

Élastomères thermoplastiques

ISSN : 0151-9093

l'actualité chimique

juin-juillet 1984

**STÉRÉOCHIMIE DES RÉDUCTIONS CATHODIQUES.
MODÈLES SYNTHÉTIQUES DU NADH**

éditée par
la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle

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

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

JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH

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

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)

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1983
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Présenté par la Commission des Finances composée de

**MM. J. METZGER, Président, F. FAUVARQUE, Vice-Président,
M. CHEREST, Secrétaire Général,
J. BÉNARD, R. PAUL, H. NORMANT, A. MICHEL, A. HOREAU,
F. GALLAIS, J. C. BALACEANU et A. L. BOULLÉ, Rapporteur.**

Les comptes présentés correspondent à l'ensemble des opérations effectuées entre le 1^{er} janvier et le 31 décembre 1983; ils font apparaître un solde créditeur de F 740 536. Ce résultat exceptionnel est dû certes à la saine gestion de la Société, mais aussi à :

1° des ressources conjoncturelles provenant en particulier :

— des abonnements du *Bulletin*, souscrits à l'étranger, qui ont bénéficié d'une parité franc/dollar favorable (plus F 88 447 par rapport à 1982 et plus F 416 642 par rapport à 1981),

— de la redevance à recevoir sur l'exploitation du *Journal of Chemical Research* estimée à F 250 000 en 1983,

— des revenus sur titres et des produits financiers dont le montant s'élève à F 130 193 en 1983,

2° des frais d'impression de *L'actualité chimique* et du *Bulletin*, inférieurs à ceux qui avaient été engagés en 1982. Dans le cas du *Bulletin*, la réduction des dépenses, qui est de l'ordre de F 70 000, est due à la diminution du nombre de pages imprimées (712 en 1983, contre 852 en 1982),

3° enfin, l'inutilité de créer de nouvelles provisions en 1983.

Pour cet exercice 1983, d'autres recettes et aussi d'autres dépenses ont été supérieures à celles enregistrées en 1982, avec parfois des écarts très importants.

Par ailleurs, la Société a pris en charge, pour la première année, l'exploitation de la Revue *Analisis*.

L'examen de l'ensemble des comptes appelle les commentaires suivants :

Recettes

Elles atteignent la somme de 5 367 000. Si l'on ne prend pas en compte la revue *Analisis*, les recettes auraient été de F 4 119 095, soit plus de F 594 550 (plus 17 %) qu'en 1982 (F 3 524 545).

Elle se répartissent essentiellement entre les postes suivants :

1° les cotisations des Membres s'élèvent à F 575 970, soit plus F 144 259 (plus 33 %) qu'en 1982 (F 431 711), augmentation due au taux porté de F 130 à F 180, alors que la diminution du nombre de Membres s'est encore poursuivie (3 392 en 1983, contre 3 661 en 1982, soit moins 269),

2° les abonnements constituent la partie principale des recettes de la Société (65 %). Ils procurent en 1983, avec *Analusis*, une recette globale de F 3 486 889 dans laquelle interviennent :

— *L'actualité chimique*, pour F 833 208, contre F 785 082 en 1982, par suite d'une augmentation du prix préférentiel d'abonnement des Membres porté de F 250 à F 312, et d'une légère augmentation du nombre d'abonnés Membres de la Société (2 442 en 1983 contre 2 264 en 1982),

— le *Bulletin*, pour F 1 675 109, contre F 1 586 644 en 1982, somme dont 87 % correspondent aux abonnements des non-membres, cependant que la décroissance des abonnements des Membres se poursuit (627 en 1983 contre 721 en 1982),

3° les recettes diverses sont supérieures à celles de l'année précédente (F 306 537, contre F 170 149) et proviennent surtout de la subvention de F 96 000 versée par le CNRS au titre de sa participation aux frais de rédaction de *L'actualité chimique* et également des revenus sur titres et des produits financiers.

Dépenses

Elles s'élèvent à la somme de F 4 626 463. Si l'on ne fait pas intervenir la revue *Analusis*, les dépenses auraient été de F 3 966 003, soit plus F 773 211 (plus 24 %) qu'en 1982 (F 3 192 792).

Elles se répartissent essentiellement entre les postes suivants :

1° les frais généraux, F 2 387 720, soit plus F 811 014 (plus 51 %) qu'en 1982 (F 1 576 706). Les dépenses de personnel constituent le poste le plus important. Elles se sont accrues considérablement en 1983 (plus F 513 557); la raison principale, indépendamment de l'augmentation continue des salaires et des charges sociales, réside dans l'accroissement des effectifs (plus 3 personnes) afin de pouvoir :

- prendre en charge totalement l'exploitation de l'important périodique *Analusis*,
- assurer tous les moyens nécessaires à la rédaction de *L'actualité chimique*.

Trois autres postes ont également augmenté de manière significative : l'entretien des locaux, les frais de bureau et l'informatique,

2° les dépenses relatives aux périodiques (composition, tirage, papier, expédition) atteignent F 1 766 248. Sans la revue *Analusis*, elles ne se seraient élevées qu'à F 1 105 788, contre F 1 208 411 en 1982, soit moins F 102 623 pour les raisons mentionnées précédemment.

Il faut bien noter que ces dépenses ne comprennent pas les frais de rédaction qui sont inclus dans les frais généraux précédents.

L'examen des comptes de gestion des différents périodiques — comprenant pour chacun d'eux toutes les recettes et toutes les dépenses — dont la Société dispose par ailleurs met en évidence pour 1983 :

— des comptes d'exploitation bénéficiaires pour le *Bulletin*, pour *Analusis* et pour le *Journal of Chemical Research*,

— un compte juste équilibré pour *L'actualité chimique*,

3° les activités générales ont entraîné une dépense de F 456 563. Une partie importante de ces dépenses est imputable aux Divisions et aux Sections Régionales, ainsi qu'à la Société Française de Chimie en vue de l'organisation de la Réunion de Nancy en septembre 1984,

4° les pertes diverses (F 15 931) correspondent principalement à des créances pratiquement non recouvrables.

Bilan au 31 décembre 1983

Le bilan au 31 décembre 1983 s'établit à F 4 700 199. Il présente notamment :

1° à l'actif :

- des immobilisations pour F 142 115, valeur du matériel et du mobilier, déduction faite des amortissements;
- des valeurs d'exploitation pour F 102 813 représentées par le stock de papier pour nos revues;
- des valeurs réalisables à court terme pour F 2 936 224, incluant :
 - un portefeuille-titres d'une valeur de F 1 711 402 au 31 décembre 1983 (la valeur de ce portefeuille-titres au 31 décembre 1982 était de F 1 181 148),
 - un compte clients s'élevant à F 702 144 correspondant aux facturations des derniers mois de l'exercice qui seront réglées en 1984,
 - un compte associés de F 500 000 sous forme d'un versement effectué à la Société Française de Chimie au titre d'avance de fonds de roulement,
- des comptes à régulariser pour F 491 251, dans lesquels sont incluses des recettes à recevoir de la Royal Society (JCR) et de la SPPIF (Bulletin);
- des valeurs disponibles pour F 1 003 249.

2° au passif :

- des provisions pour activités générales pour F 2 360 123, constituées à partir d'une dotation antérieure de F 675 000;
- des provisions pour travaux et aménagements pour F 300 000,
- un report à nouveau qui représente les pertes sur les exercices antérieurs (moins F 277 115);
- des dettes à cours terme pour F 213 479 correspondant surtout à des factures de fournisseurs à régler en 1984;
- des comptes à régulariser pour F 1 222 495, où apparaissent des abonnements pour 1984 à encaisser, ainsi que des charges de 1983 à régler en 1984 (charges sociales, soldes sur budgets des Divisions, redevances sur périodiques);
- enfin, le profit sur l'exercice 1983 (F 740 536) et des profits réalisés en 1983 sur des comptes d'exercices antérieurs (F 140 680).

* *

La rédaction du présent rapport à été possible grâce à l'aide de M. Pierre POIRIER, Trésorier de la Société, auquel la Commission des Finances adresse ses vifs remerciements.

COMPTE DE RÉSULTATS 1983

RECETTES

Cotisations des Membres 575 970,00F

Abonnements

— A L'actualité chimique
 - des Membres de la S.C.F. 590 300,00F
 - des Membres de la S.C.I. 120 600,00—
 - des non membres 122 308,50—
 — Au Bulletin de la S.C.F.
 - des Membres 218 938,53—
 - des non membres 1 456 171,16—
 — A Analisis
 - des Membres 106 678,26—
 - des non membres 809 248,43—
 — Au Journal of Chemical Research 62 644,32—
3 486 889,20—

Recettes sur les périodiques

— Publicité
 - dans L'actualité chimique 364 947,53—
 - dans le Bulletin de la S.C.F. 25 621,10—
 - dans Analisis 329 238,84—
 - dans l'Annuaire de la S.C.F. 22 250,00—
 — Tirés à part
 - dans le Bulletin de la S.C.F. 2 805,69—
 - dans Analisis 2 741,00—
 — Redevances
 - Royal Society sur exploitation J.C.R. 250 000,00—
997 604,16—

Recettes diverses

— Subventions diverses 108 140,00—
 — Domiciliés (remboursement de charges) 31 172,00—
 — Règles de nomenclature (vente de fascicules) 12 884,85—
 — Compendium en Chimie Analytique (vente de fascicules) 10 305,38—
 — Manuel des Symboles (vente de fascicules) 2 046,93—
 — Annuaire 1982 1 500,89—
 — Ventes au numéro et divers 5 467,86—
 — Droits de participation aux manifestations de la S.C.F. 4 824,89—
 — Revenus sur titres 87 226,57—
 — Produits financiers divers 42 967,71—
306 537,08—

TOTAL DES RECETTES 5 367 000,44—

DÉPENSES

Frais généraux

— Traitements, honoraires 1 590 421,31—
 — Charges de l'immeuble 84 113,66—
 — Amortissements de l'immeuble 80 000,00—
 — Aménagements de bureaux 7 128,71—
 — Entretien, réparation 1 821,80—
 — Entretien, réparation immeuble 134 883,38—
 — Remboursement de frais 50 460,77—
 — Représentation, réceptions 63 385,99—
 — Frais de bureau 160 249,71—
 — Frais informatique 94 392,32—
 — Impressions diverses 51 453,79—
 — Publicité, propagande 14 844,79—
 — Abonnements, documentation 12 008,52—
 — Divers 3 224,58—
 — Frais bancaires 9 528,25—
 — Dotation mobilier, matériel de bureau 29 803,01—
2 387 720,59—

Périodiques

— L'actualité chimique
 - Composition, tirage, expédition 407 008,38—
 - Papier 50 130,71—
 - Affranchissements 47 261,15—
 — Bulletin de la S.C.F.
 - Composition, tirage, expédition 424 941,04—
 - Papier 41 728,78—
 - Affranchissements 31 909,19—
 — Analisis
 - Composition, tirage, expédition 477 587,97—
 - Papier 43 553,13—
 - Affranchissements 40 448,36—
 — Redevances sur exploitation périodiques
 - L'actualité chimique 53 519,42—
 - Analisis 98 872,16—
 - Journal of Chemical Research 49 288,00—
1 766 248,29—

Activités générales

— Assemblée générale 24 212,00—
 — Divisions 165 000,00—
 — Sections 51 820,00—
 — Prix des divisions 25 000,00—
 — Fédération Française de Chimie 25 900,00—
 — Fédération Européenne 14 631,20—
 — Réunion de Nancy 1984 - Subvention exceptionnelle 150 000,00—
456 563,20—

Pertes diverses de l'exercice 15 931,91—

TOTAL DES DÉPENSES 4 626 463,99—

SOLDE CRÉDITEUR 740 536,45—

5 367 000,44—

BILAN AU 31 DÉCEMBRE 1983

ACTIF

Immobilisations 142 115,24—
 Matériel et mobilier 217 927,15—
 Amortissements 75 811,91— 142 115,24—
 Autres valeurs immobilisées 24 546,00—
 Prêt à la construction 24 271,00—
 Dépôt et cautionnement 275,00—
 Valeurs d'exploitation 102 813,94—
 Stock papier 102 813,94—
 Valeurs réalisables à court terme 2 936 224,64—
 Portefeuille titres (valeur 31.12.83) 1 711 402,00—
 Prêt au personnel 10 500,00—
 Clients 702 144,18—
 T.V.A. récupérable 12 178,46—
 Associés (Société Française de Chimie) 500 000,00—
 Comptes à régulariser 491 251,00—
 Produits à recevoir 469 824,23—
 Charges payées d'avance 9 210,77—
 Compte de régularisation actif 12 216,00—
 Valeurs disponibles 1 003 249,05—
 Banque 978 961,83—
 Chèques postaux 20 000,00—
 Caisse 4 287,22—
4 700 199,87—

PASSIF

Provisions pour activités générales 2 360 123,22—
 Dotation 675 000,00—
 Plus-values sur titres 1 685 123,22—
 Provisions pour travaux et aménagements 300 000,00—
 Report à nouveau -277 115,25—
 Dettes à court terme 213 479,03—
 Fournisseurs 163 113,53—
 Impôts et taxes 12 546,00—
 Charges sociales 35 228,80—
 Autres créanciers 2 590,70—
 Comptes à régulariser 1 222 495,70—
 Produits perçus d'avance 814 369,73—
 Charges 1983 à payer 407 353,35—
 Compte de régularisation passif 772,62—
 Profit de l'exercice 740 536,45—
 Profits sur exercices antérieurs 140 680,72—
4 700 199,87—

l'actualité chimique

Directeur de la publication

Jacques Metzger

Vice-Président de la S.C.F.

Comité de rédaction

Président : Marcel Bohy

Pierre Fillet

Secrétaire général de la S.C.F.

Robert Guillet

Délégué général de la S.C.I.

Marc Chérest

Délégué aux publications (S.F.C.)

Paul Arnaud

Université Grenoble 1

Roland Audebert

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

Jean-Pierre Billon

Rhône-Poulenc (Vitry-sur-Seine)

Alain Derôme

Union des Industries Chimiques (Paris)

Roland Gauguin

Jean-Paul Guetté

C.N.A.M. (Paris)

Pierre Leprince

I.F.P. (Reuil-Malmaison)

Georges Maire,

Robert Mas

Administrateur S.C.I.

André Picot

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

Clément Troyanowsky

E.S.P.C.I.

Roger Viovy

E.N.S. (Saint-Cloud)

Rédacteurs en chef

Lucien Ducret (S.C.F.)

Thérèse Chaudron (S.C.I.)

Rédaction

Secrétaire : Mme de Stœcklin

Rédactrice : Maryse Damiens

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 325.20.78

Publicité

Chef de publicité : G. Perreau

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 325.20.78

Abonnements 1984

(10 numéros)

Membres de la S.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 }

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

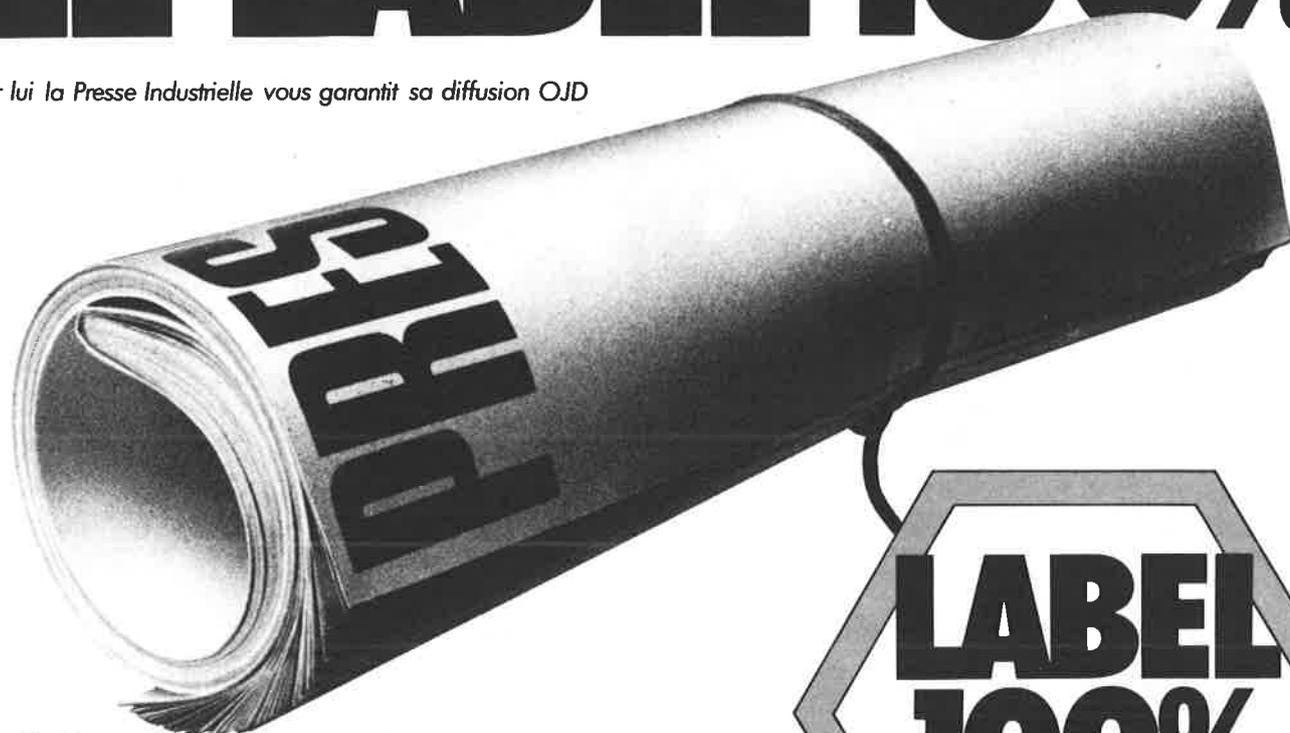
Prix du numéro 70 F

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



LE SPI CRÉE LE LABEL 100%

Par lui la Presse Industrielle vous garantit sa diffusion OJD



Depuis dix ans, des mutations sans précédent ne cessent de bouleverser notre industrie.

La Presse Industrielle, consciente de son rôle, y fait face. En adaptant ses titres aux besoins nouveaux en information. En se dotant d'équipes du plus haut niveau professionnel, tant journalistique que technique. En privilégiant l'innovation.

Aujourd'hui, le pari est tenu. La Presse Industrielle s'avère à la hauteur de sa vocation : ses titres couvrent à travers leur spécialisation tous les domaines et secteurs industriels et constituent pour 1 500 000 décideurs l'outil indispensable de la compétitivité de nos entreprises.

C'est dans le droit fil de cette mission que vient d'être créé le LABEL 100%. Par lui, désormais, tous les éditeurs membres du Syndicat de la Presse Industrielle, le SPI, vous garantissent à 100% la véracité de leurs chiffres de diffusion : ils sont contrôlés OJD. Plus que jamais la Presse Industrielle occupe ainsi, à travers sa spécificité, sa juste place au sein de la presse française.

Le LABEL 100%. Une nouvelle étape pour que l'industrie se reconnaisse dans sa presse.

Je vous remercie de bien vouloir
m'adresser votre répertoire

Nom

Société

Adresse

Nous aidons à construire l'industrie de demain.

SPI

SYNDICAT DE LA PRESSE INDUSTRIELLE

Tribune libre	7	Mon parcours avec les hommes de recherche par F. Dalle
Pages d'histoire	10	Deux grands chimistes français du XIX ^e siècle : Jean-Baptiste Dumas et Charles Adolphe Würtz par J. Jacques
Faisons le point	13	Les bromocyclopropanes comme modèles d'étude de l'aspect stéréochimique des réductions cathodiques par André Tallec
	18	Amidons et sucres par R. Nussbaum et M. Bohy
Industrie	26	La réticulation physique : élastomères thermoplastiques et copolyamides polyéthers séquencés par J. Minoux
La chimie et la vie	33	Modèles synthétiques du NADH par Jean-Louis Pierre
Enseignement	47	Les premières Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie
Appareils	55	
Communiqués	59	
Bibliographie	66	
En résumé	69	• Une action d'animation en physico-chimie : la RCP « Colloïdes » du CNRS par Christian Taupin • La RCP : « Déformation et mouvements moléculaires dans les polymères » par F. Rault • Le GS « Hydrotraitement catalytique » par L. de Mourgues
Informations	76	S. Liebermann reçoit le Prix Roussel 1984
La page du CNRS	81	

FFC

Assemblées générales	83	SCF, SCP, SFC : procès-verbaux
GAMS	85	Réunion de la Commission « Spectroscopie photoélectronique (ESCA) et de spectrométrie Auger », du 18 octobre 1984, à Paris Journées d'études sur les aérosols, les 8 et 9 novembre 1984, à Palaiseau Réunion commune des Commissions « Chromatographie » et « Spectrométrie de masse », les 11 et 12 décembre 1984, à Paris
Société Française de Chimie	86	Division Chimie analytique : « Actualités de chimie analytique », le mercredi 3 octobre 1984, à Châtenay-Malabry Colloque national sur le fluor et les matériaux fluorés, les 15, 16 et 17 novembre 1984, à Talence Division Chimie organique :

Journées de chimie organique 1984, les 12, 13 et 14 septembre, à Palaiseau :
renseignements généraux et programme

Plis cachetés

Société de Chimie Industrielle	95	Forum international de la chimie Europe-États-Unis, 19 et 20 septembre 1984, à Paris Centre de Perfectionnement Technique Fédération Européenne du Génie Chimique Sommaire de la revue <i>Analisis</i>
--------------------------------	----	---

Couv. III Demandes et offres diverses. Table des annonceurs

Publication analysée par Chemical Abstracts Service



Spectrophotomètre à double faisceau pour FF 47 000.—

Avec le nouveau DMS 70, Varian vous offre la possibilité de choisir, parmi la gamme complète des spectrophotomètres Varian, des instruments au meilleur rapport qualité/prix.

Le nouveau DMS 70 présente les mêmes qualités optiques que tous les autres spectrophotomètres Varian, cependant pour un prix inférieur à tout autre appareil comparable sur le marché. Il a été conçu pour le laboratoire qui nécessite des mesures précises, en routine, à longueur d'onde fixe, mais aussi occasionnellement pour des balayages de spectres, ceci pour un prix très modeste.

Les caractéristiques principales comprennent:

- double faisceau pour assurer une meilleure stabilité,
- réseau holographique pour minimiser la lumière parasite,

- optique protégée contre la corrosion,
- optique scellée pour des performances maintenues dans le temps,
- tableau de bord fonctionnel pour la simplicité d'utilisation,
- possibilité de couplage à un ordinateur.

Parmi la grande variété d'accessoires, citons:

- sélecteur de cuve programmable pour les études cinétiques,
- dispositif de prélèvement pour traiter de nombreux échantillons,
- multi échantillonneur automatique,
- scanneur de gel, un accessoire de fluorescence et de réflexion, etc.

Pour de plus amples informations sur le DMS 70, contactez-nous dès maintenant.

L'automatisation 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

Mon parcours avec les hommes de recherche

F. Dalle ¹

Allocution prononcée lors d'un dîner-débat (le 29 mars 1984, à la Maison de la Chimie) sous la présidence du Professeur Jacques Bénard, et en présence de nombreuses personnalités appartenant aux milieux industriels et universitaires.

Ma formation universitaire ne me destinait guère à la fréquentation des chercheurs. Des études philosophiques et juridiques m'orientaient plutôt vers l'enseignement ou le barreau. Vinrent la guerre, puis l'occupation, dont il est banal de dire qu'elles bouleversèrent bien des destinées. Pour ma part, je dus interrompre mes études et chercher prématurément un emploi. Par les petites annonces je rencontrai Eugène Schueller et, en 1942, je rentrai à l'Oréal.

Cette rencontre avec Schueller a été aussi ma première rencontre avec un chercheur, car Schueller était un chimiste de génie. Et comme il était entendu que la Recherche constituerait le grand facteur de progrès de l'Oréal, je ne devais jamais cesser, tout au long de ma vie professionnelle, de côtoyer des chercheurs, d'être à l'écoute de leurs inquiétudes et de leurs espoirs et de partager leurs déceptions, ainsi que les joies, Dieu merci fréquentes, de leurs découvertes. Ce long coude à coude a laissé en moi l'impression d'une profonde analogie entre les chercheurs et les entrepreneurs, et c'est de cette analogie que je voudrais ce soir, en accord avec le Professeur Bénard, porter ici témoignage.

Je sais bien que l'iconographie oppose plutôt les chercheurs aux entrepreneurs, mais je crois que cette opposition n'a rien de fondamental. Elle résulte simplement de logiques de situation différentes. L'approfondissement des connaissances exige, en effet, un certain isolement, par rapport au tohu-bohu de la vie. Il en résulte que le chercheur se tient habituellement dans son laboratoire, loin des hommes et des femmes qui, un jour, auront à réagir aux résultats de ses travaux.

L'entrepreneur, au contraire, se doit de rester constamment au contact des utilisateurs ou des consommateurs des produits qu'il fabrique. Certes, il lui faut parfois s'isoler dans la méditation avant d'engager de nouvelles entreprises, mais, ce faisant, il a moins à découvrir par lui-même, qu'à puiser dans le panier à provisions des découvertes, qu'en amont les chercheurs ont pour fonction de remplir.

Et, parce qu'elles sont différentes, ces situations exigent, ou provoquent, des caractères différents: ici des tempéraments réagissants, constamment à l'écoute de la vie et à l'affût des occasions à saisir; là, des hommes plus enclins à la lente maturation de la réflexion qu'à l'action immédiate et rapide. On connaît les catégories d'Auguste Comte: d'un côté la classe active, de l'autre la classe spéculative...

Tels sont les jugements qui viennent à l'esprit lorsqu'on considère, de l'extérieur, les domaines respectifs de la recherche et de l'entreprise. Mais ils paraissent bien superficiels pour peu que l'on pénètre, comme il m'a été donné de le faire, chacun de ces deux domaines. On s'avise, alors, que le chercheur et l'entrepreneur sont engagés dans la même démarche. Je dirai familièrement, pour faire court: chercheur et entrepreneur, même combat.

Même combat contre l'incertitude, même face à face quotidien avec l'incertain, même effort pour surmonter les contrariétés de l'environnement. Le chercheur, en effet, n'est jamais assuré de ce qu'il va trouver lorsqu'il cherche. De même, l'entrepreneur ne sait jamais si le nouveau produit, ou le nouveau service qu'il met sur le marché, rencontrera finalement et durablement l'adhésion du public. En ce sens, on peut dire que l'acte de chercher et celui d'entreprendre ne sont pas finalisés. Ils sont seulement porteurs d'un potentiel de finalités. Le chercheur et l'entrepreneur sont au fond comme ces roulettes du hasard qu'évoque Monod. Une Société soucieuse de progrès et d'avancées technologique et sociale se doit, par conséquent, pour surmonter l'incertitude de son destin, de multiplier ses roulettes du hasard, ses centres de recherche scientifique et technologique, comme ses entreprises, plutôt que de céder aux tentations de la planification normative centralisée.

Cela ne veut pas dire, qu'ici comme là, on doive improviser, c'est-à-dire entreprendre, ou chercher, sans discernement. De même qu'il existe, comme on le sait, des moyens de fausser une roulette dans un casino, de même existe-t-il des moyens de réduire l'incertitude d'une recherche ou d'un projet d'entreprise. Le screening, en effet, ne s'était pas seulement pratiqué dans les Laboratoires: la stratégie de certains conglomerats américains, notamment, relevait du screening, dès lors qu'elle consistait à prendre, en quelque sorte tous azimuts, le contrôle d'entreprises les plus diverses pour éliminer ensuite celles qui, à l'expérience, ne présentaient pas d'intérêt. Ces méthodes sont aujourd'hui abandonnées, parce qu'elles se sont révélées trop coûteuses.

Je n'ai évidemment pas à vous apprendre qu'il existe des méthodes permettant de réduire l'incertitude d'une recherche. Ce que je voudrais signaler ici c'est que le milieu des entreprises a de plus en plus tendance à recourir à des méthodes analogues. Bien sûr l'expérimentation reste la règle générale, puisque, je l'ai rappelé tout à l'heure, l'entrepreneur puise dans le panier à provisions rempli en amont par le chercheur. Mais cette expérimentation est

¹ Président Directeur général de l'Oréal.

de plus en plus prudente. Elle s'opère à petite échelle : on met le nouveau produit en vente dans une localité, ou dans une région limitée, qui remplit, au fond, la fonction d'un laboratoire. Cette expérience limitée permet de concevoir un modèle que, par induction, on étendra ensuite au marché tout entier, pour simuler les chances de réussite finale du projet. Il me semble que cette démarche qui consiste à théoriser, à partir des données de l'expérience, est tout à fait conforme aux enseignements de Claude Bernard. Ainsi, comme l'a fait observer Daniel Bell, on assiste désormais, tout particulièrement dans le milieu des entreprises innovatrices, à une emprise croissante de la théorie sur l'empirisme.

