretien échangé, deux points forts méritent d'être extraits puisqu'ils confortent toute la politique commerciale du Groupe S.A.

Le premier concerne la part très importante des ventes réalisées à l'exportation qui, à ce jour, avoisine les 70 % du chiffre d'affaires global de la Société lequel est de 380 millions de francs. Le deuxième intéresse les pays sur lesquels la pénétration des ventes de Jobin-Yvon est la plus importante. Ces pays, au nombre de trois, réalisant environ 80 % du chiffre d'affaires fait à l'exportation, il s'agit en premier lieu du Japon, où Jobin-Yvon occupe une position très enviable pour les spectromètres d'émission ICP (40 % du marché) puis des États-Unis ou face aux six fabricants nationaux, la part du marché pris par la Société française avoisine les 20 %. Enfin, un marché non négligeable étant celui de l'Union Soviétique. Toutefois, l'expérience la plus réussie quant aux moyens à mettre en œuvre pour assumer cette politique d'exportation est celle partagée sur le sol américain par la filiale américaine du Groupe Instruments S.A. laquelle va fêter cette année son onzième anniversaire d'activités. Le chiffre d'affaires réalisé en 1983 par cette filiale du Groupe s'est élevé à 12 millions de dollars pour les deux activités confondues (Jobin-Yvon et Riber) pour un effectif de 65 personnes.





Un bref historique permet de rappeler les étapes de cette implantation américaine :

— 1973 : installation dans le New-Jersey à Matuchen de Jobin-Yvon afin de diffuser sur le marché américain ses monochromateurs et ses réseaux holographiques, par la création d'une filiale : « Jobin-Yvon optical system ».

— 1974 : La Société se transforme en « Instruments S.A. Incorporated » et complète son catalogue par la représentation des spectromètres Raman.

— 1977 : début de la représentation des spectromètres d'émission à étincelles et à plasma (nouvellement créée par la Division).

— 1978 : la Division Riber du Groupe Instruments S.A. s'intègre au catalogue des produits représentés par la filiale américaine en proposant ses propres lignes de produits (analyse des surfaces M.B.E.).

— 1983 : développement par la filiale américaine de système informatique et électronique typiquement américain pour être adapté aux produits « Made in France ». La fabrication de certains monochromateurs s'effectuent aux États-Unis depuis plusieurs années.

Nous avons déjà parlé dans le numéro de novembre 1983 de « L'actualité chimique » (page 84) de l'importance que les dirigeants de cette firme française accordent au savoir-faire pour exporter leurs produits et ceci lié à un marché national de trop faible importance. Cette politique est devenue à ce jour l'une des conditions indispensables non seulement de la bonne santé de la firme mais aussi de sa survie dans le futur.

C'est ainsi que l'on pourrait compléter la première devise de Jobin-Yvon « la lumière est notre matière » par celle : « exporter est notre métier ». Effectuons un bref retour sur le stand d'Instruments S.A. où l'ensemble des lignes de produits des deux Divisions étaient présentées : Dans le domaine de l'optique, toute la gamme des monochromateurs avec en particulier le modèle THR 1000 présenté pour la première fois à cette manifestation. Ce monochromateur entièrement automatique peut être informatisé, son schéma optique est du type Czerny-turner et utilise des réseaux standard de grande dimension de 120 à 140 mm. Dans l'activité de l'analyse structurale, notons la présentation de la micro-sonde mole et du nouveau Ramanor U 1000. Cet analyseur de structure moléculaire possède un double monochromateur, il permet d'étudier soit des

micro ou macro-échantillons afin d'identification moléculaire et localisation des composants. Enfin, au niveau de l'analyse élémentaire présentation de l'ensemble des spectromètres d'émission soit à étincelles ou à plasma. Les derniers nés de la famille pour cette ligne de produits étant les modèles JY 32 et JY 70 pour les torches à plasma et JY 32 E pour l'étincelle. Toute cette famille de spectro-analyseurs séquentiel ou simultané correspondent à des appareils récents développés en cours d'année 1983 par la firme. Un tout nouveau modèle était également présent à cette exposition en l'occurrence un spectromètre mobile à étincelles, le JY Q 500 destiné au contrôle anti-mélange des pièces métalliques en stock. Ce spectromètre mobile permet l'identification rapide des familles de métaux sur leur site de stockage. Le contrôle est fait directement sur les pièces sans qu'il soit nécessaire d'en prélever un échantillon, la technique étant celle de l'arc électrique. Certains de ces spectromètres peuvent être équipés d'un système informatique comprenant un logiciel, un écran de visualisation avec clavier, une imprimante rapide ou en option un télé-imprimeur et à la place des floppy-disk un système de disque dur. Cet apport de l'informatique est évidemment des plus appréciables pour la fiabilité des résultats et le contrôle des analyses en cours.

La Division Riber présentant, elle, différents équipements pour l'analyse des surfaces tels la micro-sonde ionique MIQ 156 et le spectromètre ESCA MAC 2. A noter, par ailleurs, que l'intervention de Jobin-Yvon ne se limite pas seulement à la vente de ses propres produits à la clientèle de laboratoire, l'une des activités de la Société à ne pas négliger concerne sa position de fournisseur privilégié pour les OEM avec cession de réseaux et de monochromateurs afin que cette clientèle constructeurs utilise ces produits dans le montage de sa propre production. Quelques noms de Firmes clientes de Jobin-Yvon situent mieux la position du Groupe dans ce domaine, à savoir : Nanométrisc, Technicon, L.D.C., Gilson, Tracor. Micrometrics, etc.

La bonne santé de cette Société étant ainsi vérifiée il reste à souhaiter que les toutes nouvelles lignes de production du Groupe puissent obtenir les mêmes succès face à la concurrence que ceux obtenus par les réseaux de diffraction pour lesquels Jobin-Yvon est à ce jour le leader au plan mondial.

En conclusion, et après une visite détaillée des

différents types d'équipements présentés à la Pittsburgh-Conférence, il faut reconnaître objectivement que la renommée de cette manifestation n'est pas usurpée, les constructeurs mondiaux en ayant fait le lieu privilégié pour le lancement de leurs « news products ». L'année 1984 n'a pas failli à la règle puisque dans toutes les techniques exposées l'on pouvait remarquer des nouveautés. Cela s'est confirmé pour la chromatographie liquide, gazeuse et ionique (Varian, Waters, Kratos, PerkinElmer), pour la spectrométrie d'émission à étincelles ou plasma (Jobin-Yvon ARL) pour la spectrométrie de masse (Nicolet, Finnigan-mat, Nermag), pour la spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (Perkin-Elmer, Nicolet, IBM). Par ailleurs, confirmation du développement de l'informatique comme supplément naturel aux techniques d'analyse que ce soit au niveau de l'élaboration de logiciel et de banque de données ou à celui de l'utilisation de la micro-informatique, tel écran de visualisation, téléimprimante etc.

Cette informatique est d'ailleurs de plus en plus présente chez les grands constructeurs qui proposent des systèmes automatisés pour la gestion et le pilotage des différents appareils entrant dans l'activité d'un laboratoire de recherche. Ce marché commence seulement à se développer mais il semble qu'il devrait rapidement atteindre sa vitesse de croisière dans les toutes prochaines années.

Enfin, aux techniques nouvelles faisant appel à l'informatique et l'électronique et qui sont assurées d'un rapide développement, nous pouvons citer celle de la « robotique de laboratoire » qui permet de procéder automatiquement à des opérations classiques telles la mesure, la pesée, le dosage, la séparation, le malaxage, le conditionnement, etc.

La Société Zymark en était le digne représentant si l'on tient compte du succès rencontré auprès des visiteurs de l'exposition.

G. Perreau





## URSS : balance commerciale excédentaire avec l'Ouest

Le commerce de l'URSS avec les pays industrialisés de l'Ouest, déficitaire de 0,1 milliard de roubles en 1982, a enregistré un excédent de 1 milliard de roubles en 1983 (plus de 1,3 milliard de \$) : les exportations de l'URSS ont augmenté de 4,8 % pour atteindre 19,7 milliards de roubles (26,5 milliards de \$). Ses importations ont diminué de 1,1 %.

Les ventes de pétrole et de gaz naturel représentent actuellement 60 % et 20 % des

exportations de l'URSS vers les pays de l'Ouest.

## La S.F.H. investira 600 millions de francs sur cinq ans

Le travail de restructuration et de rationalisation de la Société Française Hoechst étant terminé, la société va consacrer ses efforts aux investissements. Si, pour la période 1977-1982, ceux-ci étaient déjà de 428 millions de francs, il est prévu, pour le plan 1983-1987, une

enveloppe globale de 600 millions de francs, dont 70 % du total seront consacrés à de grands projets.

En 1983, le budget de R et D passait de 2 % à 5 % du chiffre d'affaires (90 millions de francs) et sera, cette année porté à 6,7 % du C.A. (120 millions de francs).

La S.F.H. a réalisé, en 1983, un chiffre d'affaires de 4,4 milliards de francs, en augmentation de 15 % sur l'année précédente. Le bénéfice net s'est élevé à 116 millions de francs; il faut cependant noter une plus-value exceptionnelle sur sinistre, de 33 millions de francs (correspondant aux primes d'assurance touchées après l'incendie de l'atelier d'alcanes-sulfonates de Cuise-Lamotte).

## Les investissements industriels français au Japon

Maison mère française	Raison sociale japonaise	Capital (en million de yens)	% français du capital	Partenaires japonais	Effectif	C.A. (en million de yens) 1982	Date d'établissement	Nature de l'activité
L'Air Liquide	Teisan K.K.	6 247	64	Sumitomo Bank Nippon Life Insurance	2 380	50 000	1930	Production, distribution et vente de tous gaz ou mélanges gazeux industriels
Rhône-Poulenc	Showa Rhodia Chemicals K.K.	2 000	(50)	dont Rhône-Poulenc Agrochimie (20 %) Showa Denko K.K. (50 %)	100	3 500	1975	Fabrication et vente de l'herbicide Ronstar
Rhône-Poulenc Santé	Rhône-Poulenc Yakubin K.K.	1 000	51	Chugai Pharmaceutical Co. Showa Denko K.K.	60	1 000	1978	Conditionnement et commercialisation des produits de Rhône-Poulenc Santé
Rhône-Poulenc	Rhône-Poulenc Japan, Ltd	300	100		100	24 000	1967	Pivot du groupe, société de commerce
Rhône-Poulenc Textiles	Hospital Ltd	400	50	Laboratoires Sandoz (Suisse)	8	300	1977	Commercialisation des produits Hospital
Rhône-Poulenc Films	Nippon Magphane K.K.	1 600	50	Toyobo Co., Ltd	60		1982	Fabrication et distribution de film polyester pour support de bandes magnétiques
Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques	Nippon Fransil K.K.	200	50	Dai Nippon Ink et Chemicals Co.	20		1983	Distribution et développement de la gamme silicones de Rhône-Poulenc
Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques	Nippon Polymides K.K.	300	50	Mitsui Petrochemical Co.			1984	Production et distribution de polymides
Roussel-Uclaf	Nippon Roussel K.K.	275	80	Chugai Pharmaceutical Co.	118	7 416	1959	Mise en forme pharmaceutique, conditionnement, commercialisation
Roussel-Uclaf	Roussel Medica K.K.	1 250	100		169	20 349	1973	Promotion et distribution de produits Roussel
Roussel-Uclaf	Nippon Uclaf K.K.	40	100		16	5 793	1963	Commercialisation de produits à usage thérapeutique et de produits agro-vétérinaires

Source : Chambre de Commerce et d'Industrie Française du Japon, France Japon Eco, N° 19, Quatrième trimestre 1983.