Il devrait résulter de cette évolution une revalorisation de la culture générale et des disciplines fondamentales dans nos sociétés dites techniciennes. Celles-ci ont, en effet, à renouveler l'ensemble de leurs techniques, justement, c'est-à-dire leurs procédés, leurs outillages, leurs méthodes, à l'usine, au bureau, comme au laboratoire. Un renouvellement d'une telle ampleur exige le retour aux sources du plus grand nombre d'hommes. Car seule, la culture générale résiste au changement et, en même temps, permet le changement. C'est ce que les grands hommes ont, depuis toujours, établi, par la profondeur et l'ampleur de leurs connaissances. C'est aussi, à l'autre extrémité du spectre des activités humaines, ce que les Japonais révèlent aujourd'hui, par la proportion stupéfiante de bacheliers qu'ils emploient dans leurs fabriques.

Mais, si elle est une condition nécessaire du progrès, la culture générale n'exclut par la spécialisation. Elle l'encourage, au contraire, car elle permet d'y voir le moyen, par excellence, de réduire l'incertitude de ce face-à-face avec l'incertain, qui est le lot commun du chercheur et de l'entrepreneur industriel. Qu'elle porte, en amont, sur les disciplines scientifiques et les technologies, ou, en aval, sur la maîtrise des processus de production, et la connaissance fine du marché, la spécialisation permet, en effet, d'éviter le bricolage. Le bricolage intellectuel, comme ce touche-à-tout industriel dont tant d'entreprises sont victimes, jusqu'au moment où elles sont mises à la charge de la communauté.

Éviter le bricolage, c'est aussi se prémunir contre les dangers de la prolifération de l'information, de la pollution de l'esprit par l'information non significative. On ne le dira jamais assez à l'époque où notre Société paraît comme saisie du prurit télématique et céder au mirage des banques de données omniscientes. Naturellement la spécialisation a aussi ses dangers, et notamment celui des œillères. Pour les conjurer les chercheurs communiquent couramment entre eux, se remettent périodiquement en cause, se réunissent en congrès. Les entrepreneurs aussi, tout particulièrement en ce moment, où tant de questions nées de la crise se posent à eux, concernant les modes d'organisation de leurs entreprises, la conception et l'exécution de leurs produits. Les ordinateurs et la télématique ne remplaceront jamais ces parlottes.

On peut parler aujourd'hui de « fracture » dans le domaine de l'économie, comme on a coutume de parler de fracture dans les disciplines scientifiques. Ici comme là, on constate les mêmes difficultés à remettre en cause les modes de pensée et d'action auxquels on était accoutumés. Les mêmes difficultés à pratiquer ce que l'on pourrait appeler « l'ascèse de la page blanche », c'est-à-dire à se remettre en attitude de réflexion face à soi-même, à s'éloigner délibérément du travail laissé la veille, et qu'on aurait pu reprendre avec tant de facilité. Se retrouver ainsi, seul, sans garde-fou, sans confort intellectuel, c'est en effet une ascèse.

Peu d'hommes sont capables de cette ascèse de la page blanche. Ils constituent une élite. Je crois qu'il ne faut pas hésiter à l'affirmer, les chercheurs qui trouvent, les entrepreneurs qui réussissent sont nécessairement une minorité. Car, selon la formule de Pasteur : la découverte ne surgit que dans les esprits préparés.

Il y a un déterminisme du succès dans l'Industrie comme dans la Recherche. L'expérience prouve, en effet, que les équipes scientifiques, qui ont déjà réussi, ont plus de chances que d'autres de continuer de réussir. De même, ce sont les entreprises qui ont su mettre au point des produits performants qui ont le plus de chances de continuer de réaliser des innovations que le marché accueillera favorablement.

Ici comme là, le succès, la distinction tiennent à quelques hommes plus exigeants, plus rigoristes, et qui entraînent leurs semblables. Cela ne veut pas dire que ces entraîneurs, ces pousseurs (je dirai tout simplement ces entrepreneurs) soient dénués d'humilité. Tatonner, essayer, corriger, essayer de nouveau, est leur lot commun. N'est-ce pas la définition même de la méthode expérimentale ? L'entrepreneur et le chercheur, même combat, même démarche pour vaincre l'incertitude. Dans les deux cas, pour gagner et pour réussir, il faut recourir aux élites, mais il faut aussi des structures qui permettent aux élites de s'épanouir et d'exprimer leurs talents. Pour cela, la grande entreprise « démassifiée » ses structures, décentralise ses décisions, accroissant ainsi ses sources de créativité. Elle fait, à son échelle, ce que les grands pays industrialisés cherchent à faire à l'échelle de leurs économies, en favorisant la prolifération des petites et moyennes entreprises.

Il me semble que l'on observe les mêmes tendances dans la Recherche. Certes, celle-ci coûte cher. Il est certain que dans le domaine pharmaceutique, par exemple, seuls de grands groupes sont aujourd'hui en mesure de supporter les dépenses de tous ordres qu'entraîne la mise au point d'un nouveau médicament. Mais il est avéré que les centres de recherche risquent d'être frappés de stérilité à mesure que leur taille s'accroît, et c'est pourquoi l'on s'efforce, dans ce domaine aussi, de « démassifier » les unités, afin d'accroître leur efficacité.

On voit bien que les analogies entre la Recherche et l'Entreprise sont profondes et multiples. Je n'ai fait ici que soumettre quelques unes d'entre-elles à votre attention. J'aurais pu en évoquer bien d'autres. Je pense par exemple, au moment de conclure cet exposé, à la question des valeurs.

Périodiquement la science est contestée. L'industrie aussi. Il arrive alors aux hommes de science, comme aux industriels, de s'interroger sur les valeurs dont leurs entreprises sont porteuses. Nous l'avons vu naguère avec, par exemple, le Club de Rome, les pratiques de mortification intellectuelle et de catastrophisme qu'il avait répandues.

Nous vivons, aujourd'hui, en des temps différents. Partout, dans tous les partis politiques, de la droite jusqu'à l'extrême gauche, les hommes appellent de leurs vœux le retour à la croissance, à la prospérité et au plein emploi. De tous côtés nous sommes interpellés, chercheurs et entrepreneurs, car l'on sent bien que la réponse aux problèmes du moment réside dans l'invention d'un nouveau modèle de développement. Et l'on sait bien aussi que cette invention dépend, en premier lieu, des chercheurs, ensuite des entrepreneurs.

Cela va exiger, de tous, le déploiement de facultés peu communes, de courage, et d'imagination.

Il nous faudra du courage, en effet, car nous sommes, en quelque sorte, entrés dans le « pot au noir », comme autrefois les pilotes de l'Aéropostale. Nos commandes sont secouées par les turbulences, notre champ de vision est obscurci. Sans doute gardons-nous l'espoir qu'un jour, grâce à nos efforts, la lumière apparaîtra de nouveau. Mais c'est là un sentiment que les hommes qui nous entourent ont, pour la plupart, de la peine à partager. Nous ne pouvons rester insensibles à leurs doutes, pas plus qu'à leurs détresses, qui incitent à des actions immédiates, dont nous savons, d'expérience, qu'elles compromettent le plus souvent l'avenir.

Il nous faudra donc du courage pour refuser les facilités de l'improvisation. Il nous faudra de l'imagination pour inventer un avenir qui soit autre chose qu'un prolongement du présent. Cette démarche, qui n'est rien d'autre que celle de la prospective, est coutumière aux hommes de science. Elle ne l'est d'ailleurs pas depuis si longtemps. Je me rappelle ici cette remarque d'un vulgarisateur scientifique américain. Imaginons, disait-il, qu'Archimède, Léonard de Vinci, Galilée et Benjamin Franklin ressuscitent aujourd'hui, et soient mis en présence d'une turbine à vapeur, d'un moteur diesel ou d'un hélicoptère. Il est à penser qu'aucun d'entre eux, dont les vies se sont pourtant déroulées sur vingt siècles, ne serait vraiment étonné par ces inventions. Léonard de Vinci y retrouverait même certain de ses croquis.

Il n'en irait certainement pas de même si nos inventeurs étaient mis en présence d'un récepteur de télévision, d'un réacteur nucléaire, d'une installation de radar ou d'une vulgaire calculatrice électronique. Une fracture, ajoutait mon auteur, s'est produite dans les disciplines scientifiques, à peu près à partir du moment où, avec le rayon X, les découvertes ont échappé à l'observation de l'univers sensible, pour rentrer dans celui du passe-murailles.

Les esprits les plus distingués semblent avoir été déroutés par ce phénomène. C'est ainsi que Lord Rutherford, qui fit tant pour la connaissance de la structure interne de l'atome, avait accoutumé de se moquer de ceux de ses contemporains qui disaient que le jour viendrait où on serait capable de libérer l'énergie contenue dans la matière. Ce phénomène survint pourtant 5 années seulement après sa mort en 1937.

L'ordre industriel révèle bien des situations analogues. Je me bornerai à citer le cas du microprocesseur. Lorsque cette invention apparut au début des années 70, nous fûmes une poignée à prédire que le moment viendrait très vite où des ordinateurs seraient en vente dans les supermarchés. L'avenir devait nous donner raison; mais que de tollés ces propos hérétiques ne provoquèrent-ils pas dans le docte milieu des informaticiens!

Ainsi on voit bien aujourd'hui, plus que naguère encore, que les chercheurs et les entrepreneurs sont engagés dans un même combat. Un même combat contre l'incertitude, contre le découragement, contre la passivité, mais aussi un même combat contre les idées reçues au sein même de leurs communautés.



ECDIN

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 *Ispra 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



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



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):

Deux grands chimistes français du XIX^e siècle : Jean-Baptiste Dumas et Charles Adolphe Würtz

J. Jacques¹

Rien d'étonnant à ce qu'il soit nécessaire de rappeler périodiquement aux Français qu'ils ont la mémoire courte : ils l'oublient, évidemment. D'où l'utilité des anniversaires dont les échéances arrivent toujours au bon moment. Encore faut-il y veiller : à une année près nous allions en laisser passer deux, et de taille.

Il y a en effet cent ans mouraient, le 14 avril, Jean-Baptiste Dumas et le 12 mai 1884, Adolphe Würtz.

En 1934, à l'occasion du cinquantenaire de ces événements, G. Urbain, avec toute son autorité de découvreur d'éléments, avait, dans une conférence devant la Société Chimique de France publiée dans le *Bulletin* (1), rappelé leur rôle dans l'histoire des théories atomiques et moléculaires. Et malgré le temps qui recouvre ces gloires d'une patine inéluctable, la place que ces deux grands ancêtres ont occupée dans la chimie du XIX^e siècle mérite bien qu'on profite de ce centenaire pour reparler d'eux.

« En opposition complète aux prescriptions qui recommandent à l'histoire de ne pas juger, il faut au contraire demander à l'historien des sciences des jugements de valeur. L'histoire des sciences est pour le moins un tissu de jugements implicites sur la valeur des pensées et des découvertes scientifiques... L'histoire des sciences est essentiellement une histoire jugée, jugée dans le détail de sa trame... » (2).

Et si l'on demande à Bachelard quels sont les critères qui justifient ces jugements, sa réponse est encore très claire : l'histoire des sciences doit se concentrer sur ce qui a réussi. Et s'il n'est pas interdit de parler des échecs et des théories fausses, c'est avant tout pour en analyser les motifs ou leurs alibis.

Mais, avant de parler de l'œuvre « jugée » de J.-B. Dumas et de A. Würtz, rappelons brièvement ce qu'ils furent.

Jean-Baptiste Dumas est né à Alès, dans le Gard, le 14 juillet 1800, dans une famille relativement modeste, mais cultivée. Élève pharmacien dans sa ville natale, il alla poursuivre son apprentissage à Genève où il se lia bien vite aux savants naturalistes de la ville. Son premier travail scientifique, mené à bien avec le physiologiste suisse J. Prévost, n'est pas négligeable : certains considèrent qu'il faut y voir la découverte de l'ovulation chez les mammifères. De retour en France, à Paris, en 1822, il n'est déjà plus un inconnu. Dès la fin de 1823, il est professeur de chimie à l'Athénée Royal et, l'année suivante, il est nommé répétiteur de Thénard à l'École Polytechnique. Son mariage, en 1826, avec la fille aînée d'Alexandre Brongniard, professeur de géologie au Muséum, marque déjà, d'une certaine façon, une réussite sociale qui ne va pas tarder à se confirmer. A trente-deux ans, il est

membre de l'Institut et professeur à l'École Polytechnique et, à trente-cinq ans, à la Sorbonne. En 1824, il avait fondé l'École Centrale.

Si, au moment de la Révolution de 1848, il doit interrompre l'activité du laboratoire privé que, par ailleurs, il avait créé, il trouvera bientôt d'autres occasions de manifester sa vitalité : élu député du Nord en 1849 sur une liste conservatrice, il est nommé par le Prince-Président, Ministre de l'Agriculture et du Commerce et, après le coup d'État du 2 décembre, Sénateur. On peut dire qu'à partir de cette époque il abandonne la science active pour l'Administration, les présidences diverses et les éloges académiques. Il avait été nommé Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences



Jean-Baptiste Dumas (1800-1884)

(Photo Roger Viollet)

¹ Directeur de recherches au CNRS, Collège de France, Paris.

en 1868. Il fut, un temps, Président du Conseil municipal de Paris : c'est à lui, dit-on, que revient le mérite d'avoir fait boire aux Parisiens une eau enfin potable.

La carrière de **Charles-Adolphe Würtz** n'eut pas le même éclat, et la consécration de ses mérites fut moins officielle. Fils d'un pasteur protestant, il est né le 26 novembre 1817, à Strasbourg, où il étudia d'abord la médecine. Chef de travaux de chimie à la Faculté de Médecine en 1839, il vient à Paris en 1845 où, après son doctorat, il est nommé préparateur à la Sorbonne. Pas plus que J.-B. Dumas, il n'avait eu de patron de thèse au sens actuel : ses brefs séjours dans les laboratoires de Balard, de Dumas lui-même ou de Liebig à Giessen ne sont que de brefs épisodes post-doctoraux. L'essentiel de sa vie universitaire se déroulera, à partir de 1856, à la Faculté de Médecine de Paris où il enseigna, jusqu'à sa mort, la chimie médicale et la chimie organique. Et, comme en ce temps-là, le cumul était déjà de bon aloi, il fut également professeur à la Sorbonne à partir de 1875. En 1881, il avait été nommé Sénateur inamovible : il siégeait au centre gauche. Bref, comme le remarquait Georges Urbain, si J.-B. Dumas fut comblé d'honneur, « le plus durable et le plus grand de ceux que connut A. Würtz fut la vénération qu'eurent ses élèves pour sa mémoire » : pieux exemple, plus ou moins consciemment formulé, d'humour nécrologique.

Mais si les vies de Dumas et de Würtz diffèrent par leurs styles, que dire de leurs œuvres confrontées ? Résumons-les rapidement, sans craindre de les juger et de les comparer, comme Bachelard nous y conviait tout à l'heure.

L'œuvre de Dumas, si l'on veut essayer de la découvrir sous les panégyriques qui ont recouvert son tombeau, est importante et contradictoire.

Son premier titre de gloire est d'avoir découvert la *substitution* et



Charles Adolphe Würtz (1817-1884)

(Photo Roger Viollet)

d'avoir ainsi ouvert la voie à la *théorie des types*, qui devait elle-même aboutir à la notion moderne de structure. Mais, on dirait que, sur le moment, il reste comme étonné de sa découverte et de ses conséquences. « Si l'on me fait dire, déclare-t-il, que l'hydrogène est remplacé par le chlore qui joue le même rôle que lui, on m'attribue une opinion contre laquelle je proteste hautement ». Cette opinion c'était celle de Laurent, son élève prodigue et révolté (3), qui, lui, ne craignait pas de s'opposer au conformisme régnant, magistralement exprimé par Berzélius.

Plus tard, ayant découvert une remarquable méthode pour mesurer la densité des vapeurs, mesure qui aurait dû lui permettre de déterminer directement les masses moléculaires et les poids des éléments, il butte contre les « anomalies » du soufre hexatomique ou du mercure monoatomique. Du coup, refusant les idées si claires de Gaudin (qui, lui, avait retenu les leçons d'Ampère et d'Avogadro), il dénonce la notion d'atome comme pernicieuse, « allant plus loin que l'expérience » et que, s'il en était le maître, il rayerait volontiers du vocabulaire scientifique.

Maître dans l'art de détecter et de poser les bons problèmes, mais récidiviste dans l'entêtement à refuser les bonnes solutions, J.-B. Dumas fut aussi de ceux qui, avant Mendeleïev, tentèrent d'établir des relations entre les « poids » et les propriétés des éléments. Mais, il avait choisi de classer les équivalents et non pas les masses atomiques. Dommage, comme le rappelle Delépine dans son éloge de Gaudin : « on peut défier n'importe quel chimiste de tirer un parti d'un rangement d'équivalents » (4). Oserai-je conclure que J.-B. Dumas me paraît, malgré son prestige, avoir été, là encore, victime des idées reçues et refusées ?

L'œuvre de Würtz, moins brillante, moins éloquemment défendue, comporte aussi moins d'occasions manquées.



DUMAS

Nouveau langage de la chimie. — Dumas est arrivé à faire sortir de sa cravate un portefeuille ! Depuis qu'il est au ministère, le docteur Dumas a toujours eu soin d'avoir la tribune, il donne pour prétexte qu'il est toujours occupé à analyser les discours des autres orateurs.

J.-B. Dumas vu par Daumier

Certes, aucun des faits nouveaux dont il a enrichi la chimie ne peut être considéré, pris isolément, comme d'une importance fondamentale, qu'il s'agisse de la découverte des amines « composées » (secondaires et tertiaires) (1849), des glycols (1855) ou de l'aldolisation. Mais ces données s'inscrivaient dans une démonstration, celle de la validité d'une théorie qui est restée moderne. Et il a été finalement le vaillant capitaine du petit club qui croyait à « La théorie atomique » (titre de son ouvrage paru en 1879) et qui gagna la partie contre ceux qui, à défaut d'avoir raison, détenaient, en France, le pouvoir scientifique et universitaire (et qui s'appelaient Dumas, Berthelot, Sainte-Claire Deville ou Frémy).

La bonne parole que diffusaient ses articles, ses livres, son fameux « Dictionnaire de chimie », son enseignement, c'était celle que l'histoire a entendue et retenue, celle qui répondait aux questions que se posaient les chimistes de la seconde moitié du XIX^e siècle.

Ch. Friedel rappelle la liste de ceux qui se considéraient comme ses élèves et dont le nom fut gravé sur le piédestal d'une statuette de Bernard Palissy qui lui fut offerte : ils étaient plus de cent vingt. Je

ne retiendrai qu'un échantillonnage des plus prestigieux : Beilstein, Boutlerov, Crafts, Friedel, Couper, Armand Gautier, Van t'Hoff, Le Bel, Saytzeff, Schiff.

Les « souvenirs » que le célèbre chimiste allemand A. W. Hofmann consacra à J.-B. Dumas (5), en 1884, occupent cent vingt pages dans les « *Berichte* » : témoignage irrécusable de son importance internationale. Je note (sans la moindre malice) que les souvenirs du même sur A. Würtz (6) comptent, dans les mêmes « *Berichte* », cinquante-deux pages de plus.

Bibliographie

- (1) G. Urbain, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, p. 1425.
- (2) G. Bachelard, « L'actualité de l'histoire des sciences »; Conférence au Palais de la découverte (20 octobre 1951).
- (3) Voir J. Jacques, *Revue d'Histoire des Sciences*, 1953, VI, p. 362.
- (4) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, p. 1.
- (5) A. W. Hofmann, *Ber. Dsch. Chem. Ges.*, 1884, 17, 629.
- (6) A. W. Hofmann, *Ber. Dsch. Chem. Ges.*, 1887, 20, 815.

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.

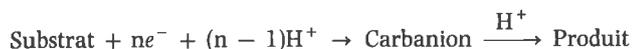
Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

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

Les bromocyclopropanes comme modèles d'étude de l'aspect stéréochimique des réductions cathodiques

André Tallec¹

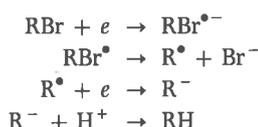
Durant la dernière décennie, les électrochimistes organiciens se sont intéressés à la stéréochimie des réactions d'électrodes (1, 2), plus particulièrement des réductions cathodiques dont l'intermédiaire essentiel est un carbanion :



L'étude sur cathode de mercure de l'électroréduction des bromocyclopropanes permet d'illustrer les aspects les plus intéressants de ce type de recherches.

Ces substrats présentent en effet de nombreux avantages :

- Ils sont réductibles, en milieu hydro-organique, selon un mécanisme ECE (3) :



Le radical intermédiaire est plus facilement réductible que le

produit de départ; sa durée de vie est alors extrêmement brève et le carbanion est rapidement formé à la cathode.

- Le carbanion cyclopropyle ne s'inverse que très lentement (4); cependant, la présence sur le carbone anionique de substituants insaturés (carbanion conjugué) augmente la vitesse d'inversion (5). Les monobromocyclopropanes constituent alors des modèles adaptés pour l'étude de la stéréosélectivité de l'électroréduction, celle-ci pouvant s'effectuer avec rétention ou inversion de la configuration initiale.

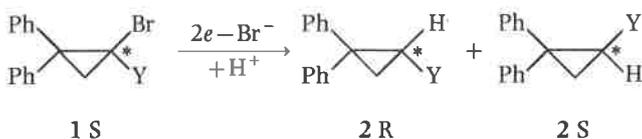
- Les *gem*-dibromocyclopropanes sont réductibles à 2 électrons, avec coupure d'une seule liaison carbone-brome. Les dibromo-1,1 cyclopropanes, disubstitués en position 2 par deux groupements différents se prêtent donc à des études de diastéréosélectivité, permettant de préciser l'influence des substituants sur la position de l'halogène préférentiellement éliminé.

- Enfin, les travaux de Walborsky ont montré que les dérivés optiquement actifs du cyclopropane étaient caractérisés par des valeurs élevées du pouvoir rotatoire spécifique (6). Cette propriété peut être mise à profit pour effectuer des essais de synthèse asymétrique par électroréduction de dibromocyclopropanes.

1. Stéréosélectivité de l'électroréduction de monobromocyclopropanes

1.1. Réduction de composés optiquement actifs

La réduction biélectronique d'un bromocyclopropane optiquement actif 1, de configuration S par exemple, donne un mélange de produit réduit 2 de configurations R (rétention de configuration) et S (inversion) :



a: Y = CH₃; b: Y = CO₂CH₃; c: Y = CO₂H.

La stéréosélectivité de la réduction est caractérisée par le taux de rétention :

$$\tau = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Les premiers travaux effectués sur ces composés, dans le DMF, l'acétonitrile (7) ou l'éthanol (8), ont montré l'importance de la nature du substituant Y :

- pour Y = CH₃, la réduction s'effectue avec rétention de configuration, le carbanion intermédiaire non conjugué ne s'inversant que très lentement; selon les conditions d'électrolyse, τ est compris entre 63 % (7) et 21 % (8);
- pour Y = CO₂CH₃, la vitesse d'inversion du carbanion est élevée et il se produit une inversion de configuration d'autant plus importante que le milieu est plus basique [τ varie de -30 à -56 % (8)];
- enfin, pour Y = CO₂H, on observe une inversion de configuration si la réduction est effectuée en milieu acide (τ varie de -26 à -35 %) mais une rétention si l'on opère en milieu basique (8).

¹Laboratoire d'électrochimie de l'Université de Rennes I, Équipe de Recherche Associée au CNRS n° 896, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.

Une étude approfondie du comportement des énantiomères **1b** et **1c** en milieu eau + éthanol (mélange 1 : 1 en volumes) a permis de préciser la nature des facteurs qui gouvernent la stéréosélectivité de la réduction, dans le cas où le carbanion intermédiaire est conjugué (9).

Les résultats auxquels conduit l'ester **1b**, à pH = 4,8, dans des électrolytes-support de différentes compositions, sont rassemblés dans le tableau 1; avant de les commenter, signalons que des résultats comparables sont obtenus, en tampon acétique, à partir de l'acide **1c** ou en tampon ammoniacal à partir de **1b** et **1c**.

Tableau 1. Stéréosélectivité de l'électroréduction, en tampon acétique, du S (+) bromo-1 carbométhoxy-1 diphenyl-2,2 cyclopropane **1b. Taux de rétention en %**

Potentiel de cathode (V ECS)	Electrolyte-support		
	AcOH 0,5 M AcONa 0,5 M	AcOH 0,5 M AcONH ₄ 0,5 M	AcOH 0,5 M AcONa 0,5 M Bu ₄ NBr 0,1 M
-1,2	- 5	+ 10	- 56
-1,3	+ 4	+ 32	- 56
-1,4	+ 14	+ 50	- 56
-1,5	+ 24	+ 70	- 58

Que constate-t-on?

- Lorsque le cation de l'électrolyte est l'ion Na⁺, la réduction à potentiel peu cathodique s'accompagne d'une faible inversion de configuration tandis que l'on observe une rétention à potentiel plus négatif.
- En présence d'ions NH₄⁺, il y a toujours rétention de configuration, celle-ci étant d'autant plus importante que l'on opère à potentiel plus cathodique.
- Enfin, les réductions en présence d'ions Bu₄N⁺ s'effectuent toujours avec inversion, la stéréosélectivité étant alors indépendante du potentiel d'électrode.

L'effet des cations tétrabutylammonium est certainement un effet de surface comme le montrent les résultats du tableau 2 : le taux d'inversion augmente d'abord avec la concentration en Bu₄N⁺; le maximum est atteint pour une concentration comprise entre 10⁻² et 10⁻¹ mol.l⁻¹, correspondant au recouvrement de la cathode de mercure par une couche monomoléculaire de cations organiques adsorbés. De plus, l'effet de l'ion Bu₄N⁺ est dû à son caractère hydrophobe; si l'on compare, toutes choses égales par ailleurs, les résultats obtenus en présence de différents cations ammonium quaternaire (tableau 3), il apparaît que le taux d'inversion maximal est observé en présence des cations très peu hydratés (Bu₄N⁺ et cations plus volumineux).

Tableau. 2. Influence de la concentration en Bu₄N⁺ sur la stéréosélectivité de la réduction de **1b**

E = -1,4 V ECS dans AcOH 0,5 M + AcONa

[Bu ₄ N ⁺]	0	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
̄ %	14	- 32	- 47	- 54	- 56

Comment interpréter ces résultats?

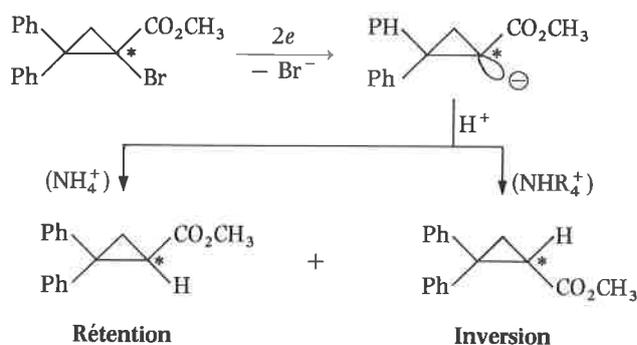
C'est le caractère plus ou moins protonant de la double couche qui impose la stéréosélectivité de la réduction.

Tableau 3. Influence de la nature du cation ammonium quaternaire sur la stéréosélectivité de l'électroréduction de **1b**

E = -1,4 V ECS dans AcOH 0,5 M + AcONa 0,5 M + R₄N⁺X⁻ 0,1 M

R ₄ N ⁺	Me ₄ N ⁺	Et ₄ N ⁺	n-Pr ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺	n-Pe ₄ N ⁺
̄ %	- 24	- 42	- 50	- 56	- 55

L'attaque du dérivé bromé par l'électrode s'effectue du côté de l'halogène; après transfert de deux électrons et élimination de l'ion bromure, il y a formation d'un carbanion possédant la même configuration que le produit de départ et dont le lobe négatif est dirigé vers la cathode :

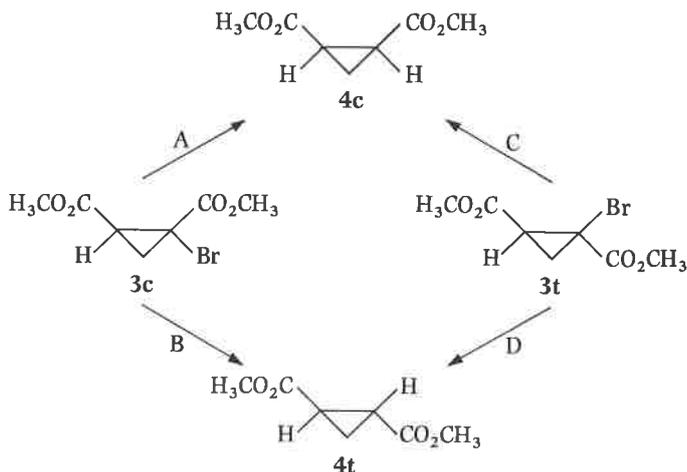


- Si l'électrolyte ne contient que des ions NH₄⁺, ceux-ci protonent rapidement le carbanion et l'on observe une rétention préférentielle de configuration. L'effet de potentiel (cf. tableau 1) semble indiquer que les cations NH₄⁺ peu adsorbés s'accumulent davantage à la cathode lorsque le potentiel est plus négatif.
- Au contraire, en présence d'ions Bu₄N⁺ adsorbés, le pouvoir protonant à l'électrode est très faible. Si la protonation intervient avant que le carbanion ne se désorbe, elle se fait du côté opposé à la cathode et le bilan est une inversion préférentielle de configuration.

Ainsi, dans le cas d'un carbanion dont la vitesse d'inversion est suffisante, il est possible de maîtriser la stéréosélectivité de la réduction en jouant simplement sur la composition de l'électrolyte. L'exemple de l'ester **1b** montre que l'on peut passer d'un taux de rétention de 70 % en présence d'ions NH₄⁺ à un taux d'inversion proche de 60 % en présence de cations Bu₄N⁺.

1.2. Réduction d'isomères géométriques

Les *cis* et *trans* bromo-1 dicarbométhoxy-1,2 cyclopropanes **3** se prêtent au même type d'étude puisqu'ils peuvent conduire par réduction aux *cis* et *trans* dicarbométhoxy-1,2 cyclopropanes **4** (10) :



Les rétentions de configurations (voies A et D) s'observent par réduction dans AcOH 0,5 M + AcONH₄ 0,5 M; la voie A conduit à 90 % d'isomère *cis* du produit réduit **4c** et la voie D à 95 % de l'isomère *trans* **4t**.

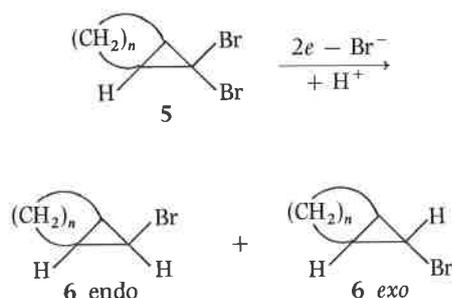
Les inversions de configurations (voies B et C) sont obtenues par réduction dans AcOH 0,5 M + AcONa 0,5 M + Bu₄NBr 0,1 M; selon la voie C, il se forme 95 % d'isomère *cis* **4c** tandis que la voie B fournit quantitativement le produit réduit *trans* **4t**.

2. Diastéréosélectivité de l'électroréduction de *gem*-dibromocyclopropanes

2.1. Réduction de composés racémiques

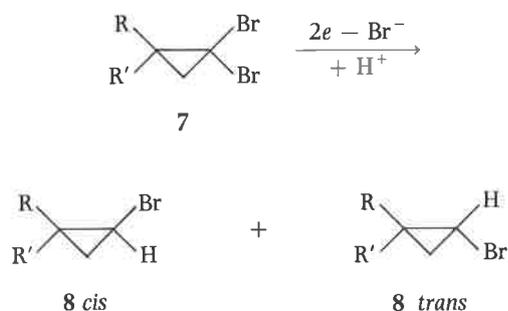
La réduction biélectronique d'un *gem*-dibromocyclopropane conduit à un mélange des deux isomères monobromés correspondant.

Dans le cas des dérivés bicycliques **5**, selon la nature du substrat ($n = 4$ ou 6) et les conditions expérimentales, la proportion de composé monobromé **6** de configuration *endo* varie entre 60 et 100 % (11), (12).



La stéréochimie de la réduction résulte alors de contraintes stériques qui imposent la présentation du substrat à la cathode : le brome qui occupe la position la moins encombrée (*trans* par rapport au second cycle) accède plus facilement à l'électrode et se trouve préférentiellement réduite et, par suite, d'en déduire quelle est la face du cycle qui s'approche le plus facilement de la cathode.

L'étude des dérivés dibromés **7** permet de préciser l'influence des substituants R et R' sur la stéréosélectivité de la réduction (13); l'analyse du mélange des deux diastéréoisomères **8** obtenu permet encore de déterminer la position de la liaison carbone-brome qui est préférentiellement réduite et, par suite, d'en déduire quelle est la face du cycle qui s'approche le plus facilement de la cathode.



	R	R'
a	Ph	H
b	Ph	CH ₃
c	CO ₂ H	CH ₃
d	CO ₂ Et	CH ₃
e	CO ₂ H	Ph
f	CO ₂ Et	Ph

Tableau 4. Réduction des dibromocyclopropanes **7** dans un mélange tampon acétique aqueux + éthanol (1-1); E_T = -1,4 VECS. Pourcentage obtenu en isomère *cis* du dérivé monobromé **8**

Substrat	Electrolyte-support		
	AcOH 0,5 M AcONa 0,5 M	AcOH 0,5 M AcONH ₄ 0,5 M	AcOH 0,5 M AcONa 0,5 M Bu ₄ NBr 0,1 M
7a	73	64	70
7b	82	52	61
7c	70	73	84
7d	72	67	82
7e	80	67	92
7f	64	58	62

Quelques résultats, obtenus en tampon acétique, sont rassemblés dans le tableau 4 et appellent les commentaires suivants :

- l'isomère *cis* du produit de réduction est toujours prépondérant, quelle que soit la composition de l'électrolyte-support et, par conséquent, le pouvoir protonant à l'électrode. Contrairement à ce qui se produit dans le cas des dérivés monobromés du paragraphe précédent, dans le cas présent le carbanion bromé intermédiaire n'est pas conjugué; il ne s'inverse pratiquement pas à l'électrode avant de fixer un proton;
- c'est alors la présentation du substrat à l'électrode qui détermine la stéréochimie: le brome éliminé se trouve au contact immédiat du mercure au moment du transfert électronique. L'halogène préférentiellement éliminé se trouve en position *cis* du substituant qui s'approche le plus facilement de la cathode (groupement R' des formules ci-dessus).

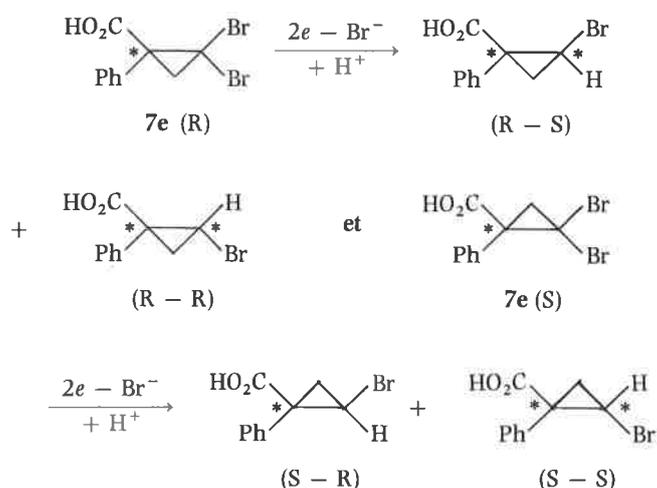
L'interprétation suivante peut alors être proposée :

- dans le cas des composés **7a** et **7b** le groupement phényle ne s'approche que difficilement de la cathode, vraisemblablement pour des raisons stériques;
- pour les autres composés étudiés, c'est la liaison C - Br, *trans* par rapport au groupement carboxylique, qui est préférentiellement réduite. Il est probable que les groupements CO₂R sont repoussés par la cathode pour des raisons électrostatiques. Des stéréosélectivités intéressantes (≥ 80 %) peuvent alors être obtenues; signalons d'ailleurs qu'en tampon ammoniacal, en présence de cations Bu₄N⁺, la réduction de l'ester **7d** est pratiquement stéréosélective : formation de 99 % d'isomère *cis* de dérivé monobromé **8d**.

2.2. Induction asymétrique par réduction d'un substrat optiquement actif

La possibilité d'obtention d'une bonne stéréosélectivité par réduction d'un acide dibromo-2,2 cyclopropane carboxylique permet d'envisager une voie d'accès simple à des monobromocyclopropanes optiquement actifs.

Une étude a été réalisée sur les énantiomères de l'acide phényl-1 dibromo-2,2 cyclopropane carboxylique **7e**, séparés par cristallisation des sels d'éphédrine de l'acide racémique (14) :



Les isomères *cis* du produit de réduction **8e**, de configuration R - S ou S - R, sont toujours majoritaires.

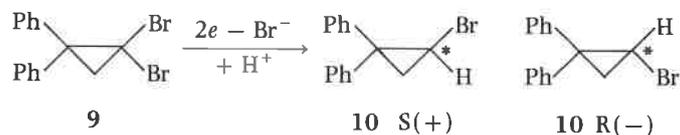
Les résultats obtenus dans différentes conditions d'électrolyse sur l'énantiomère dextrogyre de l'acide **7e** sont rassemblés dans le tableau 5 :

- τ représente le pourcentage en isomère *cis*, déterminé par chromatographie;
- le taux d'induction asymétrique ρ est calculé par :

$$\rho \% = 100 \frac{[\text{cis}] - [\text{trans}]}{[\text{cis}] + [\text{trans}]} = 2\tau - 100$$

3. Synthèse asymétrique par électroréduction du dibromo-1,1 diphényl-2,2 cyclopropane

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour réaliser des synthèses asymétriques par voie électrochimique. Leur étude comparative devant faire prochainement l'objet d'une « Mise au point » dans le *Bulletin de la Société Chimique*, nous nous contenterons ici de résumer les résultats obtenus par réduction du dibromo-1,1 diphényl-2,2 cyclopropane **9**, sur une électrode chirale.



3.1. Réduction sur une cathode de mercure, rendue chirale par adsorption d'un alcaloïde (15)

Un certain nombre d'alcaloïdes sont fortement adsorbés sur des métaux comme le mercure. Une interface chirale électrode-solution peut alors être réalisée en utilisant une cathode de mercure, au contact d'une solution d'électrolyte-support contenant une faible quantité d'alcaloïde adsorbable.

Les résultats obtenus dans ces conditions, par électrolyse du *gem*-dibromocyclopropane **9** sont indiqués dans le tableau 6; le rendement optique ρ_R est défini par :

$$\rho_R = \frac{[\text{R}] - [\text{S}]}{[\text{R}] + [\text{S}]} \times 100$$

Tableau 5. Réduction de l'énantiomère dextrogyre de l'acide **7e** ($E_T = -1,5$ V ECS)

Electrolyte-support	τ %	ρ %	$[\alpha]_D^{24}$
AcOH 0,5 M + AcONa 0,5 M	72	44	124
AcOH 0,5 M + AcONH ₄ 0,5 M	69	38	119
AcOH 0,5 M + AcONa 0,5 M + Bu ₄ NBr 0,1 M	86	72	151
NH ₃ 0,5 M + NH ₄ Cl 0,5 M	55	10	84
NH ₃ 0,5 M + NH ₄ Cl 0,5 M + Bu ₄ NBr 0,1 M	92	84	171

— $[\alpha]_D^{24}$ représente le pouvoir rotatoire spécifique du mélange obtenu; on a :

$$[\alpha] = \frac{\tau}{100} ([\alpha_c] - [\alpha_t]) + [\alpha_i]$$

$[\alpha_c]$ désigne le pouvoir rotatoire du stéréoisomère **8e cis** obtenu et $[\alpha_t]$ celui de l'épimère *trans* qui l'accompagne.

L'exploitation de ces résultats (représentation linéaire de $[\alpha]$ en fonction de τ) montre que l'acide dibromé dextrogyre **7e** conduit à un isomère monobromé *cis* dextrogyre ($[\alpha]_D^{24} = +187^\circ$) et à un épimère lévogyre ($[\alpha]_D^{24} = -39^\circ$). Le rendement optique peut atteindre 84 %.

Tableau 6. Rendement optique ρ_R obtenu par réduction du dibromo-1,1 diphényl-2,2 cyclopropane

Conditions d'électrolyse : tampon acétique aqueux + éthanol (1/3); concentration en substrat : 3,4.mol.l⁻¹; concentration en alcaloïde : 10⁻⁴ mol.l⁻¹

Potentiel de cathode (V ECS)	Alcaloïde inducteur				
	Strychnine	Brucine	Méthylstrychninium	Émétine	Yohimbine
-1,3	17	25	— 2	40	— 8
-1,4	28	28		40	
-1,5	31	32		40	

Strychnine, brucine, émétine conduisent au dérivé monobromé **10** lévogyre (configuration R), le rendement optique pouvant atteindre 40 %.

La yohimbine et le cation méthylstrychninium conduisent au dérivé **10** dextrogyre ($\rho_R < 0$); on notera le faible rendement optique obtenu en présence du cation, comparativement au résultat observé en présence de strychnine.

3.2. Électrode rendue chirale par recouvrement à l'aide d'un film de polymère optiquement actif (16)

Récemment, des chercheurs japonais ont préparé une cathode

chirale en recouvrant du graphite par un film de poly-L-valine. La réduction sur cette électrode du dérivé dibromé **9** conduit à la formation préférentielle de R(-) bromo-1 diphényl-2,2 cyclopropane **10** avec un rendement optique pouvant atteindre 17 %.

Conclusion

Ce rapide tour d'horizon montre que l'électrochimie peut constituer un outil de synthèse intéressant dans le domaine stéréochimique.

Des études analogues à celles évoquées ci-dessus dans le cas des bromocyclopropanes ont été réalisées sur de nombreux autres substrats, en particulier des oléfines, des cétones ou des oximes cycliques ou acycliques (2).

Bibliographie

- (1) A. J. Fry, « Synthetic Organic Chemistry », Harper and Row Publishers, p. 243 (1972) et *Fortschr. Chem. Forsch.*, 1972, **34**, 001.
- (2) J. T. Anderson et J. H. Stocker, « Organic Electrochemistry », Ed. M. Baizer, Marcel Dekker, New-York, 2^e édition, p. 905, 1983.
- (3) J. Casanova et L. Ebersson, « The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond », Ed. S. Patai, John Wiley and Son, London, Vol. 2, p. 979, 1973.
- (4) H. M. Walborsky, F. J. Impastato et A. E. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3283.
- (5) H. M. Walborsky et F. M. Hornyak, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1956), **78**, 872.
- (6) H. M. Walborsky et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, (1955), **77**, 6026 et (1961), **83**, 2517.
- (7) J. L. Webb, C. K. Mann et H. M. Walborsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1970), **92**, 2042.
- (8) R. Annino, R. E. Erickson, J. Michalovic et B. McKay, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1966), **88**, 4424.
- (9) R. Hazard, S. Jaouannet, E. Raoult et A. Tallec, *Nouv. J. Chim.*, (1982), **6**, 325.
- (10) S. Jaouannet, travaux en cours.
- (11) R. E. Erickson, R. Annino, M. D. Scanlon et G. Zon, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1969), **91**, 1767.
- (12) A. J. Fry et R. H. Moore, *J. Org. Chem.*, (1968), **33**, 1283.
- (13) R. Hazard, S. Jaouannet et A. Tallec, *Electrochim. Acta*, (1983), **28**, 1095.
- (14) R. Hazard, S. Jaouannet et A. Tallec, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1983), II-263.
- (15) R. Hazard, S. Jaouannet et A. Tallec, *Tetrahedron*, (1982), **38**, 93.
- (16) S. Abe, T. Fuchigami et T. Nonaka, *Chem. Letters*, (1983), 1033.

R. Nussbaum
M. Bohy

AMIDONS ET SUCRES

Bien que la chimie ne soit qu'un débouché marginal pour ce vaste domaine qui est un fournisseur essentiel des industries agro-alimentaires, nous avons repris, ici, l'essentiel d'un chapitre de l'étude de M. Nussbaum que nous avons précédemment publiée. Certaines frontières entre l'alimentation, les biotechnologies et la chimie où les hydrates de carbone sont concernés pourront en effet voir leur importance s'accroître fortement, qu'il s'agisse des édulcorants de synthèse ou « biotechnologiques » (et dans ce cas les protéines pénétreraient un domaine jusqu'ici l'apanage exclusif des « sucres ») ou qu'il s'agisse de fournir le substrat des voies fermentaires nouvelles ou à développer encore.*

L'amidon, matière première industrielle

Les biomasses amyliées

Elles se présentent sous la forme de tubercules, de racines ou de graines :

- manioc (racine tubéreuse contenant 25 % d'amidon et 5 % de sucres) taro, yams, patates douces sont utilisés en climat tropical (Brésil, Nigéria, Indonésie...);
- la pomme de terre (10 à 25 % d'amidon, selon les variétés) est employée aux Pays-Bas, en R.F.A et dans les pays de l'Est;
- les graines de céréales, avec 50 à 80 % d'amidon, selon les variétés et le climat, sont les meilleures sources. Les plus utilisées sont dans l'ordre celles du maïs (aux États-Unis et en Europe), du blé (en Belgique), de l'orge (idem), de l'avoine, du sorgho (en Afrique) et du riz (en Chine et au Japon).

Les 10 millions de tonnes d'amidon industriel produites annuellement dans le monde sont à comparer aux productions mondiales de ces principaux produits agricoles (en millions de tonnes 1982) : blé : 462; maïs : 438; riz : 414; seigle : 324; orge : 163, pomme de terre : 265.

L'amidonnerie-glucoserie : un grain de maïs = 300 produits

L'extraction de l'amidon d'une biomasse amyliée, en l'occurrence le maïs-grain, ouvre sur une filière industrielle très diversifiée tant par les technologies mises en œuvre que par le nombre de produits et de débouchés. Rien dans le grain de maïs, matière première noble et chère, n'est perdu !

Elle comprend 4 stades de transformation d'une technicité croissante en relation avec la valeur ajoutée des produits chimiques obtenus :

- le premier relevant de l'amidonnerie proprement dite où s'effectue un trempage des grains de maïs pour aboutir après diverses opérations physiques (broyage, tamisage, centrifugation-purification) au « lait d'amidon », avec plusieurs co-produits : l'eau de trempage (solubles ou corn steep liquor) et les protéines (gluten

feed-meal), destinées à l'alimentation des ruminants, les tourteaux (pour les volailles) et l'huile de maïs (pour la table);

- le second stade valorise le lait d'amidon et comprend deux grandes catégories de productions : les amidons modifiés et les sirops de glucose, par hydrolyse de l'amidon qui relèvent de la glucoserie;

- les 3^e et 4^e stades de transformation partent de l'hydrolysé d'amidon (sirop de glucose) pour aboutir selon des voies chimiques ou micro-biologiques à des produits à haute valeur ajoutée.

Les amidons modifiés

Le lait d'amidon est certes utilisé tel que par les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques ou comme additif de couchage de papiers ainsi que dans les textiles, mais il peut également subir quantités de « modifications » physiques, chimiques ou enzymatiques (hormis l'hydrolyse qui détruit la structure de l'amidon).

Modifications chimiques

Nous verrons plus loin que les plus importantes passent d'abord par la transformation de l'amidon en sucre.

Quelques réactions ont été proposées ces dernières années mais n'ont pas encore acquis une grande importance industrielle. Parmi celles-ci, on peut citer :

- l'éthérisation qui donne des méthyl-glucosides, polyéthers utilisables pour les mousses polyuréthane;
- le greffage de monomères acryliques à partir de l'acrylonitrile et par hydrolyse du polymère greffé, on obtient le « super-slurper » : hydrocolloïde capable d'absorber des quantités considérables d'eau tout en gardant une consistance élevée;
- l'action de la soude et du sulfure de carbone qui conduit au xanthate d'amidon.

Ce polymère anionique échange par complexation des ions sodium pour des cations de métaux lourds (cuivre, chrome, nickel) présents dans les effluents de l'industrie du traitement de surface. Simplement mis en suspension dans les eaux chargées (avant floculation et filtration sur sable) ou bien appliqué sur un filtre

* « La chimie et les biotechnologies », *L'actualité chimique* 1984 : 3 (mars), 9; 4 (avril), 7; 5 (mai), 27.

spécial, il serait très performant, ramenant la concentration en l'un quelconque de ces polluants métalliques en-dessous de 0,1 mg/l. Le xanthate d'amidon (vendu entre 20 et 60 F/kg) serait, par ailleurs, à l'étude comme agent de récupération du vanadium et comme floculant sélectif dans la minéralurgie du plomb-zinc et du cuivre.

Modifications enzymatiques

Mis au point et commercialisé par Hayashibara Biochemicals, Japon, le « pullulane » est un polymère de maltotriose avec des résidus glucose reliés en α -1-4, résultat d'une bioconversion de l'amidon par des enzymes d'une levure, *Pullularia pullulans*.

Ce polysaccharide biodégradable, non polluant, non toxique a de nombreuses applications potentielles :

- agent floculant;
- fils textiles, gaze;
- agent de texture pour aliments à basses calories;
- adhésifs;
- produits alimentaires, pellicules d'emballage;
- pharmacie et cosmétique.

Les cyclodextrines (C.D.) sont produites par l'action d'une amylase bactérienne (de *Bacillus macerans*) sur l'amidon.

Ces malto-oligosaccharides non réducteurs sont composés de 6 à 12 unités glucose reliés en α -1-4 et disposés en forme de couronne. Les composés à 6, 7 ou 8 unités de glucose (respectivement dénommés α -, β - ou γ -CD) sont produits à l'échelle industrielle depuis 1978.

Si leur découverte remonte à 1891, ces molécules toriques dont la cavité centrale (5 à 10 Å de diamètre, 7-8 Å d'épaisseur) peut capturer et maintenir prisonnières des substances organiques de petit poids moléculaire, ne soulevaient pas grand enthousiasme avant 1960.

Plusieurs tentatives de production industrielle (notamment par Corn Products aux États-Unis) échouèrent car les enzymes de *B. macerans* manquaient de stabilité et le rendement en C.D. était faible.

Le procédé actuel a résulté de la mise au point d'une amylase alcaline (stable jusqu'à 70 °C et permettant d'atteindre des rendements en C.D. de 70-80 %) de *B. macerans* N. 38-2 par K. Horikoshi, chef du Département de microbiologie appliquée à l'Institut japonais de recherche physique et chimique, et du développement conjoint d'une technologie, par Japan Maize Products, qui dispense de l'extraction aux solvants organiques. Une poudre de β -CD cristalline est obtenue simplement par concentration. La liqueur mère restante contient encore 20 % de CD, aussi est-elle raffinée et commercialisée comme C.D. contenant du sirop de maïs. Les α - et γ -C.D. peuvent être séparées par chromatographie sur colonne échangeuse d'ions.

Actuellement les cyclodextrines sont employées pour l'encapsulation de substances volatiles ou instables dans les secteurs suivants :

- en alimentation (de l'alcool est partiellement encapsulé par C.D. à des fins antiseptiques);
- en agrochimie pour stabiliser les pyréthroides, insecticides sélectifs, inoffensifs pour l'homme et les animaux, qui se décomposent à la lumière;
- en pharmacie : stabilisation de la nitroglycérine, utilisée dans le traitement de l'angine de poitrine.

L'hydrolyse de l'amidon

Elle conduit à des sucres et c'est une voie fondamentale de leur obtention comme nous le verrons au chapitre suivant.

Faut-il rappeler que cette réaction chimique-clé est maîtrisée depuis fort longtemps puisqu'elle intervient dans la fabrication de boissons fermentées (bières, whisky, etc.). Le substrat de cette fermentation alcoolique, un moût sucré (le malt quand il s'agit d'orge) n'est

autre qu'un hydrolysât d'amidon, obtenu au terme de deux opérations :

a) le maltage, transformant l'orge en orge germé (malt), qui développe dans le grain l'équipement enzymatique naturel (cytase, amylases, protéases) qui facilitera la saccharification (bris de membranes, friabilisation du grain);

b) le brassage est une cuisson douce prolongée au terme de laquelle les amylases du malt auront achevé d'hydrolyser la totalité de l'amidon en maltose, sucre réducteur sur lequel se développera la levure *Saccharomyces cerevisiae*.

Plus récente, la mise en œuvre industrielle de cette réaction par la glucoserie a pour but l'obtention de sirops de glucose. Ceux-ci sont classés en 4 catégories selon leur degré d'hydrolyse lequel est évalué par leur contenu en « dextrose équivalent » ou « DE », c'est-à-dire par la mesure des sucres réducteurs totaux calculée en dextrose (glucose) et exprimée en pourcentage de la matière sèche totale.

Ainsi, les sirops à faible DE (catégories I et II) contiennent encore beaucoup de dextrine et peu de sucres. Inversement les sirops à fort DE contiennent le plus de maltose et de glucose.

Le glucose pur correspond à un DE de 100.

Le procédé d'hydrolyse de l'amidon à l'acide dilué serait progressivement abandonné au profit des procédés :

- acide-enzyme : le lait d'amidon est partiellement hydrolysé par l'acide jusqu'à un DE voulu; la conversion est achevée par les enzymes pour obtenir un sirop contenant 90 % de maltose;

- multienzymatiques : impliquant une amylase thermostable purifiée soluble et une amyloglucosidase; ils permettent d'atteindre des sirops de glucose à DE très élevé (94-96).

Sucres et sucrochimie

Les hydrolysats d'amidon sont à resituer parmi une plus grande famille de substances, naturelles pour la plupart, les édulcorants, essentiellement utilisées comme telles (alimentation, diététique) mais aussi comme matières premières à une multitude de filières chimiques ou biologiques qui s'ouvrent sur un marché très large.

Les molécules sucrantes

Le sucre, par son contenu énergétique élevé et son goût caractéristique, est un constituant important de l'alimentation humaine, en particulier dans les pays développés. Sa consommation mondiale annuelle avoisine les 100 millions de tonnes, avec une proportion croissante dans les industries alimentaires (60 % aux États-Unis).

Des pénuries historiques (blocus continental sous Napoléon; guerres mondiales...), des contraintes de coût (marché du sucre en dents de scie), des problèmes d'intolérance physiologique (cas des diabétiques vis-à-vis du glucose) ou encore des préoccupations de rééquilibrage métabolique... (régimes amaigrissants) ont suscité l'adoption de nouvelles « molécules sucrantes », les unes naturelles, d'autres obtenues par synthèse chimique.

Le tableau 1 en dresse la liste, avec leurs pouvoir sucrant et coût respectifs.

Edulcorants naturels

a) Le saccharose

Disaccharide, il provient de deux sources principales, à l'échelle mondiale, la canne à sucre et la betterave sucrière. Il est devenu le standard sur la base duquel les autres édulcorants sont mesurés. Dans des conditions acides ou en présence d'invertase, le

Tableau 1. Classement des sucres par nature chimique : pouvoir sucrant relatif (PSR) et coût relatif (en 1980) par unité de pouvoir sucrant relatif.

	P.S.R.	Coût relatif
Disaccharides		
Saccharose	1	300
Lactose	0,4	350
Maltose	0,5	350
Monosaccharides		
D-glucose	0,7	300
D-fructose	1,2	1 000
Sucre inverti	1 —	300
Isoglucose	1 +	280
D-xylose	0,7	—
Alcools polyhydriques		
Sorbitol	0,5	1 200
Isomaltitol	0,45	—
Xylitol	1	4 200
Protéine : thaumatine	5 000	?
Synthétiques		
● en voie d'interdiction		
Saccharine	300	10
Cyclamate	30-120	- 70
● prochaine commercialisation		
Aspartame (Searle)	180	420
T.G.S. (trifluorogalactosaccharose) (Tate and Lyle)	600	—
Aceto-sulfame K (Hoechst)	130	—
D-6 chlorotryptophane		

saccharose est hydrolysé en un mélange équimolaire de glucose et de fructose appelé « sucre inverti », très utilisé dans l'industrie alimentaire,

b) le lactose

C'est un disaccharide composé de galactose et de glucose. En Grande-Bretagne, il est extrait du lactosérum et employé comme additif alimentaire à moins de 5 %. Une partie de la population mondiale manifeste une intolérance au lactose (activité lactase trop faible).

L'hydrolyse enzymatique du lactose (sur lactases immobilisées, procédé industriel chez Corning aux U.S.A. et en Europe avec Milk Marketing Board), conduisant au galactose, sert à la préparation de laits maternisés;

c) le maltose et les hydrolysats d'amidon (glucose selon DE équivalent)

Ils sont très utilisés dans l'industrie et en pharmacie, le glucose étant une source d'énergie directe pour le corps humain;

d) le fructose

Cet ose en C5, est présent dans les fleurs et les fruits, dans le sirop d'érable et de miel.

A ce titre, on l'obtient en sous-produit de cidrerie, vinification. Une méthode de fabrication traditionnelle consiste dans l'hydrolyse de l'inuline du topinambour.