## L'entrée des produits chimiques espagnols dans la CEE

Les ministres des affaires étrangères de la CEE sont tombés d'accord sur un compromis accepté par l'Espagne, prévoyant que les produits chimiques et pharmaceutiques espagnols pourront librement pénétrer sur le marché communautaire à partir de la fin 1995. Les industries espagnoles devront, à partir d'octobre 1992, satisfaire à la réglementation communautaire en matière de brevets et de propriété industrielle, alors que jusqu'à maintenant seuls les procédés sont protégés en Espagne.

## Les fibres chimiques en France : un secteur en amélioration

La production 1983 s'est maintenue au niveau de 1982 avec un léger progrès dans les synthétiques (polyesters, polyamides et acryliques) et un recul régulier dans les artificielles. Les livraisons des producteurs français sur le marché intérieur sont restées stables, en dépit de la fermeture de l'usine Montefibre de Saint-Nabord. Rhône-Poulenc et la filiale française de Courtaulds ont profité de la reprise mondiale qui se manifeste dans les textiles chimiques. Une reprise dont les effets devraient normalement continuer à se faire sentir en 1984, puisque l'industrie européenne a mis à profit les dernières années pour remettre de l'ordre dans son outil de production. Cette reprise, surtout sensible au plan des quantités, a permis à la plupart des producteurs européens de sortir du rouge. Le blocage des prix français n'a malheureusement pas permis à Rhône-Poulenc de tirer encore un profit de cette conjoncture favorable.

## Valentine rachetée par le britannique ICI

Après avoir repris les colorants de PCUK, ICI vient d'acquérir la Compagnie des Vernis-Valentine, que Nobel-Bozel essaie de vendre depuis plusieurs années. Un moyen pour le chimiste anglais de renforcer à bon compte son implantation sur le continent. La division peintures d'ICI réalise un chiffre d'affaires de 6,8 milliards de francs et elle s'est déjà développée en Europe avec le rachat de Holden et de Wiederhold. Avec Valentine, elle va devenir le plus gros fabricant de peintures pour réparation automobile hors des États-Unis. 4<sup>e</sup> producteur français de peintures avec un chiffre d'affaires de 500 millions de francs, Valentine a 3 grands domaines d'activité : grand public, réparation automobile et industrie. La restructuration de l'industrie

## Résultats 1983 des grands chimiques mondiaux.

	C.A.	Bénéfice
Rhône-Poulenc (milliards F) . . . . .	43,1	0,09
Hoechst (milliards DM) . . . . .	37,2	
Bayer (milliards DM) . . . . .	37,33	2,1
BASF (milliards DM) . . . . .	37,85	1,68
ICI (milliards £) . . . . .	8,25	0,378
Akzo (milliards florins) . . . . .	15	0,428
Ciba-Geigy (milliards FS) . . . . .	14,7	0,776
Du Pont (milliards \$) . . . . .	35,4	1,13
Monsanto (milliards \$) . . . . .	6,3	0,402
Union Carbide (milliards \$) . . . . .	11*	0,096*
DOW (milliards \$) . . . . .	10,9	0,334
Mitsubishi Chemical (millions de \$) . . . . .	3 300	0,635
Sumitomo Chemical (millions de \$) . . . . .	2 800	17,4
Mitsubishi Petrochemical (millions de \$) . . . . .	1 500	2
Showa Denko (millions de \$) . . . . .	1 500	11,5

\* Chiffres provisoires.

Taux de change (au 3/5/84) :

\$ : 8,36 FF, DM : 3,06 FF, florin : 2,72 FF, £ : 11,73 FF, FS : 3,71 FF.

française des peintures se fait donc sous drapeau étranger. Aux côtés de CdF-Chimie, les grands noms des peintures en

France sont désormais le Britannique ICI, le Hollandais Akzo (Astral, Lefranc, Silkens) et l'Américain PPG Industries (Corona).

## Le Groupe Rhône Poulenc en 1983

En 1983, le Groupe Rhône-Poulenc a réalisé un **chiffre d'affaires** de 43,117 GF, en augmentation de 15,9 % sur l'année précédente (37,196 GF en 1982). Cette évolution du C.A. provient de la progression des prix (+ 5,2 %), d'un plus grand volume de production (+ 4,7 %) et d'une croissance externe (+ 5,2 %), résultant des acquisitions dans le cadre de la restructuration de la chimie.

### Variation du chiffre d'affaires par secteurs.

En %	1983	1982	1981
Chimie . . . . .	32,4	28,7	30,3
Santé . . . . .	22,7	21,0	21,1
Agrochimie . . . . .	10,8	10,6	10,6
Textile . . . . .	16,8	17,5	17,8
Films et systèmes . . . . .	4,5	4,8	5,2
Brésil . . . . .	10,1	13,9	12,3
Autres . . . . .	2,7	3,5	3,3

A structures comparables, le C.A. a été réalisé à 62 % par la production française (à parts égales marché intérieur et exportations) contre 59 % en 1982 (ventes sur le marché intérieur : 29 %, exportations : 30 %), alors que 38 % sont dus aux productions locales à l'étranger (41 % en 1982).

La répartition du C.A. par devise est la suivante (entre parenthèses, le pourcentage réalisé en 1982) :

franc français : 41 % (40 %),  
cruzeiro : 10 % (14 %);  
dollars U.S. : 13 % (11 %),  
DM : 10 % (10 %),  
livre anglaise : 10 % (8 %),  
franc suisse : 5 % (5 %),  
autres monnaies européennes : 9 % (10 %),  
yen : 1 % (1 %),  
divers : 1 % (1 %).

La balance des paiements pour l'activité France fait apparaître un solde positif de 10 GF dont 4 GF en francs français et 6 GF en devises, les flux étant de 6 GF d'achats importés et 16 GF de produits exportés.

### Évolution du compte de résultats

La *marge opérationnelle*, qui est, rappelons-le, le résultat après amortissements mais avant les frais financiers, doit être examinée dans sa structure qui fait apparaître l'amélioration considérable de la situation en France : plus du doublement en % du C.A., mais qui reste cependant encore loin des 10 % souhaitables et qui souligne également le poids encore très important du Brésil dans les résultats :

(En millions de francs)	France	Europe	Brésil
1983 . . . . .	1 948	468	387
% C.A. . . . .	6,6	3,8	8,9
1982 . . . . .	728	393	968
% C.A. . . . .	3,1	3,8	18,6

**Le Lambda 1 - Pour vos analyses quantitatives en ultra-violet visible. Aisé de manipulation, léger pour son prix 39.900 F HT\*.  
Pour la version UV-Vis. 190 - 900 NM.**



**Le Lambda 1 est conçu pour résoudre tous vos problèmes analytiques.**

Son clavier de commande logique en fait un appareil facile d'utilisation pour répondre à toutes les demandes analytiques de votre Laboratoire, à un prix de revient dérisoire. Le logiciel de base comporte toutes les fonctions nécessaires à l'analyse quantitative. La fonction «Auto-Concentration», avec le calcul et l'affichage du facteur de concentration, augmente la rapidité d'évaluation quantitative et la précision des résultats. L'option de mémorisation de méthodes permet de mémoriser jusqu'à 9 méthodes analytiques, réduisant le temps de programmation de l'appareil.

**Une gamme complète d'accessoires pour rendre votre Lambda 1 encore plus souple.**

Une très grande gamme d'accessoires disponibles peuvent rendre votre Lambda 1 encore plus souple. Un système d'aspiration automatique couplable à un passeur d'échantillons, un porte cellule long trajet optique, ne sont qu'une petite description des accessoires adaptables. Une interface de couplage RC 232 C est également disponible pour la connection du Lambda 1 à un ordinateur.

**Des performances optiques de haute qualité pour des mesures plus précises et plus reproductibles.**

Un taux de lumière parasite très faible, une résolution

excellente de 2 nm, une grande gamme dynamique, une fonction Auto-Zéro, vous amènent les performances demandées pour vos déterminations.

Existe également une version visible 315-800 nm : 32 500 F HT.

*Offre valable jusqu'au 30 septembre 84.  
Valeur référence février 84 :  
Dollar 8,00 FF.*

*\*Imprimante non-incluse dans ce prix.*

**Pour plus ample information, s'adresser à :**  
**PERKIN-ELMER**  
Div. Instruments  
B.P. 67, 1 rue Franklin  
78391 Bois d'Arcy Cedex  
Tél. : (3) 460.61.62

**PERKIN-ELMER**



Au compte de résultats, on remarque une réduction du poids relatif des charges financières sous l'influence de divers facteurs :

• Le total des dettes financières est resté pratiquement constant en monnaie courante entre 1981 et 1983 et se situe à

17,85 GF, passant ainsi de près de 50 % du C.A. en 1981 à 41,5 % l'an dernier.

• Le ratio de liquidité s'est amélioré : le rapport actif circulant/dettes à court terme passant de 1 en 1981 à 1,26 en 1983. Parmi les résultats des sociétés en équivalence, il faut noter la part des

résultats de Butachimie qui revient à Rhône-Poulenc, de l'ordre de 200 MF pour 1983.

• Les mauvais résultats au Brésil expliquent la diminution du poste impôts.

Il faut savoir, enfin que, les dépenses réelles de restructuration ont été, pour les deux dernières années, sensiblement inférieures aux sommes qui avaient été provisionnées, ce qui se traduit dans l'augmentation du poste provisions à long terme du bilan consolidé du groupe.

### Comptes de résultats (en millions de F).

	1983	1982
Marge opérationnelle.....	2 917	2 207
Frais financiers nets.....	(2 112)	2 110
Plus (moins) values de cession.....	( 42)	424
Autres revenus et charges.....	21	74
Résultats des sociétés en équivalence.....	448	199
Provisions pour restructuration.....	( 769)	( 762)
Impôts.....	( 304)	( 372)
Intérêts minoritaires.....	( 61)	( 57)
Résultat des activités conservées.....	98	( 397)
Résultat des engrais.....	—	( 447)
Résultat net.....	98	( 844)

Les investissements physiques ont approché les 3 GF en 1983 (y compris ceux qui étaient en cours dans les activités reprises dans le cadre de la restructuration). Ils devraient, vraisemblablement, progresser encore, au moins légèrement, en monnaie constante, en 1984 et 1985, mais leur niveau dépendra toujours de contraintes techniques et économiques difficilement prévisibles : ralentissement de l'activité au Brésil, aboutissement de l'étude lysine, etc.

Il est clair que sans avoir encore la position confortable de certains de ses grands concurrents, Rhône-Poulenc tant dans la structure de son portefeuille d'activités que dans celle de sa base financière est engagé sur la voie d'un redressement qui, conjoncture aidant, devrait en faire, pour le milieu de la décennie, la grande entreprise chimique dont nous avons besoin.

### Financement consolidé simplifié (en millions de F).

Emplois	Ressources
Investissements physiques ..... 2 906 <sup>1</sup>	<i>Ressources de l'activité</i>
Investissements financiers ..... 358	Marge brute d'autofinancement . 2 383
Δ F.R.I. .... 2 257 <sup>2</sup>	Cessions nettes..... 395
Rémunération des titres participatifs..... 15	<i>Financement complémentaire :</i>
Autres emplois..... 88	• Augmentation de capital..... 400
Total des emplois..... 5 624	• Émission de titres part. .... 600
	• Prêts participatifs ..... 1 097
	• Variation des autres DLMT... 910
	• Variation des autres dettes ... (161)

Dont 313 MF provenant des acquisitions et apports.  
Dont 600 MF provenant des acquisitions et apports.

### Bilans simplifiés consolidés (en millions de F).

	1983	1982		1983	1982
Immobilisations nettes ..	13 615	12 184	Situation nette .....	7 795	6 320
A.V.I. ....	3 302	2 854	Intérêts minoritaires ....	817	763
Fonds de roulement industriel.....	13 134	10 877	<i>Fonds propres</i> .....	8 612	7 083
			Impôts diff. l.t.....	605	509
			Provisions l.t.....	1 315	1 006
			Emprunts l.t.....	11 932	9 571
			<i>Capitaux permanents</i> ...	22 464	18 169
			Emprunts c.t. nets .....	4 600	6 193
			Autres actifs/passifs c.t. .	2 987	1 553
Total actif .....	30 051	25 915	Total passif .....	30 051	25 915
Fonds de roulement net	5 547	3 131			

### Du Pont se retire du marché des pigments

Du Pont a vendu son activité bleu de phtalocyanine (technologie et commercialisation) au Japonais Toyo Ink Manufacturing. Cette vente représente la phase ultime d'un processus de retrait du marché des pigments que Du Pont avait engagé l'année dernière.

### Laporte cède son activité oxyde de titane

La firme britannique va vendre son activité oxyde de titane (70 millions de livres de chiffre d'affaires et 110 000 t/an de capacité) à l'Américain SCM Corp. pour une somme de 85 à 90 millions de livres. SCM détiendra alors 11 % de la capacité de production mondiale et se situera parmi les leaders avec les Américains Du Pont et NL Industries et le Britannique Tioxide.

### PEbd : Du Pont désinvestit au Japon

Le groupe américain va se retirer de la filiale commune PEbd qu'il avait fondée au

Japon avec Mitsui Petrochemicals. Une filiale qui n'était guère florissante depuis plusieurs années. En reprenant la participation de Du Pont (pour \$ 11 millions), Mitsui a les mains plus libres pour procéder à une réduction de capacité dans le cadre de la restructuration de la pétrochimie japonaise.

### Du Pont de Nemours augmente sa capacité de production de résines acétal

Les augmentations récemment annoncées des capacités de production de la résine homopolymère acétal « Delrin » portent à 90 000 tonnes la capacité annuelle totale dont Du Pont dispose pour la production de cette résine technique thermoplastique tenace. De ce fait, la société en est dès maintenant le plus important producteur au monde.

Les capacités de production du « Delrin » ont été augmentées de 12 % à Dordrecht (Pays-Bas), de 35 % à Washington (près de Parkersburg en Virginie Occidentale) et de 35 %, également, au Mexique. Du Pont exploite aussi des installations au Japon. Les principales caractéristiques des résines « Delrin » sont leur ténacité et leur rigidité élevées, leur stabilité dimensionnelle et leur résilience également bonnes, enfin leur grande endurance à la fatigue et leur faible coefficient de frottement. En outre, elles sont légères et présentent un excellent aspect de surface.

### BASF : extension de la production de butanediol

BASF augmente ses capacités de production de 1,4 butanediol à Ludwigshafen (R.F.A.) et Geismar, Louisiane (U.S.A.). Le Groupe renforce ainsi sa position sur le marché mondial des produits intermédiaires.

Au cours du deuxième semestre de cette année, la capacité de production de butanediol (phase de synthèse) passera de 70 000 à 90 000 tonnes/an. Vers la mi-85, BASF Wyandotte Corporation, filiale de BASF, élargira sa capacité de production de butanediol à l'usine de Geismar, Louisiane (U.S.A.). Ainsi la capacité actuelle de 30 000 t/an passera à 40 000 et ultérieurement à 55 000 t/an. L'infrastructure indispensable pour ces deux projets est déjà en place.

De plus, durant le premier trimestre 1985, BASF Wyandotte mettra en service, à Geismar, de nouvelles installations pour la production de gamma-butyrolactone et N-méthylpyrrolidone, utilisant le procédé adopté pour la production de 1,4-butane-1,3-diol à Ludwigshafen.

Les deux chaînes de production fonctionnent selon la chimie de Reppe, utilisant l'acétylène et le formaldéhyde.

Cette fabrication du butanediol est un intéressant exemple de reconversion d'ateliers industriels. En effet, les esters acryliques étaient fabriqués jusqu'au milieu des années 1970 par synthèse de Reppe à partir de l'acétylène. En 1975, la BASF a abandonné cette voie pour préparer l'acide acrylique par oxygénation directe du propylène. C'est cet atelier d'acrylate devenu libre ainsi que la ressource d'acétylène correspondante qui ont été affectés à la production du butanediol.

### Hoechst va réduire ses capacités de production d'engrais

En raison de la concurrence des pays où le gaz naturel est bon marché (Pays-Bas, Norvège, Grande-Bretagne), Hoechst a décidé d'arrêter sa production d'engrais composés dans ses unités de Francfort à la fin du semestre. Si la situation ne s'améliore pas, la firme allemande arrêtera également la production de sa filiale à 66 % Ruhrchemie à la fin de l'année. La production globale d'engrais de Hoechst est actuellement de 280 000 t/an, dont 53 000 t/an d'engrais composés et 100 000 t/an de nitrate d'ammonium à Francfort.

### Découverte d'un nouvel élément chimique

Le tableau de Mendeleïev vient de s'enrichir d'un nouveau venu.

Des chercheurs allemands de la Société de recherche sur les ions lourds de Darmstadt (R.F.A.) ont, en effet, réussi la synthèse de l'élément 108 (dont le noyau contient cent huit protons) grâce à la fusion d'atomes de fer et de plomb dans l'accélérateur de particules de leur laboratoire.

Cette découverte fait suite à celle de « l'élément 107 » en février 1981 et « l'élément 109 » en septembre 1982. Comme ces deux derniers, « l'élément 108 » est peu stable : il se désintègre au bout de deux millièmes de seconde par émission de particules alpha.

### Contre les insomnies : l'Imovane de Rhône-Poulenc de la famille des cyclopyrrolones

Rhône-Poulenc a annoncé la mise sur le marché, début 1985, d'un nouveau médicament contre l'insomnie : l'Imovane. Ce nouveau psychotrope est une zopiclone de la famille des cyclopyrrolones (cf. *L'actualité chimique*, novembre 1983 : Une famille chimique originale de tranquillisants : les cyclopyrrolones, de

# QA-1... ANALYSEUR CLHP WATERS...

## L'innovation technologique



## Spécialement conçu pour analyses répétitives

Fiches d'applications  
aux domaines :

- Analyses cliniques
- Contrôle des produits alimentaires
- Etudes pharmacologiques
- Produits pharmaceutiques, etc.



**Waters s.a.**  
"La chromatographie liquide"

18-26, rue Goubet,  
75019 Paris.

 200.10.76



# UN VRAI DOSAGE KJELDAHL AZOTE PROTÉINE PLUS VITE

**KJELTEC AUTO  
1030 ANALYZER**

CYCLE OVER ALKALI REFILL REC SOL STEAM METER MAINS

12.25 0000 1751

## ANALYSEUR KJELTEC AUTO TECATOR

### Précis

Basé sur la méthode officielle, réduit les risques d'erreurs.

### Rapide

- Minéralisation : 15 à 40 minutes.
- Distillation, titrage et affichage du résultat en 2 minutes.

### Compact

150 dosages par jour avec 1 personne sur 2 mètres de paillasse.

### Sûr

Aspirations de vapeurs acides sur le bloc, avec (option) unité de neutralisation des vapeurs en circuit fermé. Générateur de vapeurs, pompe à soude intégrés à l'unité de distillation, écran de protection avec sécurité.

### Souple

Accessoires pour DCO, méthode rapide TECATOR DD, dosage de SO<sub>2</sub>, nitrates, nitrites, NH<sub>3</sub>, etc.

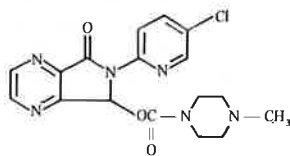
**tecator**

Tél. : 260.24.24

ou écrire à M. Leriche - TECATOR S.A.  
2, rue de l'Oratoire, 75001 Paris  
téléx. 240.915

ALZES

J. C. Blanchard et C. Cotrel).



Zopiclone

Contrairement aux principaux psychotropes connus, l'Imovane ne modifie pas l'architecture naturelle du sommeil, il permet la récupération de la fatigue, s'élimine rapidement de l'organisme et ne présente pas d'effet d'accoutumance.

### Un nouveau catalyseur azoïque de polymérisation de Du Pont de Nemours

Du Pont vient d'ajouter un nouveau nom à la gamme de ses catalyseurs azoïques : Le Vazo 88, initiateur de radicaux libres, ou 1,1' Azobis (cyclohexane carbonitrile). Son emploi est recommandé pour les polymérisations radicalaires classiques des monomères vinyliques, styréniques et acryliques. Il peut également servir au durcissement final des polyesters insaturés. Enfin, il peut être utilisé pour les halogénations et les réactions en chaînes similaires.

La demi-vie de ce nouveau catalyseur est de 10 heures en solution à 88 °C. A ce titre, il joue un rôle spécifique dans les polymérisations à température élevée.

### Asahi Chemical (Japon) développe une combinaison de 2 isocyanates

Le produit résulte de la combinaison de HMDI (hexaméthylène diisocyanate) et de IPDI (isophorone diisocyanate). Cette combinaison permet une accélération sensible de la vitesse de séchage dans les peintures.

### Une nouvelle charge pour l'industrie papetière : le gypse

Une nouvelle charge papetière est commercialisée depuis peu à partir du Nord de l'Europe : le gypse, co-produit de la fabrication de l'acide phosphorique. De son côté, CdF-AZF (1<sup>er</sup> producteur d'engrais et d'acide phosphorique) a mis au point un procédé qui permet d'utiliser la plupart des gypses essayés quels que soient

leur couleur, le minéral de départ et le procédé de fabrication de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Pour arriver aux caractéristiques requises, le produit, récupéré sous forme de fins cristaux, est modifié par un procédé (protégé par des brevets français et étrangers) qui comprend : une épuration physique, un blanchiment (ozonisation), et un broyage de finition.