Son extraction a récemment été pratiquée sur résines échangeuses d'ions à partir du sucre inverti (cf. saccharose) et de l'isoglucose. Il est utilisé dans les aliments diététiques pour sa moindre valeur calorifique par unité de pouvoir sucrant comparée à celle du saccharose;

e) Les alcools sucrés ou polyhydriques

Ce sont des agents sucrants naturels présents en très faibles

quantités (quelques parties par milliers) dans les fruits et légumes. Deux d'entre eux sont actuellement produits par hydrogénation catalytique de sucres :

- le sorbitol (ex-glucose) représente une capacité mondiale estimée à 500 000 t/an. Outre son application diétético-pharmaceutique (édulcorant) il trouve des applications dans la chimie :
 - synthèse de l'acide ascorbique ou vitamine C (50 000 t/an);
 - mousses de polyuréthane (avec isocyanates),
 - résines alkydes (avec anhydride phtalique);
 - autres dérivés,
- le xylitol (ex-xylose) n'est produit qu'en Finlande par Finnish Sugar Co. et Hoffman La Roche.

Il est autorisé depuis peu par la Food and Drug Administration pour des usages spéciaux, à condition que la ration administrée ne soit pas plus grande que celle nécessaire pour produire l'effet désiré.

L'emploi de xylitol comme agent sucrant a fait l'objet de nombreuses recherches et controverses :

- découverte récente d'un possible effet cancérigène secondaire;
- effet physiologique (laxatif);
- effet diurétique (en cas de prise importante);
- contrairement aux glucose et sucrose, le xylitol ne facilite pas la croissance de bactéries dans la bouche, responsables de la carie dentaire.

D'où l'idée de remplacer partiellement ou totalement le sucrose ou glucose de certains aliments particulièrement sucrés (chewing gum, caramels, bonbons, confitures)... par le xylitol.

Le marché potentiel de xylitol pour chewing gum (la plupart contiennent plus de 50 % de sucrose !) est évalué dans le tableau 2 (en 1985).

Tableau 2.

	10 ³ t/an
● Chewing-gum et bubble-gum	
Simplement sans sucre	14
Non cariogène	38
Anti-cariogène	170
● Nourriture pour chien	
Non cariogène	} 10
Anti-cariogène	
Produits alimentaires	} 10

C'est un marché considérable, comparé à celui des produits diététiques et des solutions intraveineuses où le xylitol pourrait pénétrer à concurrence de 2 000 t/an.

Autres édulcorants naturels

D'autres produits naturels plus exotiques présentent également un pouvoir sucrant :

- le stéviolose extrait des feuilles de *Steviarebandiana*, produit industriellement au Japon;
- la monelline : environ 2 000 fois plus sucrante que le saccharose, en développement au Monell Institute of Philadelphia (E.U.);
- la thaumatine; extraite d'une plante tropicale d'Afrique de l'Ouest *Thaumatococcus danielli* (protéine naturelle de 207 acides aminés, PM = 22 000, 5 000 fois plus sucrante que le saccharose) déjà commercialisé au Japon. Développée à l'échelle industrielle par Tate and Lyle et Unilever sous le nom de Talin, elle sera commercialisée sous peu en Grande-Bretagne;
- une glycoprotéine extraite d'une baie d'Afrique de l'Ouest qui

donne un goût sucré aux aliments aigres en présence d'acides;
 ● la **racine liquorice** est un des plus anciens édulcorants naturels utilisés par l'homme. Des co-produits de cette racine sont utilisés comme assaisonnements en très petites quantités;
 ● L'**acide gymnénique** des flavane-glycosides et chalcones ont tous été évalués par la Food and Drug Administration pour l'alimentation humaine.

Cependant ces produits sont seulement utilisés comme additifs en très faibles quantités dans l'industrie alimentaire et ne peuvent pas être considérés comme des substituants valables pour la consommation à grande échelle de sucre.

Edulcorants synthétiques

La demande en édulcorants non nutritifs a dirigé la recherche dans ce domaine et divers candidats sont susceptibles d'entrer sur le

marché et d'y gagner quelques points.

La **saccharine**, isolée dès 1879, a été utilisée comme substituant bon marché du sucre, dans des périodes de pénurie et pour les aliments de régime sans sucre. Avec une saveur amère et un arrière goût métallique, son acceptabilité est réduite.

Une solution plus acceptable est apportée par les **cyclamates**, qui ont un arrière goût agréable et un pouvoir sucrant de 30 à 80 fois celui du saccharose.

L'**aspartame**, produit de condensation de deux amino-acides, L-phénylalanine et L-acide aspartique, (accords G.D. Searle — Ajinomoto) semble le plus sérieux candidat pour conquérir les 5 % du marché mondial des sucres laissés aux édulcorants à basse calorie, lorsque les deux produits précédents auront été abandonnés par interdiction d'emploi.

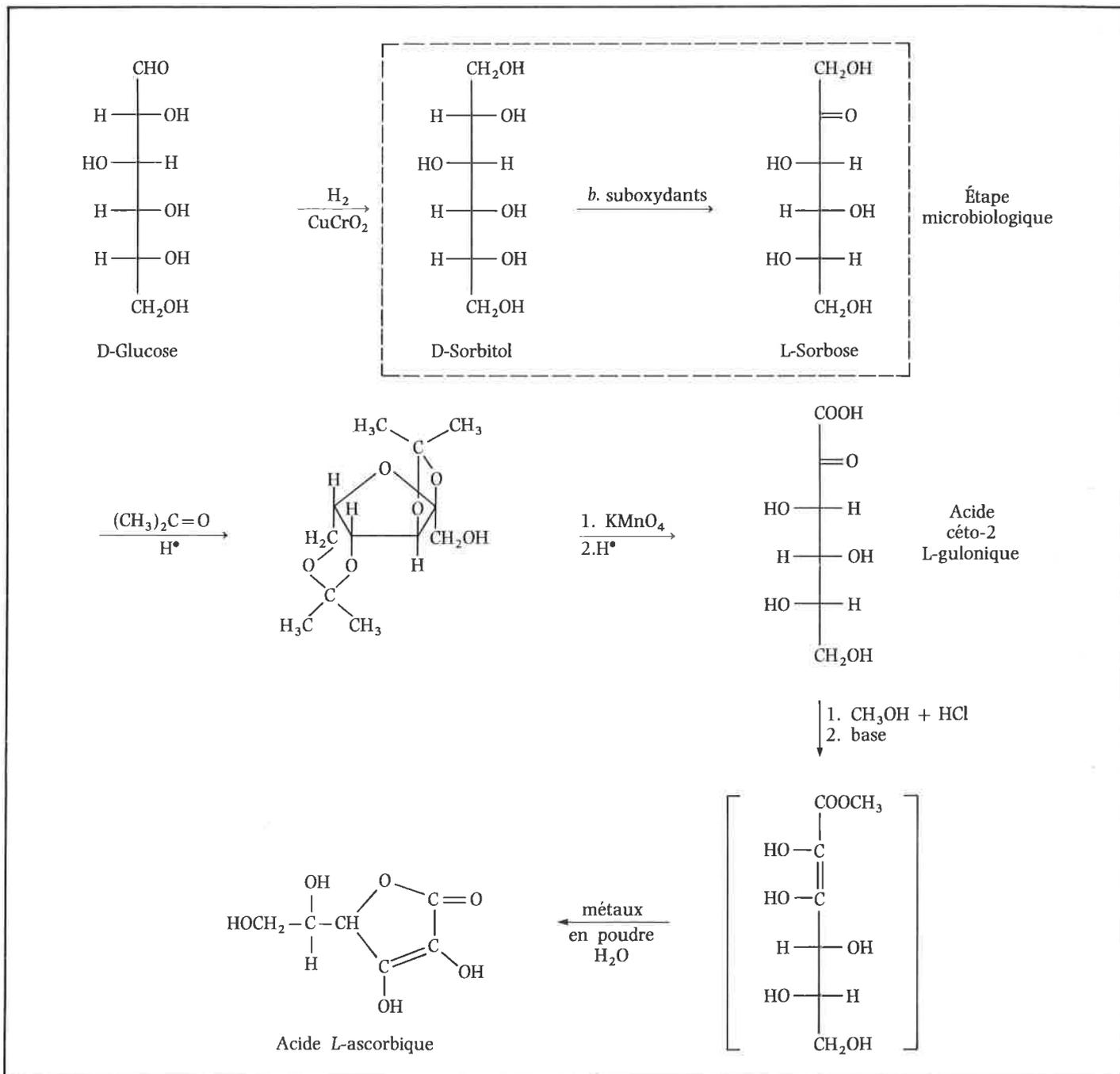


Figure 1. Synthèse de Reichstein de l'acide ascorbique

Sucrochimie

Fonctionnalisation de sucres

a) Réduction

L'hydrogénation catalytique du glucose mène au sorbitol. Elle est le point de départ de la synthèse en 6 étapes (dont une microbiologique) de l'acide L-ascorbique (figure 1).

b) Amination

Glucose $\xrightarrow[\text{NiRaney}]{\text{NH}_3, \text{H}_2}$ glucamine, substrat de l'éthanolamine.

Par méthylation de l'amine est obtenue la N-méthylglucamine, avec plusieurs applications potentielles :

- traitement de surfaces au cadmium;
- + formaldéhyde, phénol et acide fluosilicique → antimite;
- + acide chloroéthanesulfonique et méthylamine → substance pour colorants diazoïques;
- détergent par condensation sur le chlorure de cétyle.

c) la cyanuration du glucose donne de l'acide glucoheptonique, (5 000 t/an dans le monde).

d) son étherification donne des glucopyranosides.

e) son estérification, conduit à un glucose pentoacétate.

f) l'isomérisation du glucose en fructose, par voie enzymatique, est parmi toutes ces réactions celle qui a pris la plus grande importance industrielle (4 millions de t/an). (Voir ci-après).

g) son épimérisation donne le mannose.

h) Les oxydations de α -D-glucose sont nombreuses, avec souvent en compétition des procédés chimiques et biotechnologiques. Voici quelques produits de cette voie encore exploratoire :

● l'acide α -D-gluconique (40 000 t/an) obtenu par voie fermentaire (en aérobiose) ou électrochimique est utilisé comme acidifiant en industrie alimentaire. On l'a envisagé comme détergent biodégradable.

Par chauffage sous pression réduite, il est déshydraté pour donner la *glucono- Δ -lactone* (3 000 t/an au Japon) qui prend une importance croissante comme acidulant à action lente.

Par dégradation de RUFF, il conduit au D-arabinose puis au D-ribose;

● l'acide 2-cétogluconique, obtenu par fermentation qui mène, par méthylation à l'acide *érythorbique*, intermédiaire dans la synthèse de l'ascorbate de sodium (3 à 5 000 t/an) et par fermentation toujours à l'acide *L-tartrique*;

● l'acide D-arabonique (par oxydation catalytique basique) qui s'épimérise en *acide D-ribonique* et conduit au D-ribose, point de départ dans la synthèse de la riboflavine ou vitamine B₁₂.

i) la chimie du saccharose est très peu développée, mise à part son hydrolyse (acide ou enzymatique, par invertases immobilisées sur rafles de maïs, selon une technologie étudiée à l'I.N.S.A. de Toulouse).

Les acides oxalique et tartrique sont les produits d'oxydation du saccharose.

Sa dégradation conduit à l'acide lactique, et surtout à l'hydroxyméthylfurfural.

Auraient également été obtenus :

- des éthers;
- des esters (dont l'octoacétate de saccharose, comme dénaturant de l'alcool) qui présentent un caractère hydrophile permettant leur emploi comme agent tensio-actif.

Les recherches dans ces domaines, très actives aux U.S.A. dans les années 60, n'ont cependant guère débouché industriellement, le saccharose restant une matière première chère car bien valorisée dans l'alimentation humaine traditionnelle.

Dégradation chimique des sucres simples

Le glucose et le fructose (de même que le saccharose et le lactose) « caramélisent » à la chaleur. L'usage alimentaire de cette propriété est bien connu.

En présence d'acides, une dégradation thermique plus poussée conduit aux produits suivants (schéma 1) :

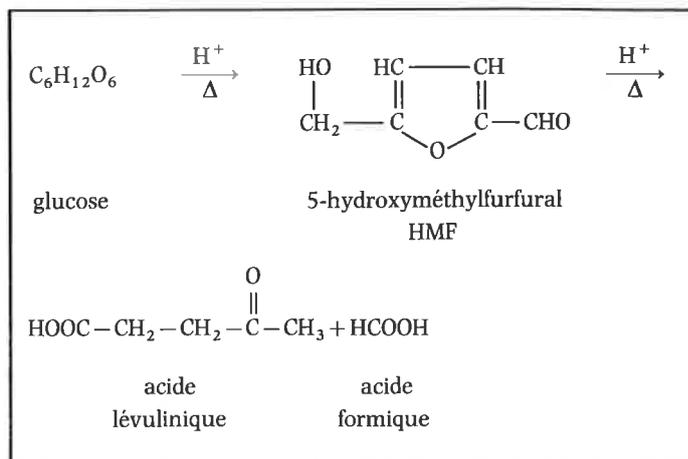


Schéma 1.

Dans les mêmes conditions, les pentoses ou sucres en C₅ conduisent au furfural.

L'acide lévulinique est très stable et peut être obtenu à des rendements élevés avec une récupération facile. Crown-Zellerbach Corporation a produit 2 500 t/an de cet acide à partir de déchets industriels de bois pendant quelques années mais le manque de marchés pour le produit a interrompu cette production.

De même certains voient dans l'hydroxyméthylfurfural l'une des molécules issue de la biomasse les plus prometteuses. C'est faire abstraction de son extrême instabilité et des difficultés à l'obtenir pur avec des rendements corrects.

Le furfural est un aldéhyde d'un composé hétérocyclique, le furane. C'est une huile qui brunit à l'air, d'odeur forte caractéristique, moyennement toxique.

L'évolution de la consommation mondiale de furfural est résumée dans le tableau 3.

Son prix actuel se situe aux alentours de 7 F/kg.

La répartition entre ses débouchés en Europe (60 000 t/an) est la suivante :

- alcool furfurylique : 60 % (prix 1980 : 1,32 \$/kg)
- usage solvant : 20 %
- herbicide : 6 %.

En France, Agrifurane produit environ 9 000 t/an de furfural à partir de rafles de maïs (près d'Agen), dont 5 000 t sont intégrées

Tableau 3.

	1965	1973	1978	1980
Capacité	100	141	204*	215
Production	91	136	159	200
Consommation	91	136	136	200
Prix U.S. ϕ kg.	27,6	41,3	114	121

* y compris 22 700 t évaluées en Europe de l'Est.

pour la fabrication d'alcool furfurylique. Rhône-Poulenc produit 12 000 t d'alcool furfurylique en important le furfural.

L'isoglucose

Dans la récente histoire des biotechnologies de seconde génération, l'isoglucose fait figure d'événement majeur à plusieurs titres (figure 2) :

- Première réalisation à grande échelle d'une technologie mettant en œuvre des enzymes immobilisées,
- Produit nouveau, substitut du sucre, en particulier de sa forme industrielle liquide, le « sucre inversi », l'isoglucose a placé en situation conflictuelle deux industries agro-alimentaires jusque-là non concurrentes : la sucrerie et l'amidonnerie-glucoserie;
- Il préfigure les problèmes socio-économiques et politiques que créeront nécessairement procédés et produits nouveaux, basés sur les progrès de la biotechnologie, lorsqu'ils menaceront des productions, des marchés ou des politiques bien établies.

Après un bref historique de cette innovation biotechnologique seront abordés : la production; le marché (applications, considérations économiques); la politique européenne en matière d'isoglucose; une stratégie alternative pour l'industrie sucrière.

Historique d'une innovation

1818 : Découverte avec les premiers hydrolysats d'amidon de l'isomérisation possible du glucose en fructose par des catalyseurs basiques.

1953 : Étude du mécanisme de la xylose-isomérase.

1955 : Mise en évidence de l'action de la xylose-isomérase en glucose isomérase.

1960 : Premier brevet CPC (USA), avec enzymes libres suscitant les travaux de Sato et Tsumura au Japon sur des cellules de *Streptomyces* en batch ou même fixées dans des colonnes en continu.

Optimisation de la technologie enzymatique chez CPC.

1967 : Première production industrielle aux États-Unis :

sirops à 30 % de fructose,

sirops à 42 % de fructose.

1972 : Première apparition à grande échelle d'une technologie à enzymes immobilisées : l'isomérisation du glucose.

1976 : Apparition des sirops de glucose à haute teneur en fructose (HFCS) de seconde génération, avec 55 à 90 % de fructose.

Production d'isoglucose

Les préparations commerciales de glucose isomérase immobilisée (Sweetzyme de Novo, par exemple, obtenue par fermentation bactérienne et fixation des enzymes, après lyse des cellules, sur une matrice par traitement thermique ou chimique) existent sous deux formes, selon le type de bioréacteur à lit fixe utilisé :

- préparations fibreuses à grande surface de contact en cas de lits minces (ce sont de nombreux supports filtrants avec une faible couche de garniture par réacteur);
- préparations granuleuses, plus résistantes à la compression, en cas de réacteurs à lits épais.

Divers paramètres agissent sur l'activité et la stabilité du biocatalyseur : temps de contact enzyme-substrat, pH, température, présence d'oxygène, d'ions métalliques, pureté et concentration du sirop, infection microbienne éventuelle...

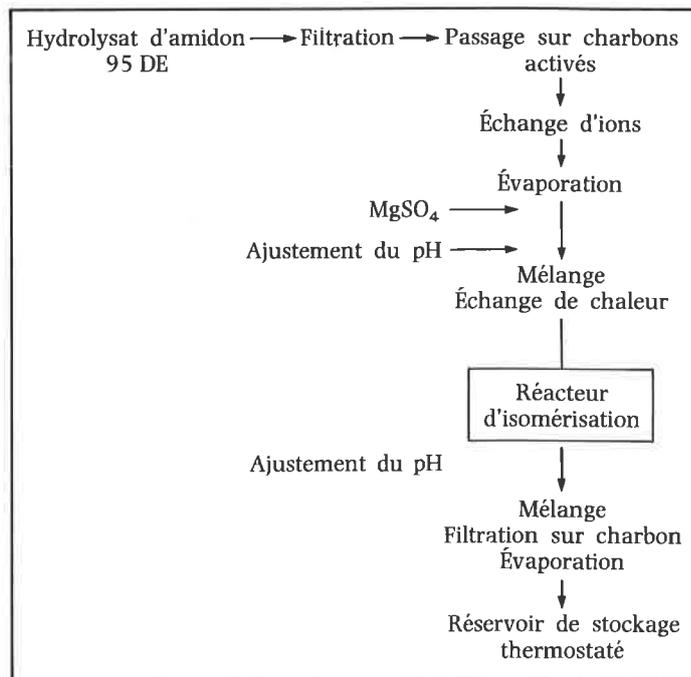


Figure 2. Schéma de la production d'isoglucose.

Comme l'activité décroît néanmoins (perte de 50 % d'activité au bout de 400 heures) il est nécessaire de coupler en parallèle des bioréacteurs en nombre tel que les fluctuations de la production globale soient minimales.

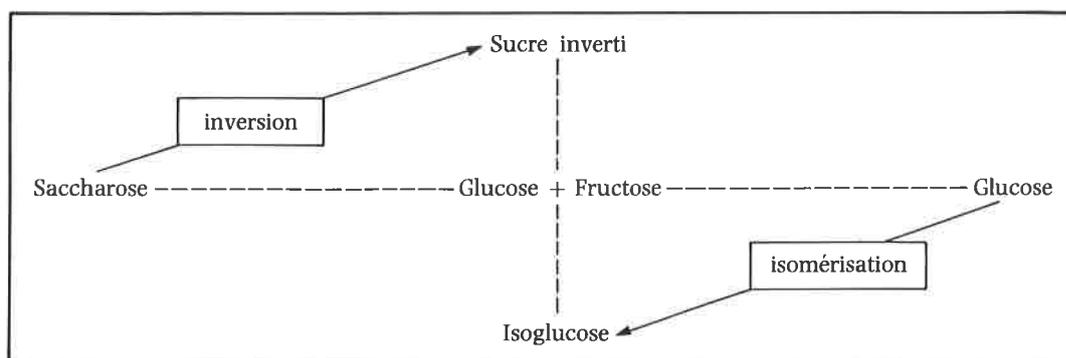
Marché de l'isoglucose. Ses applications. Composition des sucres industriels.

L'isoglucose tend à remplacer dans l'industrie le saccharose (qui convient mieux aux usages ménagers, cristallisé), les sirops de glucose (dont le pouvoir sucrant est parfois insuffisant) et surtout le sucre inversi de composition comparable (schéma 2 et tableau 4).

Tableau 4.

	Isoglucose			Sucre inversi
	42 %	55 %	90 %	
Fructose	42 %	55 %	90 %	49 %
Glucose	51 %	40 %	2 %	49 %
Maltose	45 %			2 %
Maltotriose	1 %	5 %	3 %	(saccharose)
Oligosaccharides	1,5 %			
Total solides	71 %	77 %	80 %	100 %
Cendres	0,05-0,02 %	0,03 %	0,03 %	0,4 %

Schéma 2.



a) Isoglucose à 42 % (de fructose)

- boissons gazeuses ou non : c'est le secteur majeur avec des niveaux de remplacement de 25 à 50 %, atteignant dans certains cas 100 % (limonades,...);
- liqueurs : un type d'isoglucose à haute teneur en maltose (13-16 %) a été préparé;
- conserverie : emploi à 50 % (parfois 100 %) pour les fruits au sirop ou en gelée dont le parfum se trouve renforcé par rapport au sirop de glucose anciennement utilisé;
- produits laitiers : en remplacement total ou partiel du saccharose mélangé au sirop de glucose dans les crèmes glacées et sucettes, yaourts;
- en pâtisserie-confiserie : l'isoglucose peut être employé à des degrés divers pour contrôler la perte d'humidité;
- condiments, conserves : dans les préparations de marinades, assaisonnements, la pression osmotique supérieure de HFCS favorise la pénétration rapide du produit par les sucres;
- boulangerie : il améliore deux propriétés essentielles à cette industrie : la capacité de retenir l'humidité et la réaction de brunissement à la chaleur permettant une coloration plus intense et des journées en vitrine supplémentaires (de 60 à 100 % dans les biscuits, croûtes et pains). Le glaçage, qui dépend des propriétés de cristallisation du saccharose, ne permet qu'une faible utilisation;

b) sirops de seconde génération (à 55 et 90 % de fructose).

Celui à 55 % tend à remplacer le précédent notamment dans les boissons.

Celui à 90 % est limité aux aliments et boissons à basses calories par son haut pouvoir sucrant et permettant d'atteindre le même goût sucré avec une quantité moindre ce qui donne un produit fini à plus faible contenu calorifique.

Considérations économiques sur le marché de l'isoglucose.

Les conditions pour assurer le développement d'une industrie de l'isoglucose sont les suivantes :

- les pays importateurs de sucre (tels que les États-Unis et le Japon) ont le plus d'intérêt à développer un édulcorant de substitution;
- il faut qu'il y ait une consommation industrielle importante de sucre liquide;
- les prix élevés du sucre ont plus d'influence sur les utilisateurs industriels;
- il faut un système développé de transport et de distribution en raison de prescriptions particulières de stockage et de manipulation du produit et de ses co-produits;
- une main-d'œuvre spécialisée doit être disponible pour maîtriser l'équipement complexe de production et il faut avoir accès aux enzymes et à de l'eau douce ainsi qu'aux sources de produits chimiques et d'énergie;
- c'est une industrie à capital élevé;
- il faut une source abondante et bon marché d'amidon ou la possibilité de l'importer à faible prix et de l'utiliser à des fins industrielles plutôt qu'alimentaires. Ces considérations limitent la croissance de l'isoglucose aux pays développés, pour l'instant, bien que l'on note un intérêt croissant chez les PVD et en Europe de l'Est.

Parmi les pays développés, les situations du commerce extérieur du maïs et du sucre (tableau 5) sont très différentes.

La politique européenne en matière d'isoglucose.

La fixation des prix du maïs dans la C.E.E. est soumise à la politique agricole commune. Un prélèvement existe donc à l'entrée dans le marché commun.

Toutefois une fraction (environ 1/4) de ce prélèvement est reversée pour chaque tonne de maïs traitée en amidonnerie, c'est ce qu'on appelle « la restitution à la production ». Le solde du prélèvement (environ 3/4) est reversé à l'industriel si le produit traité quitte la C.E.E., c'est ce que l'on appelle « la restitution à l'exportation ».

Mais, dans les deux cas, les restitutions ne concernent que certains produits du maïs et pas les co-produits. Comme la plupart des co-produits et des produits qui ne relèvent pas d'une restitution peuvent entrer librement ou avec des taxes très faibles dans la

Tableau 5.

	États-Unis	Japon (1)	CEE (2)
Maïs	Exportateur net 1 ^{er} producteur mondial avec 46 % de la production	Importateurs nets avec un taux d'autosuffisance de 0,11 %	60 %
Sucre	Importateurs nets avec % importations sur consommation 43 %	80 %	Exportateur 25 % du total production + importations (des anciennes colonies)

(1) Le riz, bonne source d'amidon, est utilisé pour la consommation directe de sorte que le maïs demeure la source principale pour l'isoglucose.

(2) La production de maïs (destiné principalement à l'alimentation animale) a été encouragée par la CEE. De plus, comme le maïs européen ne se prête pas bien à la transformation seule la variété américaine (« N° 2 Yellow Corn ») est généralement utilisée et représente 80 % du maïs importé.

C.E.E. il est souvent plus avantageux d'importer directement ces produits de l'intérieur. Il est encore souvent plus avantageux d'importer directement le produit fini.

L'industrie du maïs, qui est très dépendante de la politique agricole commune pour son approvisionnement, se trouve donc, dans certains cas, placée en concurrence directe dans des secteurs industriels avec des produits qui entrent sans protection douanière dans la C.E.E., comme certains produits synthétiques qui se substituerait à l'amidon dans l'industrie du papier.

Fin 1975 commençait la production d'isoglucose dans la C.E.E. (v. tableau 6). Comme les sirops de glucose, elle eut droit à la restitution, étant à base de maïs.

Tableau 6. Producteurs d'isoglucose (CEE).

Sociétés	Filiales de
Amylum S.A. (Belgique)	CPC International Inc. (US)
Maizena GmbH (RFA)	CPC
Roquette Frères (France)	Société des Producteurs de maïs
S.P.A.D. (Italie)	Liquigas
	Roquette Frères
F.R.A.G.D. (Italie)	CPC
Tunnel Refineries Ltd (GB)	CPC
	Amylum S.A.
Zetmeelbedrijven De Bijenkorf (Pays-Bas)	Cargill Inc (US)
Biamyl (Grèce)	?
Z.A.A.E. (Grèce)	?

Vers 1977-1978, on prédisait que le marché de l'isoglucose atteindrait 1 million de tonnes et la restitution à la production, considérée comme un facteur provoquant indirectement la diminution de la superficie plantée en betteraves, fut supprimée. Après plusieurs tentatives manquées, une réglementation unique, couvrant à la fois le sucre et l'isoglucose a été ratifiée en avril 81 pour prendre effet de 81-82 à 85-86.

Les positions actuelles sur l'isoglucose sont les suivantes :

- l'objectif principal de la C.E.E. semble être la protection des producteurs de betteraves, particulièrement ceux des régions les moins favorables qui sont les plus menacés par la substitution du sucre.

Les propositions de la Commission visaient à placer le sucre et

l'isoglucose au même niveau en ce qui concerne les charges imposées par les lois du marché commun. C'était le cas avec le système du prélèvement à la production où, en pratique, les prix de l'isoglucose et les prix d'intervention du sucre tendraient à s'aligner laissant cependant la compétition ouverte sur les autres caractéristiques des produits.

Les systèmes actuels de « quota » ont un effet plus direct sur les possibilités de production et donc sur la substitution du sucre, même si une compétition inter-firmes est encore possible. Dans ce cas le problème des références de production est empiré par la nouveauté de l'industrie sur laquelle elles s'appliquent.

L'industrie de son côté prétend qu'une croissance modérée de l'isoglucose ne dérangera pas les objectifs agricoles de la Communauté. La production actuellement autorisée (170 000 t/an

soit 3 % du marché communautaire du sucre) pourrait au minimum tripler.

Le dilemme réside dans le choix par la Communauté de favoriser le libre échange et la compétition avec les risques inhérents et les possibles effets induits sur la structure agricole ou la protection de cette dernière aux dépens de la compétition. Les mesures prises sont plutôt dictées par le second choix. Par un rapide calcul il apparaît que l'éventuelle substitution d'ici 10 ans de 800 000 t* de sucre (5,5 t. de sucre par ha) signifierait une diminution de 8,2 % de la superficie totale de betterave, affectant seulement les producteurs marginaux des régions les moins adaptées à la culture betteravière.

* Ce chiffre est indicatif en l'absence d'accord sur ce point entre les deux parties.

*
**

Une stratégie alternative pour l'industrie sucrière.