Toutes ces opérations se déroulent en suspension aqueuse et consomment peu d'énergie car le gypse se trouve initialement à l'état divisé. Le produit fini est sous forme de suspension à 50-60 % de matière sèche, facilement dosable et dispersable.

AZF dispose d'un pilote industriel qui fonctionne depuis plusieurs années. Le prix de revient estimatif situe le coût à un niveau plus bas que les charges actuelles. Par ailleurs cette valorisation papetière évite les frais de rejet du gypse.

Les essais de fabrication de feuilles sur la grosse machine du Centre Technique du Papier, à Grenoble, ont montré que le gypse confère au papier des qualités physiques au moins égales à celles obtenues avec les charges traditionnelles.

Quarante-sept pays ont une production d'acide phosphorique et environ 100 Mt de gypse y sont produites. En général, ce gypse n'est pas valorisé.

### Démercurisation du gaz naturel

L'Institut Français du Pétrole a mis au point un procédé de démercurisation du gaz naturel. Celui-ci met en œuvre une masse de captation, le CMG 271, fabriqué et commercialisé par Procatalyse. La présence de mercure à l'état de vapeur, même en quantité infinitésimale dans le gaz naturel peut entraîner une grave corrosion dans les échangeurs à parois d'aluminium utilisés dans les usines de liquéfaction. En effet, le mercure fait un amalgame avec l'aluminium; celui-ci, en présence d'eau se décompose, donne de l'alumine et régénère du mercure qui attaque de nouveau l'aluminium, provoquant ainsi une corrosion continue.

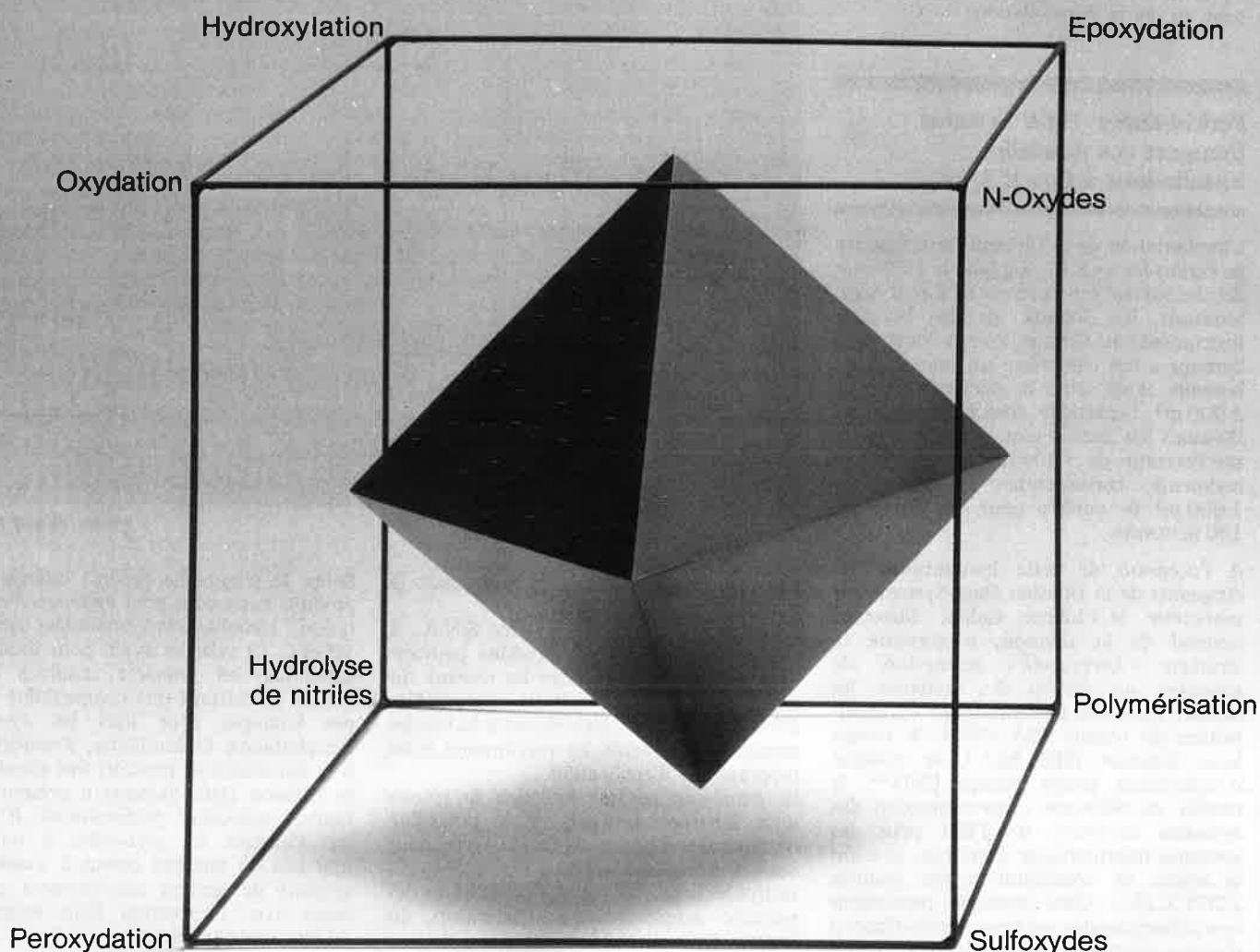
Tous les gaz naturels ne contiennent pas toujours du mercure. On admet généralement que si un gaz contient de l'hydrogène sulfuré, la teneur en mercure sera faible. Les quantités habituelles maximales sont de l'ordre de quelques centaines de microgrammes par Nm<sup>3</sup>.

La masse de captation assure une rétention définitive du mercure et permet d'en réduire la teneur à moins de 10 à 20.10<sup>-9</sup> gramme par Nm<sup>3</sup> dans les conditions les plus sévères.

En outre, les caractéristiques structurales du CMG 271 évitent les risques de condensation capillaire des hydrocarbures lourds, toujours présents à l'état de traces dans le gaz naturel à l'entrée de l'usine de liquéfaction.

Pour lutter contre la corrosion mercurielle, Pullman Kellogg a choisi le CMG 271 pour la construction du complexe GL 2Z d'Arzew





# Toutes les dimensions de la synthèse par l'oxygène actif

Les produits peroxydés ne peuvent-ils pas faciliter vos synthèses grâce à la puissance de l'oxygène actif ?  
Les peroxydes liquides ou solides mettent à votre disposition la puissance de l'oxygène actif dans les conditions de votre choix : en milieu aqueux ou organique.  
Pour vos synthèses par l'oxygène actif, vous avez intérêt à vous informer auprès du spécialiste français qui offre le plus grand choix de produits peroxydés.

**L**  
**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.

en Algérie. Depuis 1982, les deux premières lignes (350 000 m<sup>3</sup>/h) ont été ainsi équipées et fonctionnent correctement. Après ce succès, les quatre dernières lignes sont en cours d'installation.

### Perkin-Elmer Data Systems inaugure ses nouvelles installations à Bois d'Arcy

L'implantation de la Division Data Systems de Perkin-Elmer S.A. s'est faite le 1<sup>er</sup> février dernier sur son nouveau site de Bois d'Arcy. Jouxant les locaux de la Division Instruments du Groupe, Perkin-Elmer Data Systems a fait construire un immeuble de bureaux et de salles de démonstration de 2 000 m<sup>2</sup>, l'ensemble immobilier des deux Divisions est dorénavant implanté sur un site commun de 9 300 m<sup>2</sup> de surface. Les bâtiments correspondant à plus de 3 000 m<sup>2</sup> de surface pour un effectif de 180 personnes.

A l'occasion de cette inauguration les dirigeants de la Division Data Systems, en particulier M. Philippe Galais, Directeur Général de la Division, a présenté la stratégie « Everyware » permettant de respecter, au niveau des systèmes, les normes suivantes de l'industrie : « L'architecture de réseau SNA d'IBM, le réseau local Ethernet IEEE 802.3, le système d'exploitation temps partagé UNIX<sup>TM</sup>, le modèle de référence « interconnexion des systèmes ouverts » de l'ISO pour les systèmes informatiques distribués, et enfin le réseau de commutation par paquets CCITT X.25 ». Cette stratégie permettant une connexion des systèmes Perkin-Elmer à d'autres systèmes ce qui est lié directement au coût de l'investissement de la clientèle de Perkin-Elmer. Cet investissement étant par là-même protégé puisque pouvant soit se développer dans les gammes de produits Perkin-Elmer, soit dans les gammes d'autres systèmes ayant des normes similaires.

Profitant de cette présentation de la stratégie « Everyware », Perkin-Data Sys-



(Photo Gérard Guillet)

tems, a lancé 5 grands produits sur le marché de l'informatique.

Le premier concerne le système S.N.A., il s'agit d'un ensemble de produits pouvant assurer les interfaces entre les réseaux du type S.N.A. et les réseaux compatibles I.B.M. Ces produits concernent à la fois les terminaux interactifs, les imprimantes et les programmes d'application.

Le deuxième produit intéresse le réseau local Ethernet, il s'agit de la possibilité d'utiliser des super-minis Perkin-Elmer pour réaliser un réseau local.

Le troisième produit relève des fonctions des réseaux supplémentaires. Extension du logiciel PENnet, X 25, X 29.

Le quatrième produit concerne le « Resilient System » qui est un système à haute disponibilité s'adressant sur le marché des systèmes insensibles aux défaillances. Le « Resilient System » s'est doté des ordinateurs super-minis de la série 3200 et d'un nouveau logiciel conçu pour détecter et corriger automatiquement les défaillances de l'ensemble.

Enfin, le cinquième produit intéresse des produits passerelles pour systèmes d'exploitation : compilateurs compatibles fortran - VII et C. Ce système ayant pour finalité de constituer les premiers maillons d'une chaîne permettant une compatibilité totale des langages pour tous les contextes d'exploitation Perkin-Elmer. Parallèlement à ce lancement de produits très spécifiques, la Division Data Systems a présenté son nouvel ordinateur professionnel, IC 7350 qui s'adresse en particulier à tous les marchés du tertiaire puisqu'il s'agit d'un système de gestion extrêmement performant avec l'utilisation d'un super-mini 32 bits multi-traitement.

Ce nouvel ordinateur peut être utilisé de façon autonome ou comme produit complémentaire intégré à la série des super-minis 3200. Garantie dans l'évolution des systèmes pour l'utilisateur puisque les langages d'application peuvent être compatibles d'un système à l'autre.