Dans la situation actuelle, il y a compétition entre l'emploi du maïs en alimentation animale et son utilisation pour les sirops de glucose et de fructose, encore que la quantité utilisée dans la seconde filière soit petite face à la consommation totale de maïs (2,5 contre 446 millions de tonnes au niveau mondial). Une autre situation conflictuelle naît de la compétition entre le sucre et l'isoglucose pour le marché de l'industrie alimentaire.

Cette structure pourrait être modifiée en Europe par le passage à une autre matière première telle que le blé ou la pomme de terre, moyennant un effort de R et D sur la valorisation des co-produits et la réduction des coûts de procédé. Ceci permettrait une moindre dépendance vis-à-vis des importations en maïs, en particulier si les co-produits de transformation de la pomme de terre ou du blé devenaient disponibles en alimentation animale.

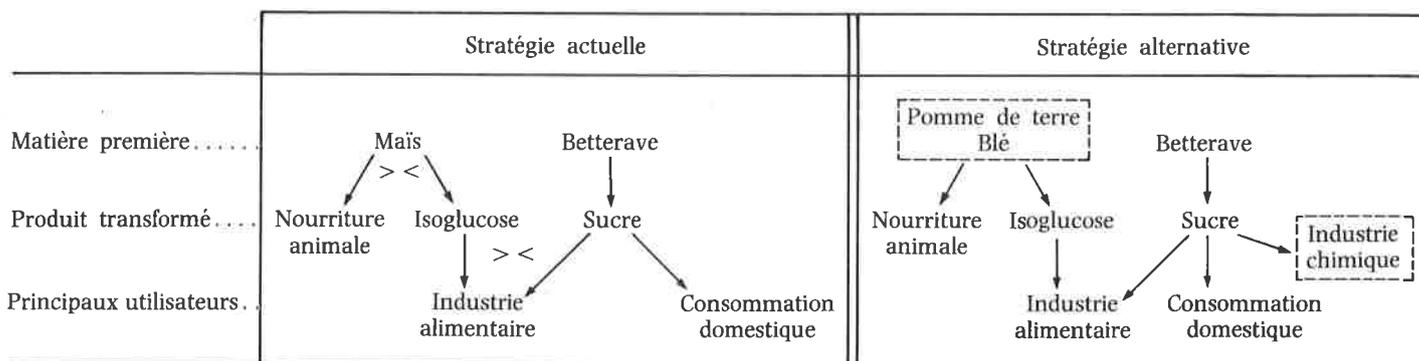
D'un autre côté, il faut trouver un débouché pour le sucre qui serait remplacé par l'isoglucose en industrie alimentaire. Un des secteurs

auxquels on a (naturellement !) pensé est l'industrie chimique qui pourrait l'utiliser comme matière première. De tels changements sont certes entachés de nombreuses difficultés tant technologiques qu'économiques.

D'abord l'emploi de la pomme de terre (et dans une moindre mesure du blé) n'a pas fait l'objet d'autant de recherches que celui du maïs, notamment pour la valorisation des co-produits et la recherche de variétés à haute teneur en amidon.

Ensuite l'emploi du sucre dans l'industrie chimique (actuellement environ 110 000 t/an) devrait être évalué de manière à savoir s'il peut suffisamment s'amplifier à moyen ou long terme pour absorber le sucre remplacé par l'isoglucose dans l'industrie alimentaire.

En réponse à la menace de l'isoglucose, l'industrie sucrière semble évoluer progressivement du protectionnisme à la prise en compte prudente des possibilités nouvelles, révélées par la biotechnologie et la chimie modernes.



> < : situation conflictuelle

La réticulation physique : élastomères thermoplastiques et copolyamides polyéthers séquencés *

J. Minoux ¹

Réflexions sur la réticulation physique

La notion de réticulation des polymères est ancienne. Elle implique des liaisons chimiques covalentes entre certains des atomes des chaînes macromoléculaires. Ces liaisons covalentes intermoléculaires sont, en général, d'une énergie du même ordre de grandeur que celle des liaisons existantes entre les atomes des chaînes principales. On peut considérer que l'élévation de température ne les rompt pas plus facilement que celles du squelette. Ces liaisons de réticulation s'opposent au fluage du matériau en empêchant les chaînes de glisser les unes par rapport aux autres. Enfin, elles font obstacle à la dissolution des polymères ainsi réticulés.

Ces liaisons chimiques covalentes peuvent être établies par pontage entre de grandes chaînes macromoléculaires préexistantes comme dans le cas de la vulcanisation du caoutchouc naturel ou de la réticulation du polyéthylène par peroxyde ou par irradiation. On obtient ainsi un réseau macromoléculaire, dont les nœuds correspondent aux sites de pontage et dont les mailles sont les segments de chaînes entre les nœuds.

Des systèmes du même type peuvent également être obtenus à partir d'éléments micro- ou macromoléculaires, porteurs de fonctions susceptibles de réagir entre elles. C'est, par exemple, le cas des résines phénoliques, issues d'une condensation du phénol et du formol ou des polyuréthanes obtenus par réaction de polyéthers dihydroxylés, de triméthylolpropane et d'un diisocyanate. De la même façon, ces systèmes peuvent être définis en termes de nœuds et de mailles.

En dehors des liaisons covalentes dont nous venons de parler, quelques tentatives ont également été faites ces dernières années pour assurer la réticulation de certains polymères par des liaisons ioniques ou de coordination, faisant intervenir divers métaux. A ces notions précédentes de réticulation chimique s'oppose, depuis quelques années, celle de réticulation physique. Cette dernière implique aussi la réalisation d'un système de liaisons intermoléculaires conduisant à une structure de mailles et de nœuds.

Nous n'allons pas donner ici une définition précise de cette notion, mais faire une constatation de son usage.

On peut imaginer des chaînes macromoléculaires en anneaux fermés les uns sur les autres. Dans un tel système, les chaînes ne pourraient pas fluer, les nœuds n'auraient toutefois pas de positions fixes sur la chaîne. De toute façon, c'est un système peu rencontré sinon hypothétique que l'on peut rapprocher des systèmes de chaînes assez longues pour être enchevêtrées. Là aussi, les nœuds ne sont pas fixes et se délient facilement.

Les liaisons ioniques et covalentes étant considérées comme des liaisons proprement chimiques, on est donc amené, pour imaginer une réticulation « physique », à faire appel aux autres types d'interactions moléculaires :

- liaisons de Van der Waals;
- liaison dipole-dipole;
- liaison hydrogène.

Tout polymère à l'état condensé ayant en grand nombre de telles liaisons intermoléculaires devra être considéré comme un réticulat physique à forte densité de réticulation, tout au moins dans le domaine de température où ces liaisons existent et où il n'y a pas de possibilité d'échange de ces dipôles. Ainsi, le polypropylène isotactique présente-t-il de nombreuses liaisons intermoléculaires de Van der Waals entre ses chaînes cristallisées; il ne vient à l'idée de personne de parler de produit réticulé dans ce cas. De la même façon, un terpolyamide amorphe présente de nombreuses liaisons hydrogène intermoléculaires et n'est pas non plus considéré comme un réticulat physique, sans doute parce qu'au-dessus de la T_v * les échanges entre dipôles se font facilement, ce qui permet aux chaînes de glisser les unes par rapport aux autres, ce qui ne doit pas être dans le cas d'une réticulation vraie.

Prenons maintenant un polyéthylène basse densité, il est semi-cristallin, ses chaînes sont, soit peu liées entre elles dans des microdomaines amorphes, soit engagées dans des microdomaines cristallins, dont l'enthalpie de fusion est relativement élevée et dont la température de fusion est nettement au-dessus de la T_v du polymère. Ici non plus, on ne parle pas de réticulation physique; c'est sans doute parce que cette T_v n'est pas assez basse pour qu'à température ordinaire les chaînes dans les domaines amorphes aient une déformabilité et une indépendance suffisante pour que soit perçue de façon évidente une réticulation qui serait apportée par les microdomaines cristallins. C'est, en effet, dans le cas des polymères de très bas T_v , les élastomères, que l'effet d'une réticulation est le plus évident : à température ordinaire la chaîne se déforme très facilement, change aisément de conformation; si elle est réticulée, le matériau se déforme sous contrainte, sans fluage, et lorsque cesse la contrainte la chaîne peut retrouver très vite sa conformation de pelote statistique et sa position moyenne par rapport à ses voisines; le matériau est très élastique, il retrouve sa forme et ses dimensions initiales même après une grande déformation.

* T_v : Température de transition vitreuse.

1. Directeur des recherches polymères Atochem.

* Extrait d'une conférence présentée à la Réunion annuelle du Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères (Strasbourg 11/83).

Plaçons-nous, alors, dans le cas des chaînes élastomères où nous introduirons des sites susceptibles de donner des liaisons dipôle-dipôle entre les molécules. Si ces sites sont espacés et isolés, il y aura surtout des interactions avec les autres parties de la chaîne, la liaison sera faible et le matériau fluera aisément. En revanche, si ces sites sont groupés en greffons ou en séquences, ces séquences vont, en général, être incompatibles avec les parties élastomères et elles se rassembleront en microdomaines. S'il s'agit de séquences rigides amorphes à T_v élevée, leurs microdomaines assureront une fonction de nœud de réticulation, le matériau fluera peu et aura une certaine élasticité tant que la température restera inférieure à la T_v des séquences rigides. S'il s'agit de séquences cristallisables, on devra pouvoir mettre en évidence l'effet d'une réticulation lorsque la température sera inférieure à la température de fusion.

Si ces séquences étaient compatibles avec les parties élastomères des chaînes, il n'y aurait pas de ségrégation, le matériau aurait une

seule T_v , au-dessous de laquelle il ne serait pas élastomère et au-dessus de laquelle aucun effet de réticulation ne pourrait être mis en évidence dans aucun domaine de température.

En fait, de tels élastomères associés à des séquences rigides incompatibles existent industriellement depuis une vingtaine d'années. Ils sont appelés élastomères thermoplastiques. Ils ont des caractéristiques d'élastomères réticulés mais ils se mettent en œuvre comme des thermoplastiques par simple injection ou extrusion sans nécessiter de vulcanisation comme les caoutchoucs. En effet, leurs séquences rigides, en se regroupant en microdomaine, assurent un effet analogue à une réticulation chimique. Comme ces microdomaines se désagrègent par chauffage et se reconstituent par refroidissement, leur effet de réticulation est thermoréversible.

C'est essentiellement à propos de ces élastomères thermoplastiques que l'on parle de réticulation physique.

Les élastomères thermoplastiques industriels

Les grands types actuels d'élastomères thermoplastiques industriels, leurs tonnages et leurs taux de développement sont représentés sur le tableau 1. Si le tonnage total de ces produits représente moins de 2 à 3 % du tonnage total d'élastomères et encore bien moins du tonnage total des polymères industriels, en revanche, il se développe à un taux nettement supérieur. D'une part, leur facilité de mise en œuvre et la possibilité de récupérer les déchets leur a permis de s'implanter sur certains marchés des élastomères vulcanisés, notamment lorsque de très bonnes performances élastiques à grande déformation ne sont pas nécessaires. D'autre part, leurs performances à basse température et leur coefficient de frottement plus élevé que dans le cas des

thermoplastiques classiques leur ont permis également de prendre place sur quelques-uns de leurs marchés. Le tableau 2 indique les principaux domaines d'applications de ces élastomères thermoplastiques.

1. Les élastomères thermoplastiques styréniques

Ils sont obtenus par polymérisation anionique séquencée de styrène et de butadiène ou d'isoprène.

Tableau 1. Consommation des différents types d'élastomères thermoplastiques en tonnes/an (en 1980).

	Date d'apparition sur le marché	Europe de l'Ouest	U.S.A.	Monde	Taux de croissance
Styréniques	1965	57 000	55 000	130 000	10-15 %
Oléfiniques	1972	15 000	18 000	40 000	15 %
Polyesters	1972	1 000	4 000	5 000	30 %
Polyuréthanes	1960	15 000	19 000	40 000	15 %
Total		88 000	96 000	215 000	

Tableau 2. Principaux marchés des quatre principaux élastomères thermoplastiques.

Marché total	Styréniques	Oléfiniques	Polyuréthanes	Polyesters
	130 000 t	40 000 t	40 000 t	5 000 t
Adhésifs	58 %		15 %	
Revêtements			12 % (Tissus, cuir)	
Chaussures	14 %			
Compoundage	7 %			
Moulage	8 %	67 % (90 % auto)	36 % (50 % auto)	35 %
Adjuvants de mise en œuvre	4 %			
Bitumes	4 %			
Emballage	3 %			
Tuyaux et canalisations		5 %	11 %	35 %
Fils et câbles	0	18 %	5 %	12 %
Films et feuilles			12 %	
Divers	2 %	10 %	9 %	18 %

Shell produit des triséquencés polystyrène-polydiène-polystyrène, commercialisés sous la marque Kraton.

De son côté, Phillips Petroleum réalise des triséquencés polystyrène-polydiène à extrémité carbanionique qui, désactivés par une molécule polyfonctionnelle adéquate, donnent des polymères séquencés en étoile. Ils sont vendus sous la marque Solprène.

Pour ces deux systèmes, on a mis en évidence une ségrégation de phase en microdomaines amorphes du polystyrène de T_v élevée dans une matrice de polydiène de basse T_v . Entre ces deux températures, les chaînes de polydiène peuvent présenter une élasticité entropique mais sans fluage notable. En fait, leurs extrémités sont reliées entre elles par les séquences de polystyrène jouant le rôle de nœud de réticulation physique. En outre, les « nodules » de polystyrène jouent un rôle analogue à celui de charges renforçantes.

L'interpénétration des phases, plus ou moins grandes selon les matériaux, a fait l'objet de nombreuses études. Suivant les conditions de réalisation des échantillons de ces matériaux et en opérant notamment en solution au laboratoire, on parvient à obtenir différents types d'organisation des phases ségréguées de polystyrène et de polydiène.

En outre, dans le cas du Solprène, il y a bien sûr des nœuds de réticulation chimique dans la phase élastomère.

Enfin, il convient d'ajouter que certains de ces produits ont leurs séquences polydiéniques hydrogénées, ce qui donne une meilleure résistance à l'oxydation mais entraîne une élévation de la T_v de la phase élastomère.

2. Les élastomères thermoplastiques oléfiniques

Ils correspondent, en général, à des matériaux obtenus par malaxage à chaud de polypropylène et d'élastomères du type copolymère d'éthylène et de propylène. De réalisation aisée, cette technique est employée par de nombreux producteurs. Parmi les principaux, on peut citer :

- Uniroyal avec ses produits de marque TPR (la plus grosse part du marché).
- Dupont : Somel;
- Goodrich : Telcar.
- Hercules : Profax;
- Exxon : TPV.

Ces produits ont l'avantage d'être relativement peu coûteux mais leurs performances spécifiques d'élastomères sont assez médiocres. Cela est sans doute dû au fait que la T_v des chaînes élastomères n'est pas très basse et que la fixation des chaînes élastomères aux microphases assurant la réticulation physique n'est pas très nette. Une question se pose : y a-t-il séquençage ou greffage par « mécano-chimie » ? Certains producteurs utilisent en effet des générateurs chimiques de radicaux au malaxage, ce qui peut favoriser de telles liaisons entre les chaînes d'élastomères et de polypropylènes.

La littérature scientifique n'apporte pas d'éléments de réponse sur la réalisation de ces élastomères thermoplastiques oléfiniques : bien qu'une certaine réticulation physique intervienne, il ne semble pas judicieux de les considérer comme des « modèles » de la réticulation physique.

3. Les élastomères thermoplastiques polyuréthanes

Ces polymères comportent des séquences souples, soit polyéthers, soit polyesters aliphatiques et des séquences rigides, le plus souvent cristallisables obtenues par réaction de diisocyanates et de glycols. Si l'on remplace le glycol par une diamine, on obtient des fonctions urée au lieu d'uréthane.

Les principaux fournisseurs sont :

- Goodrich : Estane;
- Uniroyal : Royleor;

- Mobay : Texin;
- Upjohn : Pellethane;
- Hooker : Rucothane.

Les polyuréthanes, découverts dès 1930, sont apparus sur le marché vers 1940, alors que les polyuréthanes élastomères thermoplastiques ne furent commercialisés qu'en 1960 par Goodrich.

Ils ont cependant été les premiers élastomères thermoplastiques industriels et, à ce titre, ont donné lieu à de nombreuses études physico-chimiques visant à relier la structure chimique, la morphologie, les propriétés thermomécaniques, éclairant ainsi le phénomène de réticulation physique*. Ces études ont conduit aux conclusions suivantes :

1. Du fait que les séquences souples et rigides sont partiellement incompatibles, les élastomères thermoplastiques polyuréthanes présentent une morphologie à deux phases, bien qu'il existe un certain niveau de mélange des deux types de blocs en dehors des phases cristallines.
2. Des liaisons hydrogène peuvent s'établir, entre les séquences souples et rigides mais elles ne jouent pas un rôle certain dans les propriétés physiques.
3. Des liaisons hydrogène interviennent entre les séquences rigides et conduisent à une structure organisée tridimensionnelle.
4. Les domaines peuvent eux-mêmes participer à une structure organisée plus large incluant des blocs souples et des blocs rigides, ces derniers sont rassemblés suivant une orientation perpendiculaire à leur axe moléculaire conduisant dans certains cas à une apparence de sphérolites dans le polymère.
5. La morphologie de ces systèmes macromoléculaires dépend de la constitution chimique des séquences et de l'histoire thermique du matériau.

La nature chimique et la masse moléculaire des séquences favorisent ou non la ségrégation de phases, facilitant ou non la cristallisation des séquences.

Une température élevée facilite la rétraction en pelote statistique des séquences élastomères, ce qui tendrait à tirer les séquences rigides hors de leurs domaines; l'élévation de température augmente, également, la compatibilité de deux phases distinctes. En revanche, cette température élevée, si elle est supérieure à la T_v des phases rigides et inférieure à leur point de fusion, facilite leur cristallisation.

Ces deux effets contraires de l'élévation de température conduisent à un équilibre qui, bien sûr, n'est pas atteint instantanément, en raison de la viscosité du milieu.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques caractéristiques d'un élastomère, les études ont montré qu'elles étaient d'autant meilleures que la ségrégation de phase était bonne. Plus celle-ci est nette, plus la courbe de variation du module en fonction de la température tend à être constituée par un plateau, entre une chute brusque à la T_v de la séquence élastomère et une nouvelle chute brusque à la fusion de la séquence rigide.

Les phénomènes d'hystérésis sont d'autant plus faibles qu'il y a peu d'interaction entre les deux types de séquences et que la ségrégation est bonne. Il en va de même pour les tests de résistance à la déchirure et à la propagation d'entaille, et également pour les valeurs de résilience.

* Voir « *Developments in Polyurethanes* », Chap. 3. R. P. Redman, éditions J. M. Buist 1979.

4. Les élastomères thermoplastiques polyesters

Du Pont a lancé, il y a une dizaine d'années sous le nom de Hytrel, des polymères séquencés. Les séquences rigides cristallisables sont des blocs polybutylène téréphtalate et les séquences souples des blocs polyéther, polytétraméthylène glycol (ex. : tétrahydrofuranne).

Ces produits ont donné lieu également, ces dernières années, à des études poussées, analogues à celles qui ont été faites sur les polyuréthanes élastomères thermoplastiques. Elles visent à établir les liens entre structure chimique, séparation de phase, morphologie et superstructure, orientations et propriétés mécaniques. Elles ont contribué également à éclairer le phénomène de réticulation physique et à mettre en évidence certains points :

1. La T_v de la séquence du polyéther peut différer plus ou moins de

celle du polyéther pur suivant que les séquences rigides pénètrent plus ou moins la phase amorphe.

2. L'augmentation de la teneur en séquence rigide relève la contrainte nécessaire pour une déformation donnée, augmente le module et l'élongation limite. Un recuit, qui permet la cristallisation des séquences rigides préalablement amorphes, a un effet analogue.

3. Les orientations observées à la déformation seraient dues essentiellement aux domaines cristallins. Sous l'effet de l'établissement d'une contrainte et de sa cessation, l'orientation et la désorientation ne sont pas instantanées; il en résulte des phénomènes d'hystérésis.

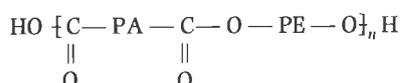
4. Une superstructure sphérolitique a pu être nettement observée. Sa morphologie dépend des conditions de préparation des films étudiés.

Les polyéthers blockamides : Pebax d'Atochem

1. Synthèse et propriétés

La synthèse industrielle des Pebax est réalisée par polycondensation à l'état fondu de séquences polyéther $\alpha-\omega$ diol et de séquences polyamides dicarboxyliques.

La formule générale de ces polymères est :



où PA est la séquence polyamide et PE est la séquence polyéther. Les différentes variétés de Pebax peuvent se caractériser par trois facteurs :

- la nature des séquences polyamides;
- la nature des séquences polyéthers;
- le rapport pondéral polyéther/polyamide.

Les masses moléculaires des séquences jouent également un rôle mais moins important, à première vue en tout cas.

Les séquences polyamides peuvent être choisies essentiellement parmi les polymères suivants : PA 6, PA 6.6, PA 11, PA 12, copolyamides 6.11, copolyamides 6.12.

Les séquences polyéthers peuvent être choisies essentiellement parmi les polymères suivants :

- Polyéthylène glycol (ex. : oxyde d'éthylène);
- Polypropylène glycol (ex. : oxyde de propylène);
- Polytétraméthylène glycol (ex. : tétrahydrofuranne).

D'autre part, il est intéressant de faire varier le rapport pondéral polyéther/polyamide entre 20/80 et 80/20.

Les masses moléculaires moyennes en nombre utilisées varient approximativement dans le domaine 500-5 000.

Les possibilités de combinaison des séquences sont donc très grandes et conduisent à des variétés de caractéristiques très différentes.

Le tableau 3 présente schématiquement les effets des paramètres de synthèse précédemment cités.

Les propriétés des différents copolymères séquencés obtenus peuvent donc être très différentes d'une variété à l'autre. Néanmoins, un certain nombre de caractéristiques sont communes à tous les Pebax (tableau 4).

Mais l'originalité des Pebax réside essentiellement dans la possibilité de faire varier à volonté la souplesse, le point de fusion et l'hydrophilie.

Souplesse

La gamme de dureté shore couverte par les Pebax, sans avoir

recours à un plastifiant quelconque, est comprise entre 63 D et 60 A, les modules d'élasticité en flexion variant de 450 à 10 MPA. La figure 1 situe, sur le plan de la souplesse, les Pebax par rapport aux polyamides, polyétheresters, polyuréthanes thermoplastiques et aux caoutchoucs, et montre que les Pebax éliminent effectivement la frontière entre plastiques et caoutchoucs.

Point de fusion

Tout en conservant sensiblement constantes la majeure partie des autres propriétés, le point de fusion peut être choisi en n'importe

Tableau 3. Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des Pebax.

Paramètre de synthèse	Propriétés influencées
Nature des séquences polyamides	Point de fusion Propriétés physico-chimiques
Nature des séquences polyéthers	Température basse de transition vitreuse Propriétés physico-chimiques, hydrophilie et antistatisme en particulier
Rapport pondéral polyéther/polyamide	Souplesse
Longueur des séquences de polyamides	Point de fusion

Tableau 4. Caractéristiques communes aux Pebax.

- Haute ténacité
- Excellente résistance aux chocs même à très basse température
- Souplesse peu dépendante de la température entre -40 et $+80$ °C
- Bonne résistance chimique
- Bonne résistance à la chaleur
- Bonne tenue à l'abrasion
- Propriétés anti-dérapantes
- Faible densité
- Bonne mémoire élastique
- Excellente tenue aux flexions alternées
- Facilité de transformation
- Bonne aptitude à l'incorporation de charges, de fibres de renfort et à la coloration
- Bonne aptitude au compoundage avec d'autres polymères

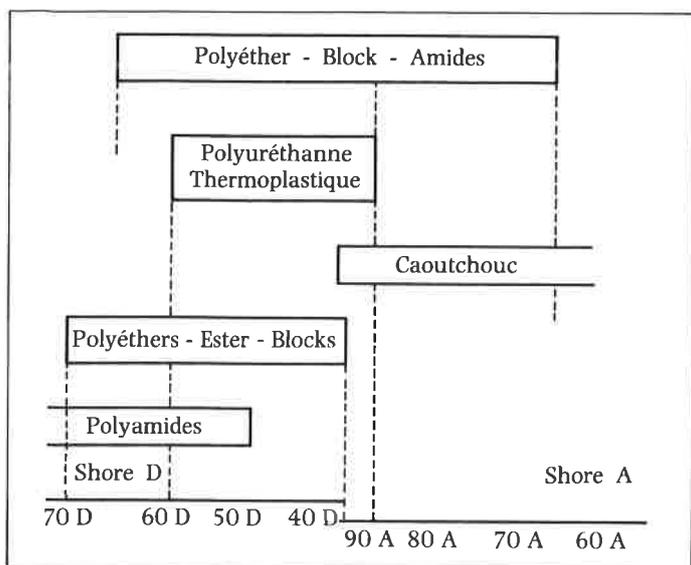


Figure 1. Domaines de souplesse des Pebax et concurrents.

quel point de la plage comprise entre 120 °C et 210 °C, en définissant la nature et la longueur des séquences polyamides. La plage de fusion est toujours relativement étroite.

Hydrophilie-antistatisme

Un choix adéquat des séquences polyéthères conduira, soit à un produit à faible reprise d'humidité (absorption d'eau maximale 1,2 %), soit à un matériau hydrophile pouvant reprendre plus de 120 % d'eau à saturation et présentant un comportement antistatique permanent.

2. Mise en œuvre et applications des Pebax

La mise en œuvre des Pebax se fait aisément selon les techniques classiques de transformation des thermoplastiques : moulage par injection, rotomoulage, extrusion, extrusion-soufflage, thermoformage (tableau 5).

Compte tenu de leurs propriétés et de ces avantages économiques à la mise en œuvre, les Pebax ont une place importante à prendre dans bon nombre de secteurs d'activité industrielle. Le tableau 6 donne quelques exemples d'applications.

Tableau 5. Avantages à la mise en œuvre des Pebax par rapport aux caoutchoucs et aux autres élastomères thermoplastiques.

Par rapport aux caoutchoucs :

- pas de formulation
- temps de cycle réduits
- main-d'œuvre réduite
- recyclage possible
- investissements plus faibles

Par rapport aux autres élastomères thermoplastiques :

- temps de cycles plus courts
- densité plus faible
- meilleure aptitude à la coloration
- bonne stabilité thermique au cours de la transformation

Historique des Pebax

Mars 1972 : Premiers contacts de la Direction des recherches Ato avec le Pr. Maréchal sur une collaboration dans le domaine des polyamides séquencés polyéthères.

Septembre 1972 : Démarrage de la thèse de G. Deleens au Centre de recherches d'Orsay d'Ato Chimie sous la direction du Pr. Maréchal.

Avril 1973 : Premiers succès de synthèse de PA11 séquencé PEG.

Mai 1974 : Dépôt du premier brevet Ato sur les polyamides séquencés polyéthères. Une quinzaine suivront au cours des 10 années suivantes.

1974 : Premières études de développement de ces produits et de leur procédé industriel.

Novembre 1975 : Soutenance de thèse de G. Deleens qui est embauché par Ato Chimie pour continuer ses travaux de recherche à Orsay.

Janvier 1976 : Le projet passe de la responsabilité de la Direction des recherches, qui en avait eu l'initiative, à la Division de produit, centre de profit concerné.

Mai 1976 : Conférence de G. Deleens au GFP à Toulouse sur les polyamides séquencés polyéthères.

Avril 1977 : Décision de construire un pilote industriel à Serquigny.

Janvier 1978 : G. Deleens quitte Orsay pour Serquigny où il prend en charge le développement des polyamides séquencés polyéthères sur les marchés.

Février 1978 : Commande du pilote pour lequel a été obtenue l'aide de l'ANVAR.

Janvier 1979 : M. Poulain, ingénieur de recherche, ayant travaillé à Orsay la synthèse de ces séquences, est affecté à Serquigny où il prendra la responsabilité du pilotage.

Juin 1979 : Premières opérations pilotes réussies. Les productions du pilote serviront en 79 et 80 aux tests marketing.

Mars 1980 : Décision d'industrialisation.

Mai 1981 : Conférence de G. Deleens à la 39^e ANTEC/SPE à Boston.

Juin 1981 : Démarrage de l'unité industrielle à Serquigny.

Août 1981 : Première commande.

Septembre 1981 : Lancement officiel des Pebax à INTERPLAS, à Birmingham.

3. Études relatives à la réticulation des Pebax

Les travaux ont été menés, soit directement au CERDATO*, à Serquigny, dans les laboratoires de M. Méry par DSC, DMA et méthodes diverses de mesures de propriétés mécaniques, soit en collaboration avec les chercheurs universitaires : l'équipe de Mlle Lacabanne, à Toulouse, a apporté sa collaboration par des études de fluage thermostimulé, celle de M. Rault, à Orsay, par des études de diffraction des rayons X aux grands angles et petits angles et enfin celle de M. Froelich, à l'École d'Application des Hauts Polymères de Strasbourg, par des études de viscoélasticité en phase fondue.