# EUROPE / ETATS-UNIS

19/20 SEPTEMBRE 1984

organisé par  
Informations Chimie et la  
Société de Chimie Industrielle  
sous le patronage de  
la Fédération Française de Chimie

TRADUCTION SIMULTANÉE FRANÇAIS/ANGLAIS - ANGLAIS/FRANÇAIS

MAISON DE LA CHIMIE  
28, rue Saint-Dominique  
75007 Paris

## Chimistes, chefs d'entreprises : nouveaux défis, nouvelles aventures industrielles pour quel avenir ?

Derrière les industries nouvelles, génie biologique, électronique, informatique, une science-industrie en très forte croissance mais méconnue : la Chimie. C'est elle qui façonne la matière pour répondre aux besoins de plus en plus

sophistiqués des technologies dont elle est, et restera toujours, la source principale. Cependant elle disparaît aux yeux du consommateur pour devenir une industrie au service des autres industries.

Quel est son rôle aujourd'hui ? Quel sera-t-il demain ? Comment répond-elle aux nouveaux défis industriels ? Telles sont les questions auxquelles répondra le 1<sup>er</sup> Forum International de la Chimie Europe/Etats-Unis.



EUROPE/USA - PARIS, 19-20 SEPTEMBRE 1984

A retourner à :  
SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE - 28, rue Saint-Dominique - 75007 PARIS

M ..... Prénom : .....  
Fonctions : .....  
Entreprise : .....  
Adresse de l'Entreprise ou personnelle : .....  
Code postal : ..... Ville : .....  
Pays : ..... Téléphone : .....

Ci-joint un chèque de FF 3320 (TVA FF 520 incluse) à l'ordre de la SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE.  
Ci-joint un bon de commande ou attestation de mon entreprise certifiant que je suis inscrit pour participer au FORUM.

NOTA : Si aucune de ces deux conditions n'est remplie, le participant pourra toutefois être admis au FORUM contre versement de sa participation à son arrivée. Aucun autre mode d'inscription ne pourra être accepté.

LES DROITS D'INSCRIPTION COMPRENNENT :

• le libre accès à la salle de conférence ; • la remise de la liste nominative des participants ; • un badge ; • les déjeuners et pauses-boissons des 19 et 20 septembre 1984 ainsi que le cocktail du 19 septembre 1984.



## MERCREDI 19 SEPTEMBRE 1984

8 h 30

Ouverture et présentation du FORUM par :

- Monsieur le Professeur A. HOREAU, Membre de l'Institut, Président de la Fédération Française de Chimie

et

- Monsieur J. LUCAS, Directeur Général d'INFORMATIONS CHIMIE

Débats animés par Pierre MEUTEY

### 1<sup>re</sup> SESSION (A)

Président : Monsieur F. PERIGOT, Président de l'Institut de l'Entreprise, Président-Directeur Général d'UNILEVER FRANCE

- Monsieur le Professeur LAFERRERE, Chaire de Géographie Economique, Université de Lyon III

Quelles leçons à tirer du passé pour l'avenir de la Chimie ?

Débat

- Monsieur le Professeur J.B. DONNET, Directeur du Centre de Recherches physico-chimiques des Surfaces Solides, Université de Haute-Alsace

La physico-chimie des interfaces et les technologies nouvelles

Débat

- Monsieur F. GUINOT, Directeur Général Adjoint de RHONE-POULENC Santé, Directeur de la Stratégie de la Recherche et du Développement

L'avenir du médicament

Débat

- Monsieur J. MARTEL, Directeur des Recherches Chimiques, ROUSSEL UCLAF

Le futur de l'Agrochimie

Débat

- Monsieur J.-Cl. DUBOIS, Directeur Scientifique, Département de Chimie TIOMSON CSF

Le futur de la Chimie dans l'Électronique

Débat

- Monsieur J. MEGY, Directeur de la Division de Chimie appliquée et retraitement des déchets, COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

Le nucléaire et la chimie des nouveaux matériaux

Débat

12 h 30

Déjeuner pris en commun

14 h 15

### 2<sup>e</sup> SESSION (B)

Président : Monsieur F. PERIGOT

- Monsieur R. SAUTIER, Directeur Général Chimie Groupe ELF-AQUITAINE, Président-Directeur Général de SANOFI (branche Industrie Pharmaceutique Groupe ELF-AQUITAINE)

Les difficultés des choix et des décisions dans l'industrie chimique actuelle

Débat

- Monsieur J. GUILHAMON, Directeur Général d'ELECTRICITE DE FRANCE

L'importance de l'énergie électrique pour l'avenir de la chimie

Débat

- Monsieur Y. POUPON, Directeur Général des Services Techniques d'I.B.M. France

Les défis de la physique et de la chimie dans l'industrie informatique

Débat

16 h 15

Pause

17 h 00

### 3<sup>e</sup> SESSION (C)

Président : Monsieur J.-Cl. ACHILLE, Président de l'Union des Industries Chimiques

- Monsieur M. ALBERT, Ancien Commissaire Général au Plan, Auteur de « UN PARI POUR L'EUROPE »

L'Europe industrielle face à la crise

Débat

18 h 15

Cocktail

## JEUDI 20 SEPTEMBRE 1984

8 h 30

### 4<sup>e</sup> SESSION (D)

avec le concours de la Section américaine de la SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE (USA) Ouverture et commentaires de la journée du 19.

Président : Monsieur le Professeur L. DENIVELLE, Président de la SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Présentation par :

- Monsieur J. W.L. MONKMAN, Président de la Section américaine de la SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE
- Monsieur A.F. GIACCO, Chairman, President & CEO, HIERCULES Inc.

The impact of electronics on management and communication

Débat

- Monsieur G.D. LAUBACH, President, PFIZER Inc.

Developments and changes in the world-wide pharmaceutical industry

Débat

- Monsieur R.W. LUNDEEN, Chairman, DOW CHEMICAL COMPANY

Environmental concern and economical realities closing the perception gap

Débat

- Monsieur W.G. SIMERAL, Executive Vice President, DU PONT DE NEMOURS

The world's changing chemical industry: Geopolitical, economic and technological influences

Débat

12 h 30

Déjeuner pris en commun

14 h 15

- Monsieur H.F. TOMFOHRDE, Executive Vice President, UNION CARBIDE

Maintaining state of the art technology in a slower growth environment

Débat

- Monsieur H. SCIHRAMEK, Administrateur, CIBA GEIGY SA

Development in the production of specialty chemicals

Débat

- Monsieur M. SCHIMBERNI, Président du CEFIC, Président de MONTEDISON

Rapports entre l'innovation technologique dans le domaine de la chimie et les autres domaines industriels

Débat

- Monsieur G. ROQUES, Président de l'Association des Anciens Elèves de l'E.N.S.C.P., Président-Directeur Général de KODAK PATHE France

Le mariage de la chimie avec l'électronique : une aubaine pour les chimistes

Débat

- Monsieur P.G. HARVEY, Executive Director ICI, UK

Changing Company Shape. Managing the shift from commodities to specialties

Débat

- Monsieur le Professeur H. HARNISCH, Director Corporate Research, HOECHST AG

Some major changes in the research strategies of the chemical industry

Débat

18 h 00

Clôture

(A) et (B) Sessions patronnées par l'Institut de l'Entreprise et l'Association des Anciens Elèves de l'E.N.S.C.P.

(C) Session patronnée par l'UNION DES INDUSTRIES CHIMIQUES

(D) Session patronnée par INFORMATIONS CHIMIE et la SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

N.B. Les horaires définitifs d'intervention des orateurs seront communiqués le mercredi 19 septembre à l'ouverture du FORUM à l'ensemble des participants.

Le compte rendu des interventions et débats sera publié dans INFORMATIONS CHIMIE.

## BULLETIN D'HÉBERGEMENT

La semaine du 17 au 21 septembre 1984 voit se dérouler à Paris nombre d'Expositions et Congrès. Nous vous engageons vivement à vous préoccuper au plus vite de votre logement.

En ce qui concerne le FORUM, l'hébergement est à l'initiative et à la charge des participants. Toutefois, nos congressistes trouveront ci-dessous une sélection de trois hôtels de catégories différentes qui ont bloqué quelques chambres à leur intention et sont prêts à consentir des prix spéciaux pendant la durée de la manifestation :

- HOTEL PLM SAINT JACQUES
- HOTEL DE L'ACADEMIE
- HOTEL VANEAU

Single FF 500 Double FF 580  
Single FF 350 Double FF 440  
Single FF 231 Double FF 247

} Petit déjeuner compris

Veuillez cocher l'hôtel de votre choix et nous retourner ce document en même temps que votre bulletin d'inscription au FORUM dans les délais les plus rapides. Vous recevrez, par retour, votre carte de participant et un imprimé spécial que vous voudrez bien adresser directement à l'établissement concerné.

**FORUM**  
INTERNATIONAL  
DE LA CHIMIE  
**EUROPE/USA**

19/20 SEPTEMBER 1984

organized by  
Informations Chimie and the  
Société de Chimie Industrielle  
under the patronage of  
the Fédération Française de Chimie

SIMULTANEOUS TRANSLATION (FRENCH/ENGLISH - ENGLISH/FRENCH)

MAISON DE LA CHIMIE  
28, rue Saint-Dominique  
75007 Paris

Chemists and business leaders :  
new challenges and new  
industrial ventures  
for the future ?

Underlying the new industries —  
bioengineering, electronics, computers  
— extends the fast expanding, yet often  
overlooked, science of chemistry.

Chemistry moulds matter in response to  
the increasingly sophisticated demands

of technologies of which it has always  
been, and shall continue to be, the  
mainspring. However, in enlarging its  
role as servant to other industries, it is  
becoming proportionally less apparent to  
end consumers.

What is the role of chemistry today ? What  
will it be tomorrow ? How is it responding  
to the new industrial challenges ?

Such are the questions to which the  
International Chemistry Forum - Europe/  
USA seeks to provide some answers.



EUROPE/USA - PARIS, SEPTEMBER 19-20, 1984

Please return to :  
SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE - 28, rue Saint-Dominique - F - 75007 PARIS

Name ..... First Name : .....  
Title : .....  
Company : .....  
Business & Private Address : .....  
Postal code : ..... Town : .....  
Country : ..... Telephone : .....

Enclosed a cheque of FF **3320** (French VAT included) to SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE.  
Enclosed a voucher of my Company confirming my participation at the FORUM

*NB : The above conditions notwithstanding, entries to the FORUM will be accepted by payment on arrival. No other form of registration will be acknowledged.*

THE REGISTRATION FEE INCLUDES :

• Access to the conference hall ; • list of participants ; • lunches and coffee breaks on September 19 & 20 and cocktails on September 19.



WEDNESDAY, SEPTEMBER 19, 1984

8 h 30

Opening address by :

- Professor A. HOREAU, Académie des Sciences, Président de la Fédération Française de Chimie and
- J. LUCAS, General Manager, INFORMATIONS CHIMIE

Discussions moderator : Pierre MEUTEY

SESSION I (A)

Chairman : F. PERIGOT, President, Institut de l'Entreprise, President and General Manager, UNILEVER FRANCE

- Professor LAFERRERE, Chair of Economic Geography, Université de Lyon III  
The lessons of the past for the future of chemistry

Discussion

- Professor J.B. DONNET, Director, Centre de Recherches Physico-chimiques des Surfaces Solides, Université de Haute-Alsace  
The physical chemistry of interfaces and the new technologies

Discussion

- F. GUINOT, Assistant General Manager, RHONE-POULENC Santé, Director of Research and Development Strategy  
The future of medication

Discussion

- J. MARTEL, Director of Chemical Research, ROUSSEL UCLAF  
The future of agricultural chemistry

Discussion

- J.-Cl. DUBOIS, Scientific Director, Chemistry Department, THOMSON CSF  
The future of chemistry in electronics

Discussion

- J. MEGY, Director, Division of Applied Chemistry and waste processing, COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE  
Nuclear energy and the chemistry of new materials

Discussion

12 h 30  
Lunch

14 h 15

SESSION II (B)

Chairman : F. PERIGOT

- R. SAUTIER, General Manager Chemistry, Groupe ELF-AQUITAINE, President and General Manager, SANOFI (branche Industrie Pharmaceutique Groupe ELF-AQUITAINE)  
Difficulties of choice and decision-making in the chemical industry today.

Discussion

- J. GUILHAMON, General Manager, ELECTRICITE DE FRANCE

The significance of electric energy for the future of chemistry

Discussion

- Y. POUPON, General Manager, Services Techniques, I.B.M. FRANCE  
The challenges for physics and chemistry in the computer industry

Discussion

16 h 15  
Break

17 h 00

SESSION III (C)

Chairman : J.-Cl. ACHILLE, President, Chemical Industries Association

- M. ALBERT, Former Commissioner, French National Planning Agency, Author of "UN PARI POUR L'EUROPE"  
Industrial Europe in the crisis

Discussion

18 h 15  
Cocktails

THURSDAY, SEPTEMBER 20, 1984

8 h 30

SESSION IV (D)

with the collaboration of the American section of the SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE  
Opening address and comment on first day's proceedings.

Chairman : Professor L. DENIVELLE, President, SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Presentation by :

- J. W.L. MONKMAN, President, American Section, SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE
- A.F. GIACCO, Chairman, President & CEO, HERCULES Inc.  
The impact of electronics on management and communication

Discussion

- G.D. LAUBACH, President, PFIZER Inc.  
Developments and changes in the world-wide pharmaceutical industry

Discussion

- R.W. LUNDEEN, Chairman, DOW CHEMICAL COMPANY  
Environmental concern and economical realities closing the perception gap

Discussion

- W.G. SIMÉRAL, Executive Vice President, DUPONT DE NEMOURS  
The world's changing chemical industry. Geopolitical, economic and technological influences

Discussion

12 h 30

Lunch

14 H 15

- H.F. TOMFOHRDE, Executive Vice President, UNION CARBIDE

Maintaining state of the art technology in a slower growth environment

Discussion

- H. SCHRAMEK, Board of Directors, CIBA GEIGY SA

Development in the production of specialty chemicals

Discussion

- M. SCHIMBERNI, President, CEFIC ; President, MONTEDISON

Relations in technological innovation between the chemical industry and other industrial sectors

Discussion

- G. ROQUES, Chairman, Association of Alumni, E.N.S.C.P., President and General Manager, KODAK PATHE

The marriage of the chemistry and electronics : a windfall for chemists

Discussion

- P.G. HARVEY, Executive Director ICI, (UK)  
Changing Company Shape. Managing the shift from commodities to specialties

Discussion

- Professor H. HARNISCH, Director, Corporate Research, HOECHST AG

Some major changes in the research strategies of the chemical industry

Discussion

18 h 00

End of forum

Session (A) and (B) are under the auspices of the Institut de l'Entreprise and the Association of Alumni, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE PARIS.

Session (C) under the auspices of CHEMICAL INDUSTRIES ASSOCIATION

Session (D) under the auspices of INFORMATIONS CHIMIE and SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

N.B. : Definitive times of speakers will be communicated to participants at the opening of the FORUM on September 19.

A report on the proceedings of the FORUM will be published in a forthcoming issue of INFORMATIONS CHIMIE.

## ACCOMMODATION

As the week of September 17-21, 1984 will feature in Paris a broad range of exhibits and conferences, participants are advised to make without delay appropriate arrangements for their accommodation.

While such arrangements are left to the initiative of participants, the three hotels listed hereunder have agreed to consent special rates during the FORUM :

- HOTEL PLM SAINT JACQUES
- HOTEL DE L'ACADEMIE
- HOTEL VANEAU

Single FF 500	Double FF 580
Single FF 350	Double FF 440
Single FF 231	Double FF 247

} Breakfast included

Kindly tick the hotel of your choice and send by return mail this application with your registration fee to SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE who will address to you forthwith your registration card and an accommodation form which you should complete and dispatch to the hotel concerned.



## Appel d'offres concernant des actions spécifiques en liaison avec le retraitement des combustibles nucléaires et la gestion des déchets radioactifs.

Afin d'associer la communauté scientifique aux problèmes que pose la gestion des combustibles irradiés et des déchets nucléaires, la Direction du CNRS a l'intention de soutenir des actions spécifiques de moyenne et longue durées. Il résulte de contacts scientifiques préliminaires entre le CNRS et le CEA que ces actions peuvent s'inscrire dans plusieurs domaines :

1. Matériaux.
2. Chimie en solution — Séparation — Analyse.
3. Gestion spécifique des déchets à vie longue.
4. Génie chimique.
5. Géologie et géophysique.

Le présent Appel d'offres concerne uniquement les domaines 1, 2 et 3. Les principaux thèmes de recherche déjà définis qui s'y rattachent sont indiqués ci-dessous. Tous les laboratoires qui désirent participer à leur développement sont priés de se faire connaître en envoyant, avant le **30 juin 1984**, leurs projets de recherche sous la forme d'une lettre d'intention ( $\leq 3$  pages dactylographiées) à M. R. Guillaumont, Laboratoire de radiochimie, BP n° 1, Institut de physique nucléaire, 91406 Orsay.

Ces projets permettront de mettre en rapport les différents partenaires afin de lancer les actions spécifiques envisagées et destinées à mieux comprendre différents problèmes qui se posent dans la gestion des combustibles irradiés (retraitement, entreposage, stockage définitif) et la gestion des déchets radioactifs ainsi qu'à optimiser les solutions qu'on peut leur apporter.

### 1. Matériaux.

Le retraitement des combustibles irradiés par voie aqueuse montre l'existence d'insolubles et pose, en particulier, le problème du piégeage des composés d'iode libérés lors du cisailage des combustibles et leur mise en solution dans  $\text{HNO}_3$ . Il conduit, par ailleurs, à des effluents liquides

qu'il convient de traiter. Il serait souhaitable de conduire des recherches sur :

- la nature des inclusions intermétalliques de produits de fission (ruthénium, rhodium, palladium...) dans les oxydes,
- le piégeage de l'iode sur support solide à base d'argent et les mécanismes de piégeage d'autres produits de fission volatils (ruthénium),
- des processus de minéralisation des effluents liquides ou de transformation des résidus de leur traitement en composés minéraux.

Les déchets de haute activité destinés au stockage définitif apparaîtront, dans les années qui viennent, sous la forme de verres contenant les PF et les actinides mineurs : Np, Am, Cm (cas du retraitement), ou sous la forme des combustibles irradiés en l'état renfermant les PF et l'ensemble des actinides : U, Pu, Np, Am, Cm. On peut envisager qu'ils soient disposés dans des conteneurs dont on attend qu'ils retardent la dispersion des produits radioactifs le plus longtemps possible (siècles ou millénaires).

Il est prévu pour l'instant que les déchets de faible et moyenne activités,  $\beta$ ,  $\gamma$ , et les déchets  $\alpha$  résultant du retraitement destinés également au stockage définitif soient enrobés dans du béton, du bitume ou des polymères organiques. On peut également envisager d'autres modes de conditionnement (céramisation, fusion des déchets métalliques, broyage cryogénique, etc.).

En conséquence, il est souhaitable de connaître les mécanismes :

- de vieillissement des matériaux de type métallique, amorphe ou réfractaire sous irradiation, aspect macroscopique ( $> \text{mm}$ ) et microscopique ( $\mu\text{m}$ ),
- de corrosion et de dégradation des matériaux de type métallique amorphe ou réfractaire sous l'effet de leurs interactions avec le milieu extérieur, aspect macroscopique ( $> \text{mm}$ ) et microscopique ( $\mu\text{m}$ );
- de diffusion accélérés sous irradiation, par recul et sous gradient thermique, aspect microscopique ( $\mu\text{m}$ ).

Enfin, dans la perspective d'un retraitement amélioré qui consisterait à séparer les actinides mineurs des produits de fission, il serait intéressant de chercher des matrices originales pour le stockage définitif de Np, Am et Cm.

### 2. Chimie en solution Interfaces — Séparation — Analyse

Le retraitement des combustibles irradiés, tel qu'il est projeté, passe par leur mise en solution dans  $\text{HNO}_3$  et l'extraction sélective de U et Pu par le TEP. Un retraitement plus poussé, conduisant à séparer les actinides mineurs des produits de fission à partir de milieux nitriques acides, permettrait une autre gestion des déchets de haute activité alors débarrassés des émetteurs  $\alpha$  à vie longue. La décontamination  $\alpha$  de nombreux déchets à l'aide de nouveaux complexants permettrait de réduire le volume des déchets  $\alpha$  au profit des déchets de faible et moyenne activités dont la gestion est plus aisée.

Pour ce qui concerne les déchets dans les conditions de stockage, la présence d'eau est en général à prendre en compte et cette eau est le vecteur de migration des espèces radioactives notamment des actinides à longue vie.

En conséquence, il est capital de connaître le comportement chimique des éléments de fission et des actinides en milieux liquides et aux interfaces.

Il conviendrait tout particulièrement d'étudier :

- les mécanismes d'adsorption sur l'acier inoxydable des produits de fission volatils à l'état gazeux (iode, ruthénium) générés en milieu de vapeurs nitreuses;
- la radiolyse et la dégradation du TBP et du diluant, ainsi que de leurs mélanges;
- la chimie, la physico-chimie et la chimie de coordination de produits de fission comme le ruthénium, le zirconium, le niobium, le technétium, en milieu

## Exposition CNRS 84-Images de la Recherche

### Journée de la chimie

Dans le cadre de l'exposition « CNRS 84-Images de la Recherche : la communication » organisée par le CNRS à Paris, du 6 au 28 juin, le Département Chimie du CNRS propose, le mardi 12 juin, une Journée thématique consacrée à « La chimie et la communication ».

Le programme de cette Journée, animée par des personnalités de la recherche et de l'industrie, se compose de Tables rondes et de conférences.

#### Tables rondes

- Du papier aux nouveaux supports chimiques d'information.
- Transports : nouveaux matériaux, nouvelles énergies.
- Diffusion vers l'aval industriel des connaissances fondamentales.