* CERDATO : Centre d'Étude, de Recherche et Développement d'Atochem.

Tableau 6. Exemples d'applications des Pebax.

En compétition avec les caoutchoucs :

- joints
- soufflets de transmission, de suspension
- tubes et tuyaux
- ballons de sport
- semelles de chaussures
- membranes de pompes

Face à d'autres thermoplastiques dans des applications techniques :

- coques de chaussures de ski
- engrenages souples
- boucles de marquage
- cathéters

D'autres domaines sont également en cours d'étude :

- adhésifs hot-melts
- poudres thermofusibles pour revêtements
- fibres textiles...

Tableau 7. Étude par DSC et DMA des Pebax PA12-PTMG.

PA	PTMG	PA pur			PA dans Pebax			PTMG dans Pebax			PTMG pur		
		Tg °C (DMA)	Tf °C (DSC)	Crist. % (DSC)	Tg °C (DMA)	Tf °C (DSC)	Crist. % (DSC)	Tg °C (DMA)	Tf °C (DSC)	Crist. % (DSC)	Tg °C (DSC)	Tf °C (DSC)	Crist. % (DSC)
600	2 000	~ 45	126	37		126	16 ou 22	- 60	12	23	~ - 80	23	50 %
850	2 000	~ 45	141	37		140	23	- 65	6	19	~ - 80	23	50 %
2 000	2 000	~ 45	163	34	40	160	23	-55	2 et 28	10 et 12	~ - 80	23	50 %
4 000	2 000	~ 45	172	36	45	169	23	- 50	26	18	~ - 80	23	50 %
2 000	1 000	~ 45	163	34	5	157	24	- 45			~ - 80	19	50 %
1 300	650	~ 45	154	34	- 5	151	25	- 35			~ - 80	13	50 %

Tableau 8. Étude en hystérésis des Pebax PA12-PTMG.

Pebax PA12-PTMG	Monocycle			Multicycle Ar : allongement résiduel stabilisé pour 50 % d'allongement %	Am × Ar
	σ_m MPa	σ_m/Am	Am/ %		
600-2 000	2,2	6,1	36	10	360
850-2 000	3,3	10	33	8	264
2 000-2 000	7,7	51	15	23	345
4 000-2 000	11,3	103	11	28	308
2 000-1 000	10,4	80	13		
1 300- 650	10,5	75	14		

Un premier ensemble de résultats partiels, obtenu au CERDATO sur différents Pebax associant polyamide 12 et PTMG, met en évidence la ségrégation de phase et donne des indications sur l'état de ces phases (tableau 7).

Les études d'analyse thermique différentielle montrent qu'il peut y avoir ainsi quatre phases : une phase PA cristalline, une phase PA amorphe, une phase PTMG cristalline et une phase PTMG amorphe. Les T_v de ces deux phases amorphes sont différentes des T_v des PA et PTMG purs et se rapprochent plus ou moins de la moyenne arithmétique de ces dernières, ce qui peut correspondre à une certaine interaction.

Le deuxième ensemble de résultats concerne des essais d'allongement maximal sans déformation remanente et des cycles successifs d'allongement et retour à contrainte nulle avec un allongement résiduel stabilisé au bout de quelques cycles (tableau 8).

Nous pensons, par ces essais, approcher assez finement l'effet de la réticulation physique apportée par des microdomaines de PA qui auraient pu être plus ou moins développés ou de cristallisation plus

ou moins parfaite en fonction des masses moléculaires des séquences respectives de PA et de PTMG.

En fait, pour le moment on voit surtout que c'est la proportion pondérale des deux constituants qui est la plus significative : l'effet des masses moléculaires des séquences paraît secondaire.

On a retrouvé, par ailleurs, des conclusions semblables pour la dureté et la résistance à la déchirure. Il est bien évident qu'à proportion égale de polyéther et de polyamide la diminution de la masse moléculaire des séquences doit conduire à partir d'un certain seuil à la disparition de la réticulation physique due à la ségrégation de phase, mais dans le domaine étudié, nous ne l'avons pas nettement observé.

Nous avons pensé également influencer par des traitements thermiques ou thermomécaniques sur la morphologie et, par suite, sur la réticulation physique, mais nous n'y avons pas non plus vraiment réussi. Ces études demandent donc à être poursuivies et il faut relever l'intérêt de disposer d'une bonne méthode pour caractériser mécaniquement de manière fine l'état de réticulation physique. Cela est, il est vrai, rendu difficile car cet état peut varier au cours des sollicitations thermomécaniques.

Un exemple réussi de collaboration Université-Industrie

Les Pebax sont l'aboutissement d'une collaboration étroite entre la recherche d'Ato et un laboratoire universitaire. Ils résultent en effet d'une thèse de Doctorat d'État préparée par Gérard Deleens dans les laboratoires d'Orsay d'Ato sous la direction du Professeur Maréchal dont le laboratoire travaillait et travaille toujours beaucoup sur la polycondensation séquencée.

Le sujet a été choisi sur les critères initiaux suivants :

- compétence scientifique du partenaire universitaire;
- compétence technique d'Ato dans le domaine des polyamides et de la polycondensation en masse fondue;
- produit visé original tout en reposant sur des matières premières très accessibles : polyamides et polyéthers commerciaux;
- aptitude d'Ato à commercialiser ce genre de produits compte tenu de sa position dans le domaine des thermoplastiques techniques.

Dès les premiers résultats positifs nets sur la possibilité de séquençage et sur les caractéristiques élémentaires des premiers séquencés obtenus par G. Deleens, Ato a décidé d'explorer la totalité du champ offert, puis d'étudier à fond au laboratoire les aspects procédés et produits. Parmi les chercheurs impliqués nous citerons : MM. Foy, Gautheret, Guérin, Jungblut, Kern, Poulain, Cuzin.

Nous avons vu précédemment que l'étude de la physico-chimie de la réticulation de nos polymères se poursuivait en parallèle dans

nos laboratoires et ceux de diverses universités.

L'aide de l'ANVAR pour la construction du pilote a facilité la prise de décision de sa construction dont le fonctionnement a été confié à M. Poulain.

Il s'est écoulé 10 ans entre les premiers travaux au laboratoire et le démarrage industriel, ce qui paraît tout à fait raisonnable, même compte tenu du fait que l'étude et l'exploitation des possibilités potentielles de ces polymères sont naturellement loin d'être terminées.

Il faut rappeler enfin qu'en 1973, au Colloque national du GFP de Lille, nous avons présenté les ionomères et les travaux de notre centre de recherche d'Orsay visant à réticuler thermoréversiblement des élastomères par des liaisons ioniques ou de coordination. Cette tentative fut en fait un échec, puisque l'effet de l'humidité rendait inutilisable ces matériaux élastiques qui, en son absence, présentaient effectivement une réticulation thermoréversible.

C'est en infléchissant notre objectif que nos laboratoires ont abandonné la réticulation thermoréversible par liaison ionique ou de coordination pour adopter la réticulation physique, thermoréversible également, des polyéthers de bas T_v par des séquences cristallisables de polyamides, qui, commercialisés par Atochem sous la marque Pebax[®], se développent régulièrement depuis leur lancement en 1981.

MODÈLES SYNTHÉTIQUES DU NADH *

Jean-Louis Pierre¹

Principes généraux et processus d'activation

I. Introduction

Préparer et mettre en œuvre des analogues d'enzymes est l'un des buts les plus fascinants de la chimie. Outre le côté « l'art pour l'art » que recèle cette démarche, ce type d'étude permet de mieux comprendre le mode de fonctionnement des enzymes et peut permettre la mise au point de systèmes hautement sélectifs effectivement utilisables (1).

Nous tentons, dans ce qui suit, une analyse des nombreux travaux concernant les analogues synthétiques du NADH. Il ne s'agit pas d'un catalogue bibliographique exhaustif, mais d'un essai de dégagement des grands principes qui apparaissent dans ces études (nous ne citons en référence que le tiers des publications que nous avons analysées).

Nous nous sommes intéressés au transfert d'hydrogène par le NADH, mais comme nous allons le rappeler succinctement, le « système naturel » peut fonctionner dans les deux sens (hydrogénation ou déshydrogénation).

I.1. Le système enzymatique (2)

NAD⁺ - NADH ou NADP⁺ - NADPH (figure 1) sert de *coenzyme* à plus de deux cents enzymes. Bien que l'on parle plus couramment de déshydrogénase, le transfert d'hydrogène peut fonctionner dans les deux sens selon les potentiels redox respectivement mis en jeu (et qui sont dépendants du pH) (figure 2).

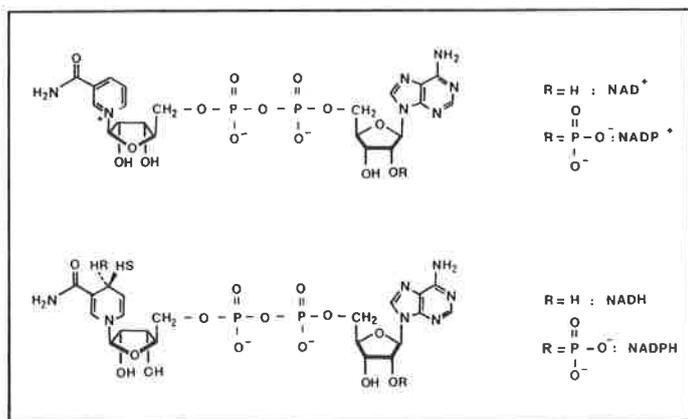


Figure 1. Le coenzyme.

* Nicotinamide adénine dinucléotide.

¹ Laboratoire d'études dynamiques et structurales de la sélectivité, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B.P. 68, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex.



Les systèmes $S_{\text{réduit}} \rightleftharpoons S_{\text{oxydé}}$, qui ont un potentiel E'_0 plus négatif que celui du coenzyme, ont tendance à céder leurs électrons à la forme oxydée du coenzyme. Ceux qui ont un potentiel plus positif ont tendance à accepter les électrons du NADH (ou du NADPH)

Figure 2. Le système redox.

NAD⁺ et NADP⁺ se trouvent dans tous les types de cellule, dans les mitochondries et également dans le cytoplasme. Ils interviennent dans de très nombreux processus, en particulier la chaîne respiratoire, la photosynthèse, diverses biosynthèses, etc., et constituent le transporteur d'électrons type.

De nombreux enzymes impliquent un *cofacteur*, lié à l'enzyme, soit M^{++} (par exemple Zn^{++} dans l'alcool déshydrogénase) soit un groupement imidazole (par exemple dans la lactate déshydrogénase).

Plusieurs enzymes, ont été cristallisés, tels la glycéraldéhyde-3 phosphate déshydrogénase. Le coenzyme (NAD⁺) est fixé à l'enzyme de façon non covalente et fonctionne en quelque sorte comme un premier substrat. Le transfert d'hydrogène du substrat à NAD⁺ ou de NADH au substrat a été établi en utilisant des composés marqués. Néanmoins le mécanisme reste encore controversé (figure 3). Les travaux nombreux effectués sur des modèles synthétiques ne lèvent pas l'ambiguïté car, selon les cas, l'un ou l'autre des mécanismes a été mis en évidence. Les études cinétiques ont montré que le substrat S et le coenzyme sont fixés ensemble à l'enzyme E après NAD⁺, puis le transfert des équivalents réducteurs du substrat au coenzyme s'effectuait. Ensuite, le substrat oxydé quitte, le plus souvent, l'enzyme le premier, suivi par le coenzyme réduit (NADH) (figure 4). Dans de nombreux cas, la fixation du substrat à l'enzyme se fait par l'intermédiaire du zinc lié à l'enzyme. La figure 5 met en évidence le rôle du cofacteur imidazole.

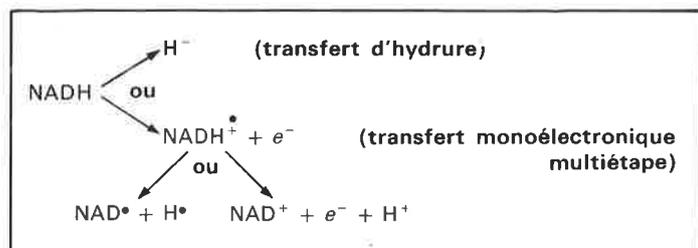


Figure 3. Les deux voies de réduction possibles.

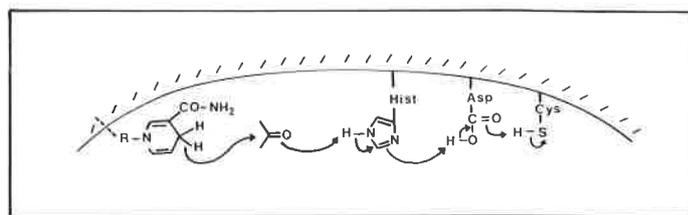


Figure 5. Catalyse acide, par l'imidazole, d'un processus de réduction de groupement carbonyle.

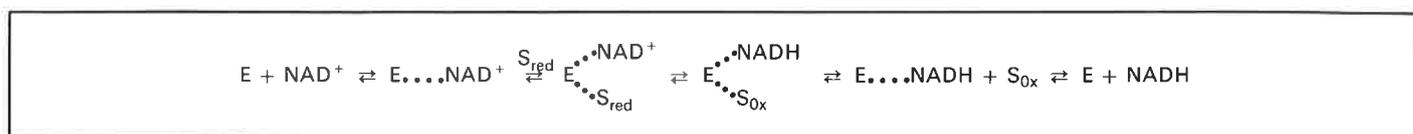


Figure 4. Le processus de fonctionnement du système.

Le transfert d'hydrogène est *stéréospécifique*, mettant en jeu selon l'enzyme, soit H pro R soit H pro S. Cette stéréospécificité a récemment été analysée et a fait l'objet d'un modèle théorique (3).

La réaction $\text{NADPH} + \text{NAD}^+ \rightleftharpoons \text{NADP}^+ + \text{NADH}$ est catalysée par des transhydrogénases.

I.2. Modifications du coenzyme naturel

Avant de passer à la partie principale de notre analyse, il faut signaler un certain nombre de travaux constitués par des modifications du coenzyme et par la *mise en œuvre du coenzyme modifié en présence de l'enzyme* (4).

Très brièvement, on peut signaler que toutes les modifications ont changé l'activité du « système », en général en la diminuant, dans la plupart des cas en conduisant à une désactivation complète.

Les modifications apportées au coenzyme ont été :

- suppression de l'adénine (cette suppression entraînant une totale désactivation, ce qui prouve l'importance de l'adénine dans la fixation à l'enzyme);
- remplacement de l'adénine par un autre fragment purique, ce remplacement conduisant usuellement à des « systèmes » efficaces;
- remplacement de la nicotinamide par d'autres fragments pyridiniques : ceci modifie le potentiel redox tout en maintenant souvent l'activité;
- modification de la partie « phosphate », conduisant en général à des inhibiteurs;
- remplacement du D-ribose par du L-ribose ou par du glucose, entraînant la désactivation totale;
- remplacement du ribose par une chaîne aliphatique, entraînant une diminution ou une suppression de l'activité;
- suppression des groupements hydroxyle du ribose, entraînant une désactivation ou une inhibition.

II. Réductions par les dihydropyridines simples; remarques concernant le mécanisme réactionnel

Synthèse et chimie des dihydropyridines ont été passées en revue (6). Si la « queue nucléotide » du NADH n'est pas indispensable à la réduction, le donneur dihydropyridinique doit nécessairement être de type-1,4 et comporter un groupement attracteur d'électrons en -3 ou -5. Les modèles simples les plus fréquemment utilisés sont les dihydronicotinamides N-alkylés sur l'azote hétérocycle (type 1) et l'ester de Hantzsch (type 2) éventuellement N-alkylé (figure 6). Diverses modifications

Il apparaît donc que des modifications parfois mineures du coenzyme sont susceptibles de supprimer toute activité. Dans ces conditions, la préparation d'analogues synthétiques efficaces pourrait sembler a gageure. En fait, de nombreux travaux dans ce sens ont été couronnés de succès, ce qui est dû au fait que ces analogues du coenzyme seront mis en œuvre sans utiliser l'enzyme dont les exigences de complémentarité fonctionnelle et topologique sont extrêmement précises ».

I.3. Les analogues synthétiques du NADH

Il s'agit non seulement de remplacer la molécule de coenzyme par une molécule de synthèse, mais encore de la mettre en œuvre en l'absence d'enzyme.

Le modèle synthétique devra donc comporter l'élément dihydropyridinique-1,4 comme donneur d'hydrure, être apte à activer le substrat (rôle du cofacteur de l'enzyme), être sélectif et en particulier énantiosélectif, enfin fonctionner de façon catalytique c'est-à-dire impliquer un système de régénération de la fonction dihydropyridine-1,4 à partir du sel de pyridinium formé dans la réduction du substrat.

Ce système idéal n'a pas encore été réalisé et ce sont donc les approches que nous allons discuter. Nous examinerons successivement *les modèles simples* c'est-à-dire aptes à effectuer la réaction chimique de réduction, aptitude liée au problème de l'activation de la réaction, le problème de la fixation du substrat, puis le problème de l'énantiosélectivité et enfin le problème posé par la réalisation d'un processus catalytique.

Certains points ont été discutés dans (2); (5) commente un modèle particulier que nous discuterons également.

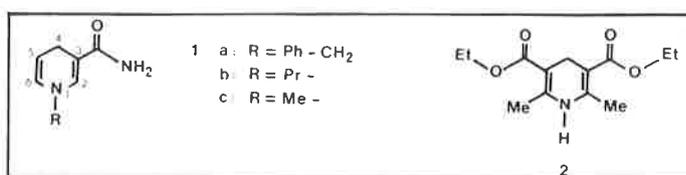


Figure 6. Modèles simples usuels.

apportées à 1 ou 2 ont été effectuées; nous les signalerons si elles ont conduit à des résultats particuliers.

Lors de la réduction d'un substrat, le réactif de type 1 est transformé en sel de pyridinium. Les sels de pyridinium sont aisément retransformés en 1, en particulier par action du dithionite de sodium. Il n'en est pas de même avec les dérivés N-hydrogénés qui sont transformés en pyridines, plus difficilement retransformables en dihydropyridine-1,4. Ceci limite l'intérêt du réactif 2, s'il n'est pas N-alkylé.

De nombreux auteurs ont étudié la transhydrogénation (7) (figure 7) :

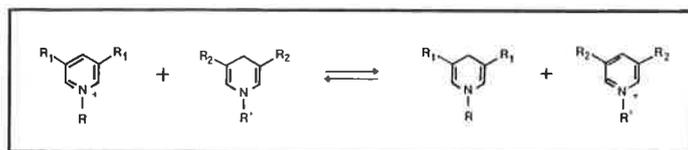


Figure 7. Transhydrogénation.

La position de l'équilibre est fonction des potentiels redox respectifs.

Les réactions de réduction d'un substrat sont souvent très lentes et les rendements souvent faibles et il est en général nécessaire d'activer le substrat (cf. plus loin).

Les seuls substrats réduits en milieu aprotique et sans activation sont des thiobenzophénone, l'hexachloroacétone, la trifluoroacétophénone, diverses α -étones ou esters et acides éthyléniques conjugués, des α -cétone-esters aromatiques, des doubles liaisons C—C activées (dérivés du stilbène porteur de fonctions esters ou nitriles), des accepteurs π tels des quinones ou le TCNQ, des dérivés nitrés aromatiques, enfin des sels d'acridinium et des sels d'imminium. Dans ces cas là, l'activation améliore le résultat; dans les autres cas, elle est indispensable.

Ont pu être réduits avec activation, des imines, des aldéhydes et des cétones aromatiques, des étones, des α -dicétones, des α -cétone-esters et cétone-alcools, des sels de diazonium, des sels de sulfonium et des disulfures. L'activation photochimique du réactif a permis la réduction d'halogénures d'alkyle, de sulfonates, de dérivés nitrés aliphatiques et d'organo-mercuriques. Nous ne détaillerons pas ces travaux qui pour l'essentiel sont répertoriés dans (2c) et (6). Nous ferons seulement, à ce stade, quelques remarques concernant le mécanisme réactionnel.

Il semble que différents mécanismes interviennent selon les cas, transfert direct d'hydrure ou mécanismes multiétapes avec transfert mono-électronique [cf. (8) et réf. cit.] (figure 8). Après avoir fait l'objet de longues controverses, l'intervention de différents

III. Activation du substrat

Cette fonction est assumée par le cofacteur incorporé à l'enzyme. Avec les modèles synthétiques, elle est en général réalisée par un électrophile, soit un cation métallique, soit un proton (figure 9). D'autres processus, plus exceptionnels, seront également discutés.



Figure 9. Activation électrophile d'un groupement carbonyle.

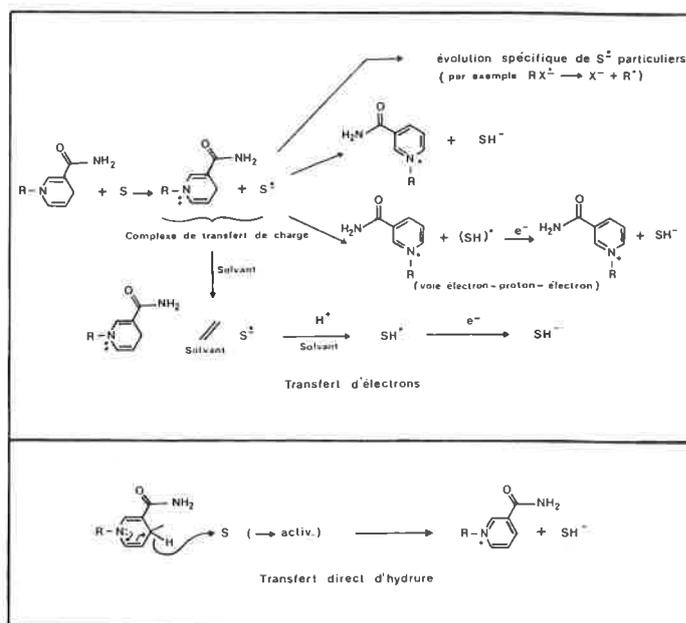


Figure 8. Mécanismes réactionnels.

mécanismes est admise aujourd'hui; il a été d'ailleurs montré par voie théorique que le mécanisme d'oxydation des dihydropyridines était dépendant du substrat (9).

Les premières études de modèles du NADH concluaient en général au transfert direct d'hydrure; ce mécanisme semble effectif dans certains cas, étayé par des preuves expérimentales [outre les références citées dans (8), cf. (10)]. Plus nombreux sont les travaux concluant aux mécanismes multiétapes avec transfert initial d'un électron, suivi de différents processus selon les cas. Le principe employé dans la plupart des études consiste à utiliser un modèle deutérié sur le carbone 4 et à comparer l'effet isotopique cinétique (kH/kD) au rapport isotopique (YH/YD) dans le produit. Si le premier rapport est notablement inférieur au second, on conclut au mécanisme multiétapes. En fait, il a été montré que l'inégalité de ces rapports ne permettait pas de conclure, pouvant provenir de diverses causes secondaires. Des anions radicalux intermédiaires ont été détectés par RPE dans certains cas, mais là encore il a été montré que des artefacts étaient possibles. Dans le cas du processus multiétapes, différentes voies peuvent être suivies. Ohno a montré que si le substrat renfermait un anion radical suffisamment stable et si le solvant était apte à séparer les charges, il pouvait y avoir capture d'un proton du solvant par le substrat (11); la séparation de charge peut être réalisée à la surface de micelles (8).

Les chaînes radicalaires mises en évidence dans les processus de photoactivation (cf. plus loin) peuvent être différentes.

Si le mécanisme mis en jeu est un transfert direct d'hydrure, cette réaction est comparable aux réductions par les hydrures métalliques complexes pour lesquels il a été montré la nécessité de la catalyse électrophile soit par un cation métallique en général alcalin, soit par un solvant protique en l'absence de cation; la complexation par le métal (ou la protonation) abaisse le niveau d'énergie de l'orbitale basse vacante (LUMO) facilitant l'interaction avec l'orbitale haute occupée (HOMO) du réactif (12). Certains substrats portant des substituants aromatiques ont leur LUMO abaissée par la conjugaison avec le substituant et peuvent réagir sans l'activation électrophile (12c). La situation est donc tout à fait comparable dans le cas des analogues du NADH.

Si le mécanisme mis en jeu est multiétapes impliquant un transfert

monoélectronique, l'activation par le cation métallique est également effective puisqu'il est connu que l'abaissement de la LUMO accroît l'affinité électronique.

III. 1. Activation par les ions métalliques divalents

III.1.1. Cas général

Les cations alcalins ne semblent pas en général susceptibles d'activer les réductions par les analogues du NADH (Ohno a cependant montré que le perchlorate de lithium catalysait la réduction d'un imino-ester par l'ester de Hantzsch, alors qu'il ne catalysait pas celle d'un céto-ester (13). Ceci montre que le processus d'activation n'est pas tout à fait identique à celui mis en cause avec les hydrures tels LiAlH_4 .

De très nombreuses réactions sont, en revanche, activées par Mg^{++} ou Zn^{++} , d'autres ions tels Ni^+ , Mn^{++} , Co^{++} (14) ou encore Pb^{++} , Cd^{++} et Cu^{++} (15). Les accélérations peuvent atteindre des facteurs de l'ordre de 10^6 . L'acétonitrile est le solvant le plus utilisé. L'activation par M^{++} peut même être opérante dans le cas de photoréductions (16). Il faut signaler toutefois que certaines réactions sont ralenties par la présence du M^{++} (17) et que dans certains cas, l'accélération atteint un maximum, puis est suivie d'un ralentissement lorsque croît la concentration en M^{++} (18).

Comment expliquer ces observations? Comment justifier la nécessité de divalence du cation?

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la formation d'un complexe entre le réactif dihydronicotinamide et le cation métallique, qui s'établirait avec l'oxygène de la fonction amide. Il y aurait donc formation d'un complexe réagissant ternaire « réactif - M^{++} - substrat » (18, 19). Tanaka a étudié le complexe 1 : 1 formé dans l'acétonitrile entre la N-benzyl dihydronicotinamide **1a** et Mg^{++} ($K = 1,2 \cdot 10^4 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ à 298 K) (17f); un substrat tel le TCNQ qui n'interagit pas avec Mg^{++} , voit sa réduction ralentie en présence du cation par un facteur égal à 23. Les substrats portant des groupements très attracteurs d'électrons ($\text{CCl}_3 - \text{CO} - \text{Ph}$; m , m' , CF_3 , NO_2 , $-\text{C}_6\text{H}_3$, $-\text{CO} - \text{CF}_3$ ou encore les sels d'acridinium) donnent lieu aux mêmes remarques (17c, 17g, 17a).

Hood (19b) a montré que la formyl-2 pyridine réagissait, en présence de Zn^{++} , 200 fois plus vite avec la N-N' diéthylamide dérivée de **1a** qu'avec **1a**: or les complexes formés par **1a** avec Zn^{++} sont plus stables que ceux formés par la diéthylamide [**1a**- Zn^{++} : $K = 1$; (**1a**)₂- Zn^{++} : $K = 1,7$; ($\text{Et}_2\text{N} - \text{1a}$)- Zn^{++} : $K = 0,07$; ($\text{Et}_2\text{N} - \text{1a}$)₂- Zn^{++} : $K = 0,7$].

Le modèle de Murakami discuté plus loin, dans lequel Zn^{++} est directement lié au réactif, implique également un effet retardateur dû à l'ion métallique.

Les observations expérimentales sont donc interprétées en fonction de la stabilité du complexe ternaire et des polarisations relatives induites sur les deux ligands (10, 18a, 19, 20). Pandit (18a, 10) penche pour un processus réactionnel du type « modèle + (substrat... Mg^{++}) → produit », l'excès de Mg^{++} entraînant la désactivation du modèle par complexation.

Il semble donc que si les ions M^{++} activent le substrat, la complexation au modèle soit désactivante. Il y a là une contradiction apparente avec la nécessité de divalence du cation activant. Nous pensons que cette nécessité provient du rôle de fixation du substrat au réactif, assuré par le métal divalent dans le complexe ternaire qui devrait idéalement refléter le schéma de la figure 10 (nous discuterons plus loin l'aspect « fixation du substrat »):

Il est en effet certain que plus le complexe ($\text{M}^{++} \dots$ substrat) est stable, plus l'activation est importante. Ainsi, si le substrat chélate

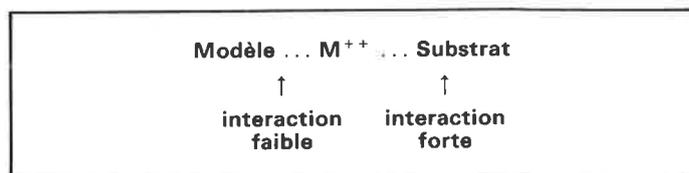


Figure 10. Complexe ternaire « idéal ».