#### Conférences

- L'art et la chimie : conservation et restauration des œuvres d'art.
- Les antitumoraux chimiques, remèdes à une erreur de communication.
- La chimie et le CNRS.

nitriques acides et voisins de la neutralité, ainsi que dans les systèmes biphasés  $\text{HNO}_3$ -TBP et  $\text{HNO}_3$ -TBP dégradé;

- les effets catalytiques des complexes de produits de fission comme le ruthénium sur des constituants des systèmes biphasés comme l'acide hydrazine carbonique (forme chimique et stabilité).

Enfin, une attention particulière devrait être apportée à l'étude :

- de la chimie, de la physico-chimie et de la chimie de coordination des actinides en solution aqueuse et non aqueuse, complexantes ou non, oxydantes et réductrices, aux fortes concentrations en élément, mais aussi aux très faibles concentrations (échelle des indicateurs), aux acidités élevées, mais surtout dans les milieux voisins de la neutralité;
- des phénomènes de formation de colloïdes, de pseudo-colloïdes de précipitation lente et de cristallisation des hydroxydes des actinides;
- du devenir des actinides dans les chaînes biologiques;
- de la synthèse de nouvelles molécules extractantes pour la séparation lanthanides, actinides et produits de fission à partir de milieux acides.

Pour ce qui concerne les phénomènes se produisant aux interfaces solide-solution, encore très mal connus, il conviendrait d'étudier :

- l'adsorption de produits de fission comme le ruthénium et d'actinides sur les surfaces métalliques;
- l'échange de produits de fission et d'actinides avec des échangeurs minéraux;
- la lixiviation et la solubilité de  $\text{UO}_2$ , de verres, d'enrobés bitumes, de polymères organiques et de bétons, en identifiant à la

fois les espèces lixiviées ou solubilisées et les modifications de surface et de subsurface dues à l'action de l'eau et à la diffusion d'éléments présents dans ces matériaux;

- l'interaction de produits de fission et des actinides avec les constituants minéraux de barrières ouvragées et naturelles du point de vue thermodynamique et cinétique.

Il est clair, enfin, que toutes les méthodes d'analyses nucléaires ou autres, non destructives, permettant de mesurer de très faibles concentrations en actinides, soit dans les déchets de volumes importants, soit dans l'environnement, seraient intéressantes.

Tout projet de recherche correspondant aux domaines 1 et 2 ne s'insérant pas dans les thèmes indiqués ci-dessus à titre d'exemple, mais portant néanmoins sur les problèmes liés à la gestion des combustibles irradiés et des déchets radioactifs, seront également examinés.

Certaines recherches impliquent de travailler en actif. L'accès des chercheurs CNRS aux laboratoires chauds du C.E.A. pourra être examiné cas par cas.

### 3. Gestion spécifique de déchets à vie longue

Certains corps à vie longue sont produits dans les combustibles nucléaires, comme, par exemple, l'iode-129 ( $T_{1/2} = 1.6 \times 10^7$  ans) et divers isotopes de Np, Pu, Am et Cm. La présence de ces radionucléides dans certains types de déchets nucléaires pose un problème de sûreté à long et très long terme. Diverses options de gestion de ceux-ci sont possibles :

- les laisser dans les combustibles irradiés stockés définitivement en l'état;
- les laisser (sauf le Pu) dans les déchets vitrifiés de retraitement stockés définitivement;
- les séparer chimiquement dans les opérations de retraitement : cette voie conduit soit à un enrobage dans des matrices spécifiques puis à leur stockage soit à la transmutation nucléaire.

Dans les deux premiers cas, la sûreté repose sur une analyse globale du terme source et des divers chemins de retour possible de ces radionucléides vers la biosphère.

Le troisième mode de gestion constitue le retraitement poussé consistant à extraire, Np, Am et Cm, en plus de U et Pu, des combustibles irradiés.

Une évaluation comparative des diverses méthodes d'élimination par transmutation nucléaire est souhaitable :

- d'abord dans la filière des réacteurs à eau ordinaire, actuellement utilisée en France;
- puis dans une perspective plus lointaine dans des réacteurs à neutrons rapides et auprès d'accélérateurs de particules.

Une étude plus spécifique sur l'utilisation d'accélérateurs de particules pour la transmutation de radionucléides à vie longue serait intéressante. Toutefois, le lancement de cette étude est subordonné aux conclusions d'une évaluation en cours par le CEA :

- définition d'un (ou plusieurs) type d'accélérateur (jusqu'à présent les diverses propositions faites à ce sujet, basées sur un accélérateur linéaire de haute intensité, reflétaient d'abord la préoccupation de produire de la matière fissile à partir de matière fertile);
- mécanismes de production de particules secondaires à l'aide de ces accélérateurs ;
- interaction de particules primaires ou secondaires avec les noyaux à transmuter, acquisition de données nucléaires.

On examinera la possibilité de divers scénarios de transmutation : irradiation de combustibles usés non retraités, de verres, de cibles spécifiques.

## La chimie des $C_1$

Du 19 au 21 mars 1984, à Davezieux (Ardèche), une quarantaine de chercheurs du CNRS et de Rhône-Poulenc se sont retrouvés à l'invitation de cette dernière Société. En référence à la convention générale qui lie Rhône-Poulenc et le CNRS depuis 1975, cette réunion inaugurait une nouvelle forme de coopération entre la grande société chimique et la recherche publique. Le thème de ce colloque était : « l'application de la chimie de coordination et de la catalyse homogène à la chimie de l'oxyde de carbone ».

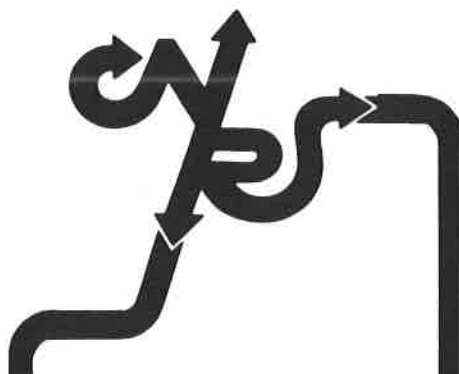
Pourquoi ce choix ? Parce que la chimie des  $C_1$  est aujourd'hui l'objet de multiples

recherches, tant fondamentales qu'appliquées, dans les principaux pays industrialisés, parce que le CNRS consacre un potentiel important aux recherches dans ce domaine en particulier sous l'impulsion du GRECO « Oxyde de carbone », parce que Rhône-Poulenc est directement intéressée à cette chimie, tant à cause du procédé acide acétique qu'elle exploite à Pardies qu'en raison des nombreuses recherches passées ou en cours dans ce domaine au sein des laboratoires de la Société. Il y avait donc là un terrain fertile pour un échange fructueux entre chercheurs du CNRS et chercheurs de l'industrie autour d'un sujet de recherche prioritaire pour notre pays.

Après une brève présentation du colloque par M. Jeanmart, Conseiller scientifique auprès du Directeur général de la Recherche et du Développement de Rhône-Poulenc, une première conférence plénière a permis à M. Perron, Ingénieur de recherches au Centre de recherches RP de Saint-Fons (Rhône) d'exposer les principaux motifs d'intérêt de Rhône-Poulenc pour l'utilisation de l'oxyde de carbone dans la chimie des grands intermédiaires.

Dans un second exposé, le Professeur Osborn, responsable du Laboratoire de chimie inorganique moléculaire et de catalyse à l'Université de Strasbourg, a brossé une synthèse rapide des réactions d'addition oxydante et de leur implication en catalyse homogène.

M. Gautier-Lafaye, ingénieur de recherche au Centre de recherches RP de Saint-Fons, a rappelé ensuite comment l'expérience



Cahiers  
de micropaléontologie  
I/1983  
ÉVIDENCE OU RÉALITÉ  
CHEZ LE GENRE  
MICRHYSTRIDIUM  
Un exemple par l'étude  
de quelques formes jurassiques  
du Jura français  
Bernard Courtinat

• deux aspects développés : une analyse bibliographique (les formes de *Michrystridium* constituant soit deux ensembles différents soit un ensemble homogène); une analyse au microscope électronique à balayage permettant pour la première fois les descriptions de la sculpture et d'éléments particuliers

21 × 27; 44 p.; dos collé  
7 fig.; 4 tabl.; 4 pl. phot. h.t.  
ISBN 2-222-03349-7; 45 F

Colloques internationaux  
du CNRS/N° 330  
MODALITÉS, RYTHMES,  
MÉCANISMES  
DE L'ÉVOLUTION BIOLOGIQUE  
Gradualisme phylétique  
ou équilibres ponctués ?  
Direction Jean Chaline  
Dijon, mai 1982

• mise au point sur les problèmes évolutifs, rassemblant biologistes et paléontologistes • mise en évidence des implications des concepts actuels, des questions fondamentales posées par les rapports entre notions d'espèces biologiques et géobiologiques et par la formation des espèces dans l'espace et le temps

21 × 29,7; 340 p., broché  
99 fig.; 13 tabl.  
ISBN 2-222-03259-8; 380 F

Documentation gratuite sur demande

**Editions du CNRS**  
15 quai Anatole France 75700 Paris

acquise par Rhône-Poulenc sur l'oxyde de carbone appliqué à la chimie de base avait été progressivement étendue à son utilisation en chimie fine où, de plus en plus, cette molécule devait être considérée comme un synthon parmi d'autres.

La dernière conférence plénière a été présentée par M. Tkatchenko, directeur de recherches au CNRS. Au cours de son exposé, le conférencier a tracé, à grands traits, le bilan des recherches en cours au sein du CNRS et évoqué quelques perspectives pour le futur.

Ces différentes présentations ont été entrecoupées de séances de communications par affiches et de Tables rondes qui ont permis aux chercheurs d'échanger leurs idées de façon à la fois ouverte et informelle sur les différents points scientifiques évoqués lors des exposés.

A la fin du colloque, M. G. Strain, directeur général de la Recherche et du Développement de Rhône-Poulenc et Mme Jacquesy, directeur scientifique adjoint du Département Chimie au CNRS, ont tiré les conclusions de ces deux Journées en insistant sur l'intérêt de tels échanges et sur la complémentarité de la recherche publique et de la recherche industrielle.

Une visite de l'usine Rhône-Poulenc de Péage de Roussillon (Isère) a ensuite permis aux participants de visiter trois ateliers de ce site fabriquant des produits pour lesquels Rhône-Poulenc occupe une position de leader mondial (acide salicylique, nitro et aminophénols, méthionine).

# 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

*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.

- **Société Française de Chimie**
- **GAMS**
- **Société de Chimie Industrielle**

## Société Française de Chimie

### Division Chimie de coordination

#### Atelier « Photochimie et photophysique des composés organométalliques et de coordination en phase homogène ou organisée »

La 5<sup>e</sup> Réunion de l'Atelier se tiendra, sous l'égide de la Société Française de Chimie en liaison avec le Groupe Français de Photochimie, le Club E.D.F. et le Commissariat de l'Énergie Atomique, les 21 et 22 juin 1984, à l'Institut de Chimie-Physique, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5<sup>e</sup>).

Le but de cet Atelier est de réunir à nouveau les chercheurs intéressés par ce sujet, afin d'échanger leurs idées et de discuter des derniers avancements de cette discipline d'une manière souple et informelle.