M^{++} grâce à deux sites de complexation, l'activation est plus efficace (15, 20b, c, d, 18a): divers exemples de substrats ainsi complexés sont représentés sur la figure 11.

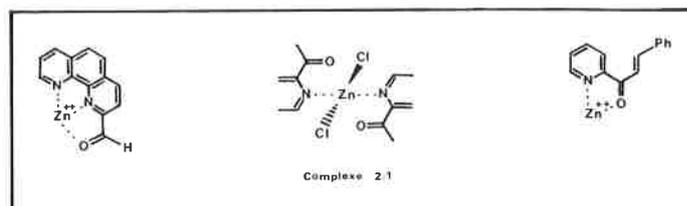


Figure 11. Chélation par le substrat.

Plusieurs des auteurs précédemment cités envisagent le complexe ternaire dans l'état de transition plutôt que dans l'état initial (10). L'effet d'activation lié au mécanisme monoélectronique a été discuté spécifiquement (17g, 19, 20a, 20e).

Remarques concernant le solvant

Toutes les études précédentes ont été réalisées en milieu aprotique. Shinkai a étudié, dans l'eau, le rôle de Ni^{++} et Zn^{++} sur la réduction par un modèle de type dihydroquinoline (20d). Seuls les substrats chélatants, susceptibles d'une compétition avec l'eau en leur faveur, vis-à-vis de la complexation du cation métallique, subissent l'effet d'activation: bibenzyle, benzoyl formiate d'éthyle et trifluoroacétone ne sont pas activés alors qu'ils le sont dans l'acétonitrile.

L'utilisation de $\text{Mg}^{++}(\text{EtOH})_6(\text{ClO}_4^-)_2$ ou de son homologue zincique, supprime les problèmes de solubilité posés en milieu organique avec les chlorures et perchlorates de zinc ou de magnésium (18a).

Nous montrerons, dans un prochain paragraphe, que le cation métallique joue non seulement un rôle dans le processus d'activation, mais intervient également au niveau de la stéréochimie dans le cas des modèles énantiosélectifs.

III.1.2. Modèles impliquant un site de fixation particulier du cation métallique

La complexation de M^{++} , par l'oxygène de la fonction amide du modèle, peut entraîner un effet retardateur, mais cette complexation est néanmoins utile pour permettre le rapprochement du réactif et du substrat dans un complexe ternaire. Murakami a également démontré et exploité cette observation à partir des modèles 3 et 4 de la figure 12 (21, 17d).

Les cyclophanes 3 et 4 forment des complexes stables avec Zn^{++} dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}$ (100:1 en volume); les constantes de complexation sont données sur la figure 12.

L'hexachloroacétone est réduite 13 fois plus vite par 3 en l'absence de Zn^{++} qu'en sa présence; elle est réduite 3 fois plus par 4 que par son complexe zincique 1:1. En revanche, elle est réduite 7 fois plus vite par le complexe 2:1 de 4 que par 4 en l'absence de Zn^{++} . Dans les complexes 1:1, la fonction amide de l'élément nicotinamide est directement liée au cation, entraînant l'effet

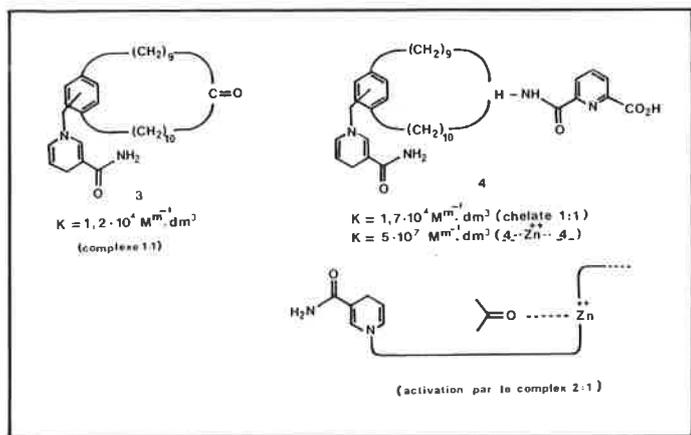


Figure 12. Fixation de Zn^{++} par 3 et 4.

retardateur : dans le complexe 2 : 1, la fonction amide n'est pas complexée, le substrat est toujours activé et c'est une accélération qui est globalement observée.

Le modèle énantiosélectif du type « bis NADH » mis en œuvre par Baba implique la chélation de Mg^{++} par le réactif, mais utilise les fonctions amides des éléments nicotinamides; il sera décrit plus loin (6-1).

Les modèles énantiosélectifs de Kellog, qui seront également discutés plus loin, impliquent la fixation du cation par un éther-couronne; l'élément dihydropyridinique est incorporé à la chaîne cyclique et il semble qu'un oxygène amidique soit impliqué dans la complexation.

III.2. Catalyse acide et activation par liaison hydrogène

Les modèles usuels du type 1 se décomposent en présence d'acide; il a été montré qu'ils subissaient une hydratation (22). Les études de catalyse acide impliquent soit d'utiliser un substrat dont la réduction est plus rapide que la réaction de décomposition du réactif, soit d'utiliser un réactif relativement stable ou stable en milieu acide.

Plusieurs auteurs ont montré que l'adjonction d'acide au solvant non aqueux accélérerait la réduction de substrats carbonylés (23a, b, c) (la simple adjonction d'eau au milieu DMSO ou acétonitrile accélère notablement la réduction de la trifluoroacétophénone (23a) ou de doubles liaisons C—C déficientes en électrons (23d, e). Le chlorhydrate de triéthylamine, dans le méthanol, sert de source de proton et accélère ou permet la réduction de bases de Schiff; par ailleurs, les chlorhydrates d'imine réagissent beaucoup mieux que les imines elles-mêmes (24).

Des imines, qui ne sont pas réduites dans des solvants neutres par l'ester de Hantzsch 2, le sont dans l'acide acétique avec des rendements de 80 à 90 % (25).

Les dihydroquinolines de type 5, stables en solution acide, sont en fait les réactifs de choix pour les études de catalyse acide (26) (figure 13).

En solution dans l'acide acétique, l'addition d'acide chlorhydrique permet la réduction par 5, de l'acide benzoïque, la formyl-4

IV. Activation du réactif

IV.1. Activation par transfert de charge

Un complexe de transfert de charge entre réactif du type dihydronicotinamide et substrat très accepteur d'électrons (en

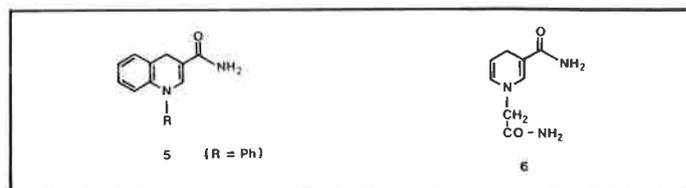


Figure 13. Modèles utilisables en milieu acide.

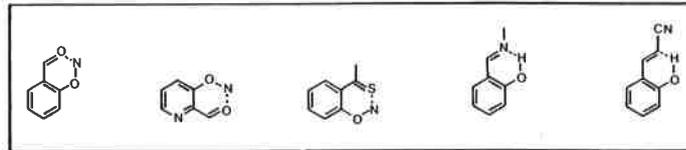


Figure 14. Auto-activation du substrat par liaison-H intramoléculaire.

pyridine et la cyclohexanone (26a). 5 peut être utilisé en solution aqueuse (26b) : la réduction de la trifluoroacétophénone est catalysée par les acides (pente de la courbe de Bronsted : -0,20).

6 (figure 13) qui est stable dans une zone de pH plus étendue que les modèles de type 1 a également été utilisé en solution aqueuse pour réduire des trifluorométhyl aryl cétones (27).

En solution aqueuse, 1 peut non seulement subir une hydratation mais également une addition covalente du substrat : un adduit a été isolé entre 1a et la formyl-2 pyridine, alors que cette dernière est normalement réduite dans l'acétonitrile en présence de Mg^{++} (28).

Les substrats susceptibles de liaison hydrogène intramoléculaire avec le groupement fonctionnel à réduire sont beaucoup plus facilement réduits (29, 14, 23a, 24). C'est le cas de thiobenzophénones *o*-hydroxylées (29b), de 3-hydroxy-2 formyl pyridines (14) et de 3-hydroxy-4 formyl pyridines (29a) ainsi que de base de Schiff orthohydroxylées (24), d'aldéhyde salicylique (29c) en *o*-hydroxy styrènes porteurs de groupements attracteurs sur la double liaison (23d) (figure 14).

III.3. Catalyse par les acides de Lewis

Très récemment, Ohno a examiné l'influence de divers acides de Lewis sur le cours de la réduction de l'aldéhyde benzoïque (30). Les modèles usuels (type 1) n'étant pas insensibles aux acides de Lewis, il utilise un dérivé de type dihydroquinoline 5, dans le THF. Les améliorations de rendement en alcool sont dans l'ordre $2AlCl_3 > 1AlCl_3 > 2TiCl_4 > 2ZnCl_4$; BF_3 et $SbCl_3$ s'avèrent inopérants. L'effet observé ne correspond pas à la propension de l'acide à former un complexe avec le groupement carbonyle, ce qui est interprété par l'intervention d'une interaction avec le modèle dihydropyridine. D'autres aldéhydes sont également réduits en présence d' $AlCl_3$.

III.4. Catalyse par des complexes de métaux de transition

Des acétates allyliques sont réduits en alcènes par 1b dans l'acétonitrile avec activation catalytique par les complexes $RhCl(PPh_3)_3$, $PdCl_2(PPh_3)_3$, $NiCl_2(PPh_3)_2$ et $RuCl_2(PPh_3)_3$, le rhodium s'avérant le plus efficace (31).

particulier sel de pyridinium dans le cas des transhydrogénation) a souvent été envisagé lors des études de mécanismes réactionnel. Ce complexe qui peut se développer dans l'état de transition plutôt qu'au stade initial (cas du processus multiétapes), n'est pas à

proprement parler une « activation du réactif », mais un aspect de la réaction lié à certains substrats.

Murakami a préparé une série de modèles complexes 7 à 12 (figure 15) qu'il a mis en œuvre vis-à-vis de la réduction de l'hexachloroacétone (32).

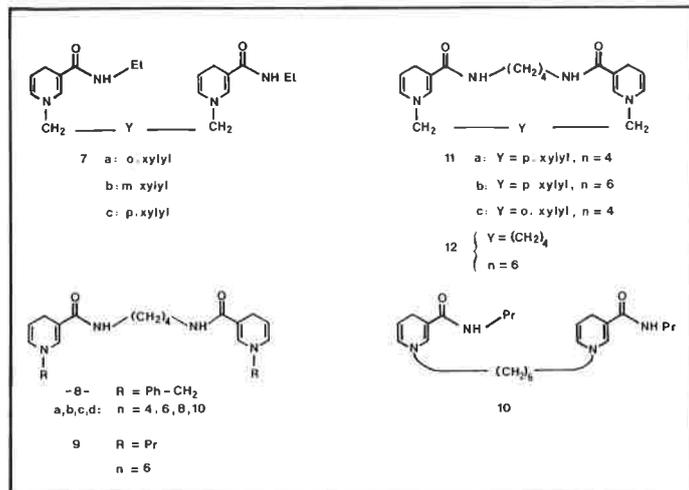
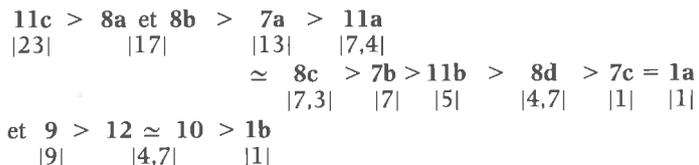


Figure 15. Bis dihydropyridines de Murakami.

(Les modèles de type 7 sont partiellement rigides, les modèles de type 8, 9, 10 sont flexibles et les modèles 11, 12 sont rigides).

La réduction de l'hexachloroacétone en alcool est quantitative, mais les réactivités dépendent largement du modèle utilisé. L'ordre est le suivant au sein des deux séries (| | : réactivités relatives) :



L'accélération est due à une interaction de transfert de charge dans l'état de transition entre les deux groupements dihydronicotinamides face à face. Les modèles les plus réactifs peuvent assumer cette géométrie sans introduire de contrainte; cette géométrie est déjà présente dans le produit de départ pour 11c (figure 16).

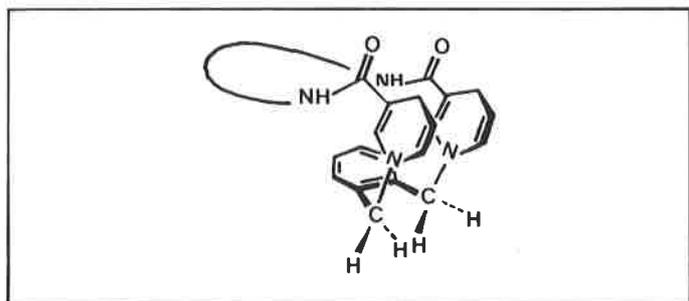


Figure 16. Géométrie « face à face ».

Le processus d'activation mis en jeu est celui de la figure 17.

IV.2. Activation photochimique du réactif

L'ester de Hantzsch, 2, qui ne se photodimérise pas, est le réactif le plus intéressant. La photoactivation du réactif permet d'accroître le

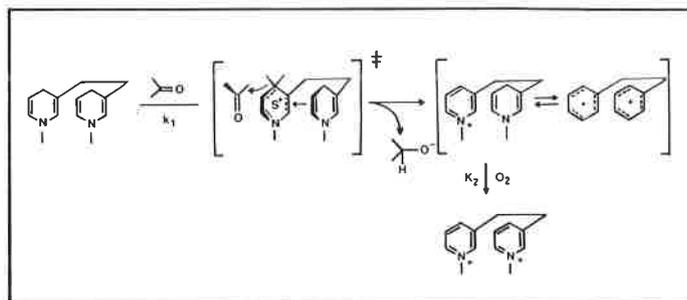


Figure 17. Complexe de transfert de charge dans l'état de transition.

nombre de substrats réductibles. La découverte du processus radicalaire en chaîne avec un rendement quantique élevé, dans la réduction du bromotrichlorométhane par 2 (33a) a stimulé de nombreuses études (33b à h). Divers halogénures d'alkyle sont réduits en alcanes par 1a sous irradiation à 350 nm (33b); les auteurs proposent la chaîne de la figure 18 (1a : BzNAH) :

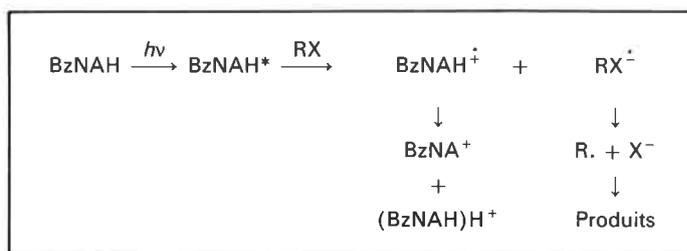


Figure 18. Photoréduction des halogénures d'alkyle.

1a et 2 réduisent maléates et fumarates de méthyle en succinate sous irradiation à 350 nm dans la pyridine avec des rendements de 60 à 70 % alors que la réaction est pratiquement nulle dans l'acétonitrile (33c). Des imines sont photoréduites par 2, dans le benzène, avec d'excellents rendements (33d). Ono a sélectivement réduit (C—NO₂ → C—H) des nitriles, cétones et esters α-nitrés aliphatiques par 1a (33e); des acétates mercuriques de type R—HgOAc ont été transformés en alcanes (33f); des disulfures sont coupés pour donner des thiols (33g) et des sulfonates α-carbonylés sont réduits en dérivés carbonylés (33h).

La réaction intramoléculaire de la figure 19 a été observée en solution diluée dans le benzène (34) :

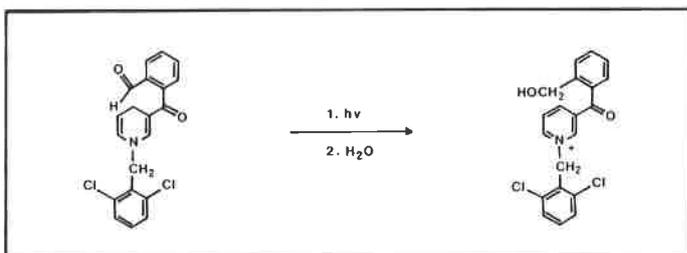


Figure 19. Réduction photochimique intramoléculaire.

La réaction peut être parfois améliorée par des photosensibilisateurs tels Ru (2,2'-bpy)₃Cl₂ (35) : réduction de sels de sulfonium (35a), de doubles liaisons C=C appauvries en électrons (35b), d'aryl cétones ou aldéhydes (35c); dans ce dernier cas, l'utilisation de 1a entraîne surtout des adduits avec le réactif.

V. Activation par effet de milieu

V.1. Immobilisation sur polymère

Il semble que la première tentative soit due à Tsuchida (36) qui n'a pu préparer que les oligomères du N(*p*-vinylbenzyl)-3 carbamoyl dihydropyridine. Ces oligomères réduisent divers colorants tels le bleu de méthylène et le vert malachite; ils réduisent également l'hémine en hème.

Les résultats les plus spectaculaires et les plus prometteurs ont été décrits par Queguiner (37). La dihydronicotinamide est greffée, par l'azote pyridinique sur la résine de Merrifield (copolymère partiellement halogéné de styrène et de divinyl benzène). De nombreux substrats carbonyles (Ar—CHO, 2, 3 et 4 formyl pyridines, furfural, aryl cétones, céto-esters), sont réduits avec des rendements souvent quantitatifs. Si on utilise **1a** au lieu du réactif immobilisé, les rendements sont nuls ou plus faibles. Le réactif de Queguiner implique non seulement une amélioration des résultats mais est d'un emploi beaucoup plus aisé que les réactifs usuels, au niveau du recyclage du réactif et au niveau de la séparation des produits de réduction.

V.2. Réactions en phase micellaire

Des complexes de transfert de charge sont formés en milieu aqueux entre la dihydronicotinamide **1a** et la micelle du bromure de N-lauryl-3 carbamoyl pyridinium (ou celle de poly-N *p*-vinyl benzyl)-3 carbamoyl pyridinium (38). La N-lauryl-3 carbamoyl dihydronicotinamide est également complexée par la micelle. La stabilité des complexes est nettement plus élevée que pour ceux formés en milieu non micellaire entre formes oxydées et réduites

des nicotinamides. Les complexes sont 1:1, c'est-à-dire qu'il y a une molécule de donneur dihydropyridinique par élément pyridinium dans la micelle. L'interaction entre N-lauryl nicotinamide oxydée (pyridinium) et réduite (dihydropyridine) est également accrue dans des micelles non ioniques de polyoxyde d'éthylène ou dans des micelles de CTAB.

Des réactions ont été effectivement réalisées en phase micellaire (8) : ainsi des micelles anioniques de dodécyl sulfate de sodium ralentissent la désulfonation réductrice du trinitro-2,4,6 benzène sulfonate de sodium ou encore la réduction du persulfate de potassium par **1b**. Si on remplace **1b** par son homologue hydrophobe N-hexadécylé, la réduction est inhibée. Au contraire, la polymérisation de l'acrylamide est initiée par la réaction du persulfate de potassium avec **1b** dans le milieu micellaire formé par le dodécyl sulfate de potassium ou par un agent de surface neutre (en l'absence de micelles, il n'y a pas de réaction). Ces résultats sont interprétés par l'exclusion de l'anion radical du substrat (formé par transfert monoélectronique dans la première étape) de la surface de la micelle anionique. Cette exclusion arrête la réaction de réduction et permet la polymérisation dans le milieu environnant.

Le milieu micellaire a encore été utilisé pour induire une enantiosélectivité ainsi que dans un processus photochimique (cf. plus loin).

Il faut remarquer que les études de Shinkai (8, 38) étaient réalisées dans le cadre d'études de mécanismes de réaction et non dans le but d'une activation de réaction. Il est certain que la catalyse micellaire constitue une possibilité d'activation de certaines réductions par les modèles du NADH, possibilité encore peu exploitée.

VI. Fixation du substrat

Compte tenu de l'importance des effets de proximité dans les systèmes enzymatiques, le problème de la fixation du substrat au modèle dihydropyridinique a suscité diverses études tendant à mieux réaliser la fonction de l'enzyme qui positionne coenzyme et substrat de façon à permettre leur réaction.

Avant de décrire les modèles tendant à réaliser cette fonction, nous signalerons l'approche de Overman et Dittmer (39) qui ont essayé sans succès de résoudre le problème de proximité réactif-substrat dans un processus intramoléculaire. Ainsi, par exemple, la molécule de la figure 20 n'est le siège d'aucun transfert d'hydrogène intramoléculaire :

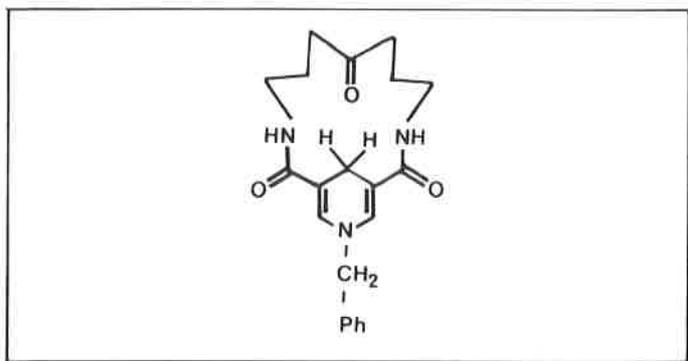


Figure 20. « Aucune réaction intramoléculaire n'est observée ».

(Nous avons précédemment signalé une réaction intramoléculaire photoactivée.)

VI.1. Fixation du substrat par le « relais » de M^{++} fixé au réactif

Nous avons vu que l'activation par les cations métalliques divalents résultait de la complexation au substrat mais impliquait également une interaction avec le réactif, résultant dans la formation d'un complexe ternaire « modèle M^{++} ...substrat ». La complexation « M^{++} -modèle » est en général faible et il peut être impropre à ce stade de considérer qu'il y a authentique fixation du substrat.

Une première approche du problème peut consister à mettre en œuvre une interaction « modèle- M^{++} » plus forte et mieux définie. Cette approche a été réalisée par Baba, Murakami et Kellog et leurs coll.

Le modèle de Murakami a été précédemment décrit [III.1.2; (17d)]. Baba et coll. ont mis en œuvre un système bis-NADH qui chélate l'ion Mg^{++} (40) (figure 21).

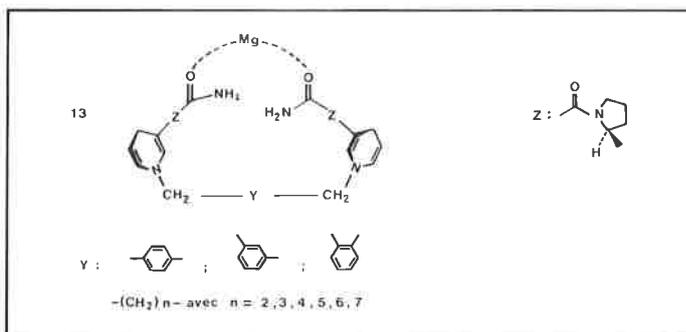


Figure 21. Chélation du métal par le modèle.

La stratégie mise en œuvre par Kellog (6) consiste à complexer fortement l'ion métallique activant par un éther-couronne, l'élément dihydropyridinique faisant partie de la chaîne macrocyclique. Le principe du modèle est représenté sur la figure 22, dans le cas de la réduction d'un groupement carbonyle.

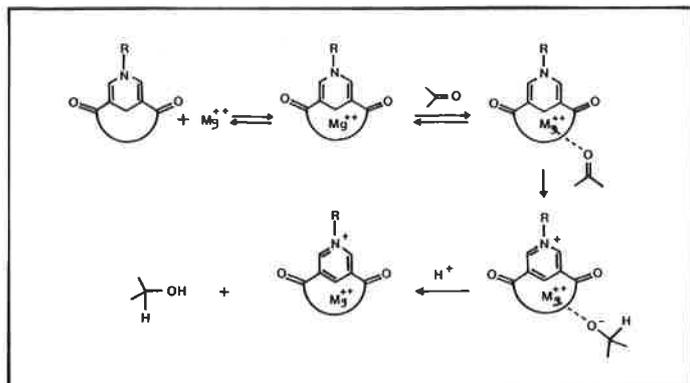


Figure 22. Le modèle de Kellog.

Nous discuterons d'exemples particuliers lors de l'étude des modèles énantiosélectifs.

VI.2. Fixation directe du substrat par un éther-couronne intégré au réactif

Dans le modèle mis en œuvre par Behr et Lehn (41), il n'y a pas activation du substrat au sens où cela était entendu jusqu'ici, mais fixation du substrat sur un récepteur qui implique un site de fixation (éther-couronne) et un site actif (en fait quatre éléments dihydropyridiniques). La figure 23 met en évidence le complexe formé entre substrat et récepteur ($K_s \approx 10^4 \cdot M^{-1}$). Le substrat est transformé en dihydropyridine (il n'y a pas réduction du carbonyle), le transfert d'hydrogène étant bien « intra-complexe ». Les auteurs montrent que la réaction est inhibée par K^+ qui prend la place de l'ammonium dans le complexe avec l'éther-couronne; la réaction intermoléculaire intervient, beaucoup plus lente.

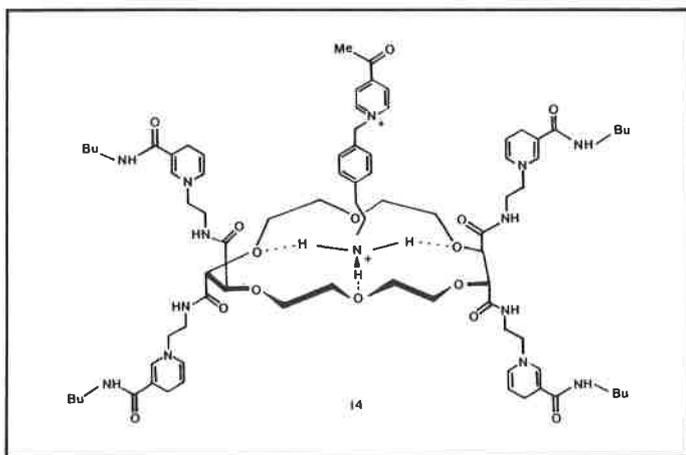


Figure 23. Le modèle de Lehn et Behr.

Ce très joli modèle biomimétique reste limité dans la mesure où le substrat ne peut être que très particulier, impliquant nécessairement « un point d'ancrage » ammonium. De plus le produit de la réaction reste complexé au récepteur.

La fixation du substrat par un éther-couronne a également été effectuée par Kellog (42): dans ce cas, le « site d'ancrage » sulfonium est la fonction qui est réduite, ce qui entraîne la décomplexation des produits de la réaction (figure 24).

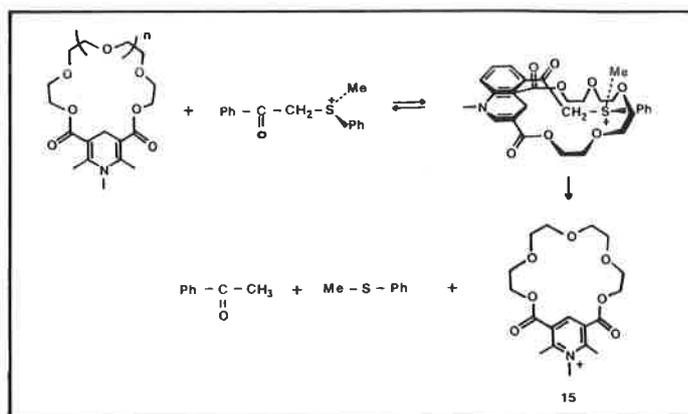


Figure 24. Réduction d'un sel de sulfonium « fixé ».

La réaction est $2,7 \cdot 10^3$ fois plus rapide que si elle est effectuée avec l'ester de Hantzsch N-méthylé; elle est inhibée par adjonction de Na^+ .

La réduction du sel de N-méthyl-3,5 dicarboxyméthylpyridinium qui a lieu normalement avec les modèles 16a et 16b de la figure 25 n'a pas lieu avec 16c (43). Dans ce dernier cas, l'inclusion du substrat dans un complexe de transfert de charge particulièrement stable ($K = 12$ dans MeCN; $K = 36$ dans $CDCl_3$; $K = 250$ dans CH_2Cl_2) n'est pas favorable au transfert d'hydrogène, sans doute du fait d'une topologie inadéquate. 16a et 16b, trop petits, ne peuvent inclure le substrat.

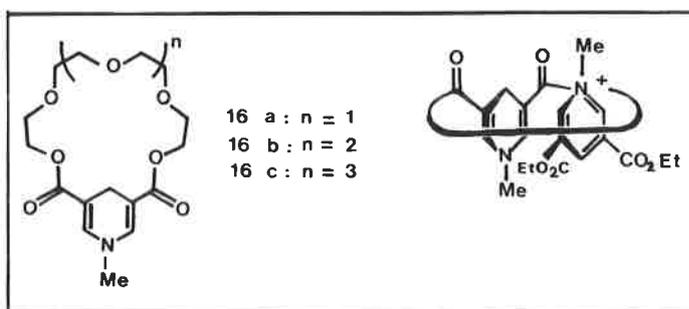


Figure 25. Inclusion du substrat par transfert de charge.

VI.3. Fixation du substrat par inclusion dans la cavité d'une cyclodextrine

La ninhydrine, incluse dans la cavité de la β -cyclodextrine de 17 (figure 26) est quantitativement réduite, 40 fois plus vite que par le NADH (44). 17 est soluble dans l'eau et la complexation « solubilise » le substrat. Ce modèle, peu exploité encore, devrait en outre s'avérer énantiosélectif puisque la cavité est chirale.

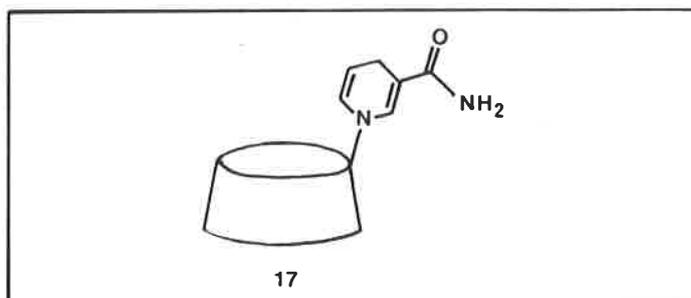


Figure 26. Inclusion du substrat dans une cyclodextrine.

VII. Les modèles énantiosélectifs

Curieusement, un seul auteur a étudié la stéréochimie du processus de transfert d'hydrure dans des réactions diastéréogènes. Pandit a montré que la réaction de l'ester de Hantzsch 2 sur des sels d'iminium et sur des sels d'iminium α -insaturés impliquait une attaque très prépondérante de la face la moins encombrée, la réaction s'avérant même stéréospécifique en série stéroïde (45). La figure 27 présente des exemples tirés de ces travaux.

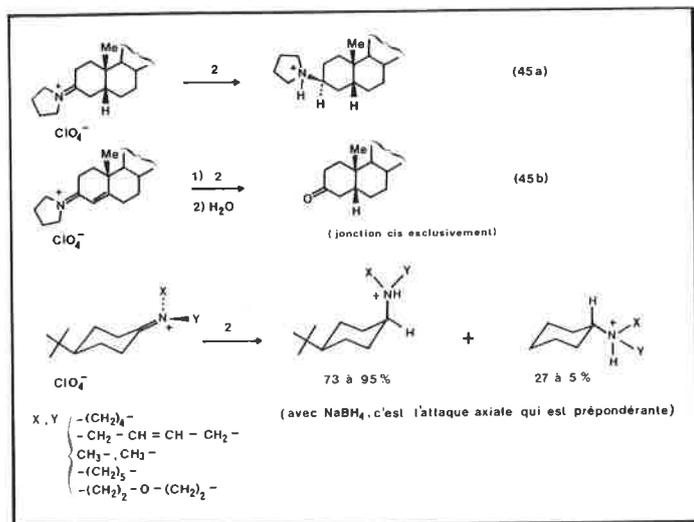


Figure 27. Stéréochimie du transfert d'hydrure.

Le système enzymatique est naturellement stéréospécifique et dès 1975, divers modèles synthétiques étaient conçus dans le but d'effectuer des réductions énantiosélectives. La plupart de ces modèles induisent la sélection par un centre de chiralité sur le modèle utilisé.

VII.1. Transfert de chiralité par la fonction en 3

Ohno a utilisé les réactifs du type 18 et 19 (figure 28).

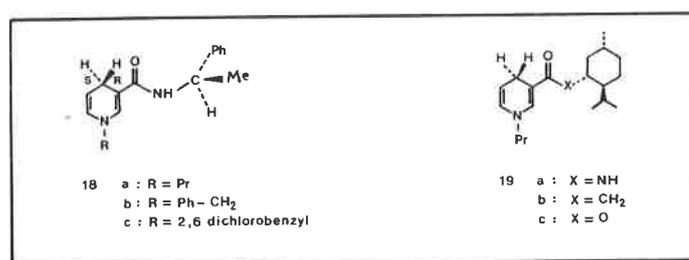


Figure 28. Modèles énantiosélectifs.

Les modèles 18 réduisent énantiosélectivement des α -cétoesters et des α -hydroxyesters, dans l'acétonitrile avec assistance par Mg^{++} ; les rendements optiques varient de 11 % à 20 %, atteignant 38 % dans le cas du pyruvate de butyle (46a). 18a réduit la trifluoroacétophénone, conduisant à l'alcool racémique en l'absence de Mg^{++} , à l'alcool S avec 18aR (ou à l'alcool R avec 18aS) (pureté optique : 16 %) en présence d'une quantité équimoléculaire de Mg^{++} (46b). Mg^{++} joue donc un rôle dans l'énantiosélectivité. Le même réactif réduit l'acétyl-2 pyridine conduisant à l'alcool S avec un excès de 25 % (46c), en présence d'un équivalent de Mg^{++} ; l'excès énantiomérique varie avec le rapport $[\text{Mg}^{++}]/[\text{18}]$. Des observations similaires sont faites dans le cas de la réduction du benzoyl formiate d'éthyle (46c). La pureté optique dépend non

seulement de la stoechiométrie de Mg^{++} , mais varie avec le degré d'avancement de la réaction (46d). 18a réduit également, avec une faible énantiosélection en présence de Mg^{++} , des oléfines appauvries en électrons (47c).

Les modèles 19 réduisent énantiosélectivement le benzoyl formiate d'éthyle en présence de Mg^{++} , 19a s'avérant le plus efficace, l'ester alcool étant obtenu avec un excès énantiomérique de 26 % au lieu de 9 % et 2 % avec 19b et 19c respectivement (47).

D'autres auteurs ont réalisé des études du même type avec les modèles de la figure 29 (48).

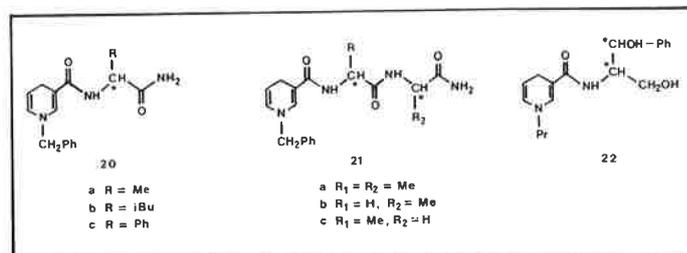


Figure 29. Modèles énantiosélectifs.

Les modèles 23 et 24 réduisent énantiosélectivement le benzoyl formiate d'éthyle en R-mandlate, l'excès énantiomérique dépendant de façon spectaculaire de la nature du métal activant et du substituant R (49) (cf. figure 30).

Modèle	M ⁺⁺	excès % énantiomérique	rendement % chimique
23 a	Mg ⁺⁺	79,1	37,2
	Zn ⁺⁺	4,6	8,4
	Co ⁺⁺	13,5	5
23 b	Mg ⁺⁺	18,3	43,3
	Zn ⁺⁺	32,9	18
	Co ⁺⁺	59,1	23,2
24 c	Mg ⁺⁺	47	34

Figure 30. Modèles énantiosélectifs.

La fixation du réactif N-propyl nicotinamide à une protéine, par le groupement amide, n'entraîne aucune énantiosélection dans la réduction de fluoroacétophénones (50).

L'ester de type Hantzsch (CO_2 -menthyle au lieu de CO_2 Et dans 2), 25, réduit des cétoesters avec des rendements optiques de 16 %, la double induction (substrat : ester de CO_2 -menthyle) entraînait un rendement optique de 78 % (51). 25 réduit également des sels d'iminium prochiraux, avec une très faible énantiosélection.

Les systèmes du type bis-NADH que nous avons présentés au § VI.1 (figure 21) impliquent des rendements optiques pouvant atteindre 98 %, lors de la réduction de céto-esters et d'aryl cétones (40), les meilleurs résultats intervenant pour $\text{Y} = p.\text{C}_6\text{H}_4$ et $n = 6$.

Le modèle de Kellog que nous avons également présenté au § 6.1 (figure 22) a été réalisé avec les éthers-couronnes chiraux 25, complexant Mg^{++} ; le modèle ouvert 26 a été étudié pour comparaison (52) (figure 31).

La réduction d' α -céto esters ($\text{Ph}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{Et}$), de cétones

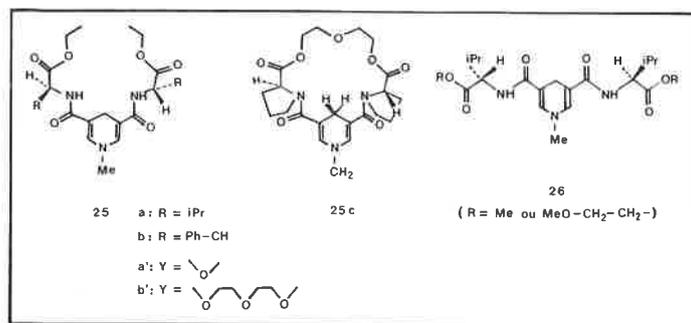


Figure 31. Modèles énantiosélectifs de Kellog.

(Ph — CO — CF₃), d'amides (Ph — CO — NH — R) s'avère très énantiosélective avec tous les récepteurs cycliques (excès énantiononiques de 40 à 86 %). Les rendements chimiques vont de 60 à 80 %. Avec l'homologue ouvert 26, l'excès énantiomérique ne dépasse pas 18 %.

La stéréochimie du complexe ternaire serait celle de la figure 32 justifiant ainsi le sens de l'énantiosélection observée.

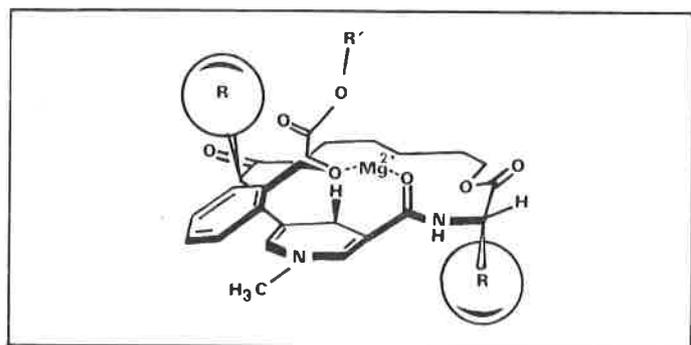


Figure 32. Complexe ternaire avec le modèle 25.

VII.2. Transfert de chiralité par la substitution en 4

Ce procédé utilisé par Ohno s'avère extrêmement efficace, mais la synthèse est malheureusement « self-immolative » (53) (figure 33).

VIII. Vers des systèmes catalytiques

Alors que des centaines d'exemples de réduction par les modèles synthétiques du NADH ont été décrits, les oxydations par des modèles du NAD⁺ sont assez rares (57) et sont même l'objet de controverse quant à la validité du modèle biomimétique considéré (57d). Bien qu'il soit relativement aisé de réduire un modèle simple du NAD⁺ (correspondant au modèle de NADH après réduction d'un substrat) par action du dithionite de sodium, le problème du recyclage de l'agent dihydropyridinique au sein d'un processus catalytique reste le problème majeur dans la mise en œuvre du système (58). Il faut rappeler que l'oxydation et la réduction de NADH - NAD⁺ a lieu à des sites différents des enzymes.

Le recyclage du NADH lui-même, dans la réduction de cyclohexanone en présence d'enzyme peut être réalisé par adjonction de sel de pyridinium (58); des rendements élevés en cyclohexanol sont obtenus, le NADH pouvant être recyclé plus de 14 fois (figure 34).

Les modèles dihydropyridiniques sont solubles dans la plupart des solvants organiques mais insolubles dans l'eau (qui d'ailleurs les attaque) alors que la forme oxydée (sels de pyridinium) est soluble dans l'eau et peu ou non soluble en milieu organique. Ohno a décrit un processus de transfert de phase dans lequel seuls le

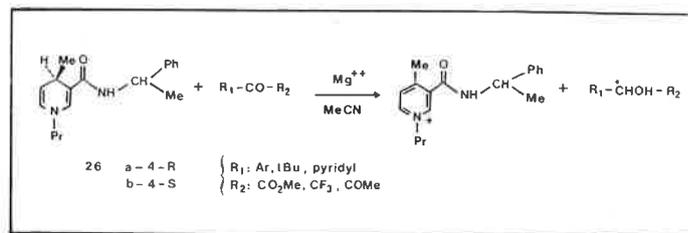


Figure 33. Transfert de chiralité par la substitution en 4.

Le rendement optique n'est jamais inférieur à 60 %, pouvant atteindre 97,6 % avec le benzoyl formiate d'éthyle (26a et 26b permettent respectivement de préparer les deux énantiomères du produit). La chiralité de la fonction en 3 ne joue aucun rôle.

VII.3. Transfert de chiralité par le substituant de l'azote hétérocycle (modèle 1 avec R chiral)

L'accrochage de la dihydronicotinamide à des monosaccharides permet la réduction de sels d'iminium α -insaturés avec des rendements optiques de 3 à 30 % (54). L'accrochage à une protéine permet la réduction de trifluorométhyl aryl cétones avec une faible énantiosélection (50). L'accrochage en position 3 de stéroïdes entraîne également une faible énantiosélectivité (55).

VII.4. Induction de chiralité par le milieu

Une approche différente a été effectuée par Baba (56) qui utilise 1b, achiral, en milieu aqueux, le substrat achiral (CF₃COAr) étant placé dans un environnement hydrophobe chiral;

- des micelles de cholate de sodium (rendement optique : 0,6 à 0,8 %);
- la β -cyclodextrine (rendement optique : 1,1 à 5,8 %);
- l'albumine de sérum de bœuf (rendement optique : 46 %).

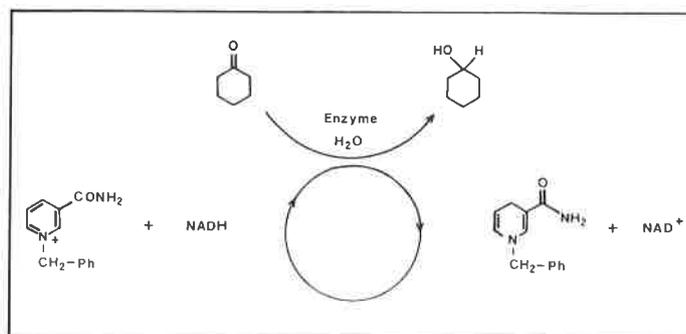


Figure 34. Système catalytique.

substrat et le dithionite de sodium sont consommés (59) (figure 35).

Le processus est appliqué à la thiopivalophénone dans un système H₂O — CH₂Cl₂ avec au départ : 0,1 mmole de S; 0,067 mmole de BN⁺A; 0,75 mmole de Na₂S₂O₄; 0,75 mmole de Na₂CO₃; et

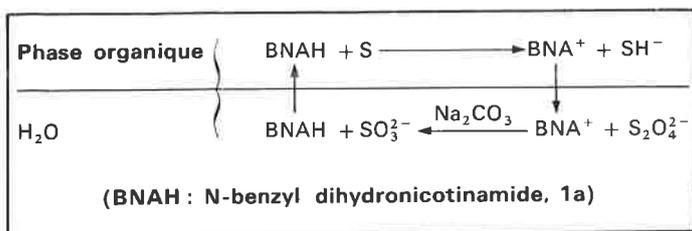


Figure 35. Processus de transfert de phase.

0,27 mmole de Me₃N⁺Bz, Cl⁻, sous argon et à l'obscurité, à température ambiante.

Au bout de deux jours, S est entièrement réduit; en l'absence de BNA⁺, rien ne se passe (ce n'est donc pas S₂O₄²⁻ qui réduit S). 0,2 mmole de S peuvent être totalement réduites avec 0,04 mmole de BNA⁺, ce qui prouve qu'il y a eu au moins 5 cycles. Au-delà de 10 cycles, le SO₃²⁻ accumulé entraîne un ralentissement de la réaction. Le rôle du sel d'ammonium n'est pas connu.

Pour éviter l'accumulation de sous-produits indésirables qui arrêtent le processus catalytique, nous nous sommes intéressés à la régénération électrochimique de l'élément dihydropyridine à partir du sel de pyridinium (travaux en cours). Ce procédé permet, en outre, d'opérer en phase homogène (acétonitrile).

Les propriétés électrochimiques du système redox pyridinium-dihydropyridine ont été abondamment étudiées en milieu aqueux ou non aqueux [(60) et réf. cit.]. La réduction du cation pyridinium s'effectue selon deux transferts monoélectroniques successifs de potentiels bien distincts, le premier formant le radical qui peut se dimériser. La protonation du radical précède le second transfert qui est dépendant du pH (figure 36).

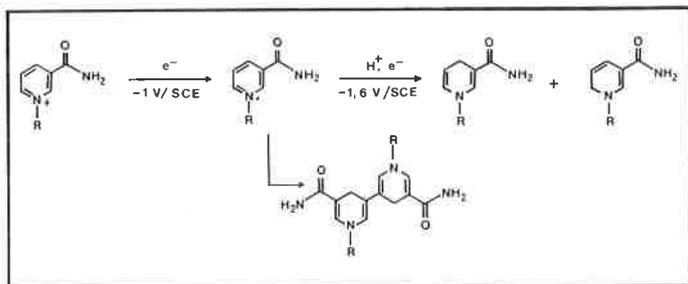


Figure 36. Réduction électrochimique.

L'électrolyse de modèles de NAD⁺ à -1,8 V/SCE, à pH : 7,4 convertit 90 % du sel de N-benzyl nicotinamide en un mélange de dihydropyridines-1,4 et -1,6, l'isomère -1,6 étant le produit primaire de la réaction qui s'isomérisé ensuite en isomère -1,4 (60d). En revanche, les sels de N-phényl nicotinamide conduisent de façon très majoritaire au dérivé, -1,4 qui est le produit primaire de la réaction.

S'il est assez aisé d'éviter la formation du dimère, des modèles

IX. Conclusion et prospective

Nous pouvons, très schématiquement résumer les grands principes qui découlent des travaux que nous avons présentés. La figure 39 présente les différents processus d'activation et de fixation.

Le meilleur modèle doit réaliser, à partir d'une structure unique, les fonctions de l'enzyme, du coenzyme et du cofacteur. Pour cela et

particuliers doivent être utilisés pour éviter la formation du produit -1,6.

Le processus à l'étude dans notre laboratoire est du type représenté sur la figure 37 (MNADH : modèle NADH).

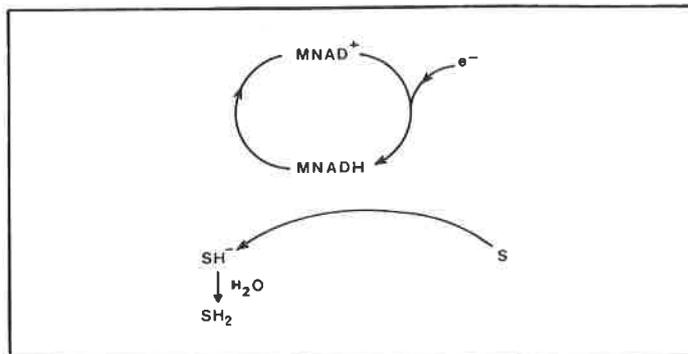


Figure 37. Système catalytique électrochimique.

Ce système ne devrait consommer que de l'eau et des électrons.

Nous décrivons, pour terminer, la micelle photoréductrice mise en œuvre dans l'eau par Tabushi (61) qui implique initialement un photocatalyseur (ZnTPPS), un accepteur d'électron de type sel de quinolinium activé en 3, une source d'électrons (Na₂S₂O₃) et un agent de micellisation (CTAB). Le substrat est le benzoyl formiate de méthyle qui est réduit avec un bon rendement. Le sel de quinolinium est réduit quantitativement après dix minutes d'irradiation (à λ > 370 nm). En l'absence de CTAB il n'y a pas de réaction; il n'y en a pas non plus en l'absence d'irradiation. Le photocatalyseur est recyclé 70 fois. La figure 38 représente schématiquement le fonctionnement du système.

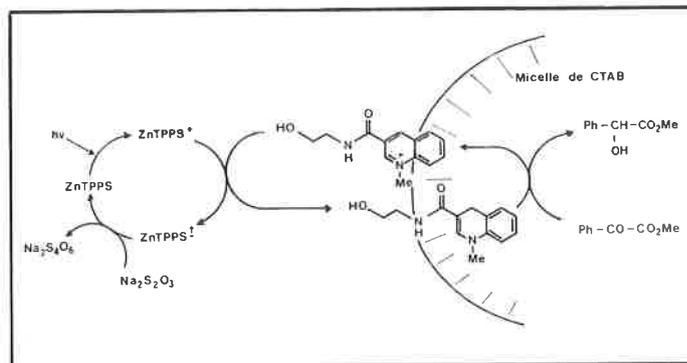


Figure 38. Micelle photoréductrice de Tabushi.

Le transfert de l'agent réducteur dihydropyridinique du milieu aqueux, où il est engendré, à l'intérieur de la micelle est fondamental. Ce système est en partie comparable à celui de Ohno (59) dans la mesure où seul le dithionite est consommé. Il est beaucoup plus « biomimétique ».

compte tenu des idées générales issues des travaux présentés, il nous semble que le modèle sera plus facilement conçu en assemblant (de façon covalente) au moins deux fragments (de fonctions distinctes, le premier étant l'élément dihydropyridinique (ou peut-être mieux encore l'élément dihydroquinolinique), le second étant prévu pour fixer sélectivement le substrat avec une

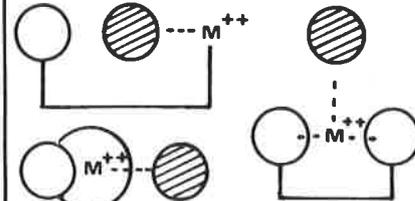
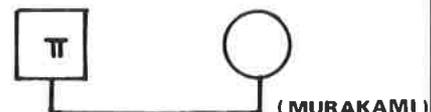
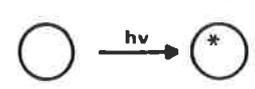
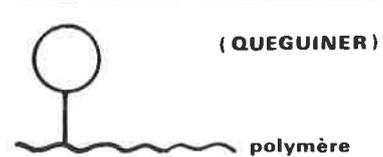
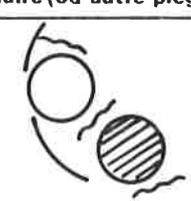
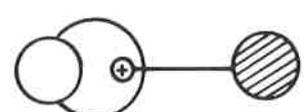
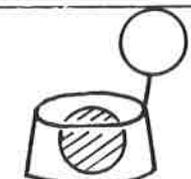
				
ACTIVATION DU SUBSTRAT	Activation «interne»  Substituant très attracteur Liaison-H intramoléculaire	Activation «externe»  E^+ : M^{++} , H^+ , autre électrophile	Activation «externe dirigée» 	
	ACTIVATION DU REACTIF *		Transfert de charge  (MURAKAMI)	Photoactivation 
EFFETS DE MILIEU †	Immobilisation du réactif  (QUEGUINER)		Phase micellaire (ou autre piège "hydrophobe") 	
	PAR LE RELAIS DE M^{++} ACTIVANT			
FIXATION DU SUBSTRAT	Fixation «Floue»  (cas général)		Fixation « dirigée » (Cf activation "externe dirigée")	
	FIXATION DIRECTE			
	 (KELLOG - LEHN)		 (BABA)	
* une interaction $\bigcirc \cdots M^{++}$ est plutôt désactivante † H_2O est plutôt à proscrire; MeCN constitue le meilleur milieu homogène; le transfert de phase facilite la régénération du réactif				

Figure 39. Activation et fixation.

topologie de fixation adéquate. Le modèle de la figure 26 semble le plus proche de cette description. Il pourrait peut-être être amélioré en utilisant une cyclodextrine coiffée, complexant Zn^{++} [du type décrit par Tabushi (62)] ajoutant ainsi le cofacteur à la structure de base (figure 40a). La cyclodextrine pourrait être remplacée par un hétérocyclophane soluble dans l'eau à cavité hydrophobe impliquant des « tentacules » portant le fragment dihydropyridinique [cf. (63) en ce qui concerne les hétérocyclophanes podants], ayant ainsi la possibilité de former des micelles (figures 40b). Dans cette optique, on peut également envisager l'utilisation de la pseudo-cavité hydrophobe de podants conçus à partir d'un éther-couronne, le cofacteur M^{++} étant alors incorporé à la structure de base (figures 40c et d). On peut encore envisager de fixer le substrat par coordination avec le métal de transition intégré à un macrocycle de base (figure 40d).

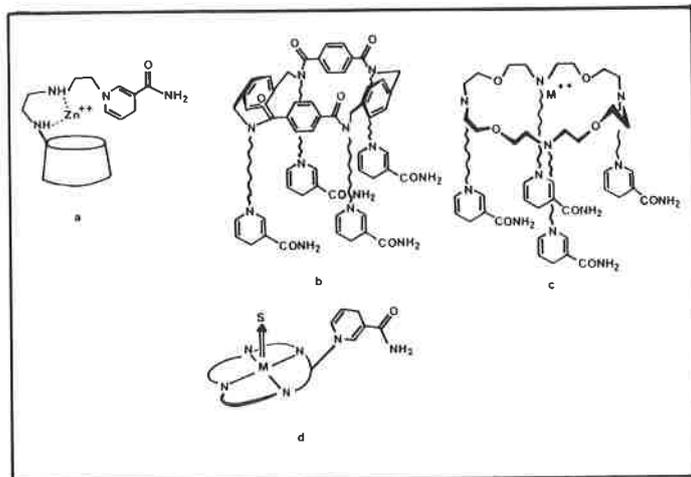


Figure 40. Modèles potentiels (la dihydropyridine peut également être « accrochée » par la fonction amide).

Une porphyrine « picket fence » peut constituer un cas particulier de d (figure 40d).

Nous avons entrepris, dans notre laboratoire, la synthèse de modèles du type représenté sur la figure 41. Ces modèles impliquent une barrière chirale susceptible d'entraîner une énantiométrie et impliquent des cofacteurs potentiels internes à la cavité hydrophobe.

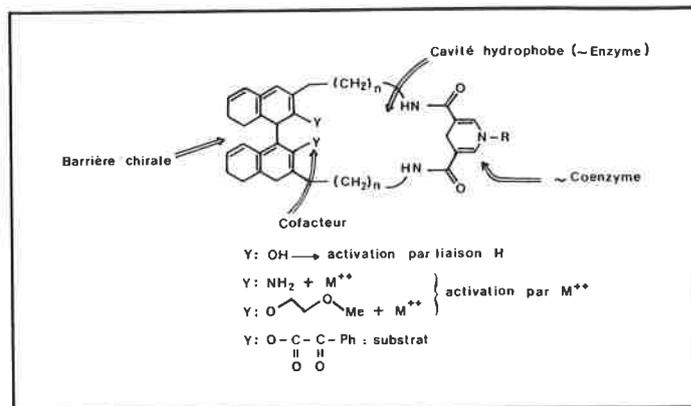


Figure 41. Modèle en cours d'étude.

Ces quelques possibilités évoquées sont loin de représenter toutes les voies envisageables. Le « challenge est ouvert » et il est probable que des modèles de plus en plus sélectifs et de plus en plus performants verront le jour dans les années à venir.

Remerciements : L'auteur remercie M. Claude Joly pour son aide dans la réalisation des figures.

Bibliographie

- (1) a) J. P. Behr : *L'actualité chimique*, Mars 1983, p. 17.
- b) J. M. Lehn : *L'actualité chimique*, Février 1983, p. 7.
- (2) a) A. L. Lehninger : « Biochimie » (Flammarion 1981).
- b) H. B. White : « Pyridine Nucleotide Coenzymes », J. Everse, B. M. Anderson, K. S. You edit. (sous presse).
- c) van-Tamelen edit., « Biorganic Chemistry », Vol. IV (Academic Press 1978).
- (3) K. P. Nambiar, D. M. Stauffer, P. A. Kolodziej et S. A. Benner : *J. amer. chem. Soc.*, 1983, **105**, 5886.
- (4) C. Woenckhaus : *Topics in Current Chemistry*, 1975, **52**, 209.
- (5) R. M. Kellog : *Topics in Current Chemistry*, 1982, **101**, 126.
- (6) a) U. Eisner et J. Kuthan : *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 1.
- b) D. M. Stout et A. I. Meyers : *Chem. Rev.*, 