Le thème de la réunion sera, comme l'indique le titre, la

photochimie et la photophysique des composés organométalliques et de coordination. Ces composés peuvent être en solution, dans des milieux organisés, sur des surfaces ou à des interfaces. On traitera aussi de leurs applications à la catalyse et au stockage de l'énergie lumineuse.

Le programme comportera des conférences générales et des communications orales. Les professeurs T. Meyer de l'Université de Caroline du Nord à Chapel-Hill, (U.S.A.) et N. Serpone de Concordia University, Montréal, (Canada) ont accepté de venir faire des exposés sur leurs recherches récentes.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. C. Giannotti, Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette. (Tél. : (1) 907.78.28, poste 431) ou M. J. P. Sauvage, Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg. [Tél. : (88) 61.48.02].

### Section Alsace-Strasbourg

#### Réunion du vendredi 16 mars 1984

Les communications suivantes ont été présentées :

- S. Cook, (Laboratoire d'électrochimie appliquée, U.A. au CNRS n° 405, E.N.S.C.S.) : *Corrosion et passivation du cuivre en milieu alcalin. Étude par la voltamétrie cyclique.*
- P. Marnot, (Laboratoire de chimie organominérale, ERA au CNRS n° 265, Département de chimie de Strasbourg). *Nouveaux photosensibilisateurs : complexes du cuivre (I).*
- A. Milon (Laboratoire de chimie organique des substances naturelles, L.A. au CNRS n° 31, Département de chimie de Strasbourg) :

*Étude de l'élasticité de bicouches lipidiques.*

- R. Rahoasa (Laboratoire de chimie organique appliquée, ERA au CNRS n° 826, E.N.S.C.S. : *Réactions CO-H<sub>2</sub> sur des catalyseurs au cobalt modifiés par des additifs métalliques.*
- A.M. Albrecht-Gary, C. Dietrich-Buchecker, Z. Saad et J.P. Sauvage (Laboratoire de chimie physique et électrochimie, U.A. au CNRS n° 405, E.N.S.C.S.) : *Cinétique de dissociation par CN<sup>-</sup> de complexes du cuivre I avec des phénantrolines substituées.*
- M. Sanchez (Laboratoire de chimie physique, U.A. au CNRS n° 405, E.N.S.C.S. : *Stabilité de complexes métalliques de ligands dinucléants en solution.*

### Nécrologie

Nous apprenons avec regret le décès de M. Zoltan Welvart, Directeur de Recherche au CNRS (Groupe de Recherche n° 12, à Thiais).

M. Z. Welvart était unanimement apprécié de ses collègues et amis, tant pour ses qualités humaines que pour ses compétences scientifiques.

## 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  
à Rueil-Malmaison (92500).

### 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 M. M. Albert, (Rhône Poulenc, Décines) et Velleret, (Rhône Poulenc, Centre Recherches des Carrières, Saint-Fons).
- *Spectrométrie infrarouge photo-acoustique 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 complémentaires et inscriptions :** GAMS, 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Tél. (1) 563.93.04 +

## XVI<sup>e</sup> Symposium international de chromatographie

Le XVI<sup>e</sup> Symposium international de chromatographie sera organisé par le GAMS, en association avec l'Arbeitskreis Chromatographie der Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker et le Chromatography Discussion Group de Grande Bretagne.

Il se tiendra à Paris, du **21 au 26 septembre 1986**, au Conservatoire National des Arts et Métiers (C.N.A.M.).

**Renseignements :** GAMS, 88 boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Tél. (1) 563.93.04 +

## Société de Chimie Industrielle

### Livres reçus

Membrane and ultrafiltration technology. Developments since 1981 (Chemical technology review n° 226), sous la direction de S. Torrey, Noyes Data Corporation, 1984.

Adhesive and sealant compound formulations, 2<sup>e</sup> édition, par Ernest W. Flick, Noyes Data Corporation, 1984.

Extractive metallurgy. Developments since 1980 (Chemical technology review n° 227), sous la direction de M. J. Collie, Noyes Data Corporation, 1984.

Environmental control for pulp and paper mills (Pollution technology review n° 108), par Howard Edde, Noyes Publications, 1984.

Markers of chemically induced cancer, sous la direction de Gustave Freeman et Harry A. Milman, Noyes Publication, 1984.

Biotechnology in Europe (Report to the FAST bio-society project of the Commission of the European Communities), DECHEMA, 1983.

Household, automotive, and industrial chemical formulations, 2<sup>e</sup> édition, par Ernest W. Flick, Noyes Publications, 1984.

Advanced III-V semiconductor materials technology assessment, sous la direction de M. Nowogrodzki, Noyes Publications, 1984.

Polymérisation des monomères vinyliques. Procédés et matériaux nouveaux, par Jean P. Mercier, Presses Polytechniques romandes (Eyrolles), 1983.

Isotopes, rayonnements et biologie (Série Synthèses), par le Commissariat à l'Énergie Atomique, Eyrolles, 1984.

## Sommaire de la revue Analisis

**Vol. 12, n° 3, mars 1984**

*Applications récentes de la chromatographie en phase liquide au dosage des mycotoxines*, par J. M. Frémy, T. Cariou.  
Parmi les 37 techniques étudiées, 4 ont été choisies et expérimentées avec satisfaction au laboratoire.

*Procédure générale d'analyse physico-chimique de poudres et propérgols à base de nitrocellulose*, par B. Bonnet.  
L'analyse de poudres et de propérgols à base de nitrocellulose fait largement appel à toutes les techniques modernes de l'analyse physico-chimique. Une procédure générale est décrite.



- Recueil des communications (en anglais) orales et par affiches :

**3<sup>e</sup> 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<sup>e</sup> 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).

*Comportement en solution aqueuse des [(chloro-4 phényl) (fluoro-5 hydroxy-2 et méthoxy-2 phényl) méthylène] amino]-4 butanamide. Incidence des effets inductifs, mésomère et stérique,* par B. Maupas, S. Letellier, M.-B. Fleury, B. Mompon.

Les auteurs ont déterminé par spectrophotométrie ultraviolette les équilibres acide-base et de tautomérie ainsi que les constantes cinétiques d'hydrolyse en fonction de l'acidité du milieu.

*Représentation des équilibres d'échange d'ions dans le cas où le soluté est sous forme complexée,* par B. Tyburce, M. Rumeau, D. Reigner, F. Aulas.

Dans cet article est étudiée la récupération des ions contenus dans les bains de décapage fluoro-nitrique, par échange d'ions.

*Dosage rapide par fluorimétrie de l'uranium dans l'acide phosphorique commercial,* par Ch. Kosztolanyi.

Cette méthode simple, rapide et précise donne des résultats reproductibles dans une fourchette inférieure à 10 %.

*Nouveau modèle d'électrode enzymatique pour la détermination du glucose. Applications aux milieux biologiques,* par B. J. Vincké, J.-M. Kauffmann, M. J. Devleeschouwer, G. J. Patriarche.

L'utilisation d'une électrode enzymatique (glucose oxydase) en présence d'un accepteur d'électrons tel que l'hexacyanoferrate (III) autorise une spécificité et une sensibilité accrues.

*Caractérisation isotopique (<sup>13</sup>C, <sup>2</sup>H) de l'origine naturelle ou de synthèse de l'anéthol,* par M. Balabane, J. C. Bayle, M. Derbesy.

Des résultats de teneurs relatives en carbone 13 et deutérium de l'anéthol sont donnés ainsi que les possibilités de déterminer l'origine naturelle ou de synthèse de ce composé par la combinaison de ces deux paramètres.

*Mesure par chromatographie sur couches minces de l'hydrophobie d'insecticides potentiels (carbamates),* par N. Ronzani, Ch. Julien-Larose, A. Le Berre.

La méthode a été essayée sur une série de carbamates du phénol dont les « hydrophobies standards » sont connues et une brève analyse statistique des résultats a été effectuée.

*L'acide glycyrrhizique. Sel monoammoniacal et sel tripotassique; étude analytique et solubilité en milieu binaire eau-éthanol à 25 °C,* par Y. Hamann, C. Tisse, G. Lesgards, J. Estienne.  
Note de laboratoire.



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**

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 (1945) épuisé

**Vol. originaux**

Vols 29-66 (1946-1983)

Veillez demander la liste des prix-courants

● **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.

● **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. (Welvart, 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 (retrée 1984). S'adresser à Mme Roy Jeannine, 14, rue Balzac, 91270 Vigneux-sur-Seine. Tél. : (6) 903-15-21.

**Pour travaux à domicile :**

● dactylographie d'adresses commerciales (France) sur étiquettes autocollantes (1 000 adresses : 600 FF net);

● emballage de dépliants publicitaires sous enveloppes pour envoi par poste (le 1 000 : 500 FF net).

Seront fournis par l'intermédiaire de notre représentant.

Tous renseignements par courrier à : AFA-VSWK, Reguliersgracht 41, NL 1017 LK Amsterdam (Pays-Bas).

● **A vendre**

Faute de place, biochimiste en retraite vend collections :

*J. Biol. Chem.*, 1958-1972, reliés, 63 volumes;

*Biochemistry*, 1962-1972, reliés, 26 volumes, 1973-1982, non reliés, 10 volumes;

*J. Chem. Soc.*, 1960-1965, reliés, 26 volumes;

*J. Chromatography*, 1977-1982, non reliés (y compris Biomedical applications);

*Annual Reviews of Biochemistry*, 1961-1969; 1974-1977; 1982, 1983;

*Comprehensive Biochemistry* (Elsevier), 1958-1983, 33 volumes.

S'adresser à Mme S. Dac, secrétaire, Laboratoire de biochimie, CNRS Gif-sur-Yvette. Tél. : 907.78.28 (poste 982).

H. 38 ans. Ingénieur CNAM (chimie organique), 7 ans fabrication agents tensioactifs, 9 ans recherche chimie thérapeutique. Cherche poste dans laboratoire de synthèse. S'adresser à Jean-François Rio, 33, rue de la Capsulerie, 93170 Bagnolet. Tél. : 364.43.94.

● **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	INSTRUMAT. ....	52
PROLABO. ....	4	JOBIN-YVON. ....	62
TECHNISCIENCES. ....	8	PERKIN-ELMER. ....	67
RICH ET MAC. ....	26	WATERS. ....	69
ECDIN. ....	34	TECATOR. ....	70
S.C.F. ....	34-80	L'AIR LIQUIDE. ....	71
C.N.I.C. ....	35-36	FORUM INTERNATIONAL DE LA CHIMIE. ....	73-74-75-76
SPRINGER-VERLAG. ....	44	HELVETICA CHEMICA ACTA. ....	83
GILSON. ....	51	VARIAN. ....	Couv. IV

Directeur de la publication : Jacques Metzger, Vice-Président de la S.F.C. Imprimerie Durand, 28600 Luisant, France (1984). Tél. : (37) 34-14-87. Commission paritaire : 53953. Dépôt légal : mai 1984.



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



GC/84/100/AC

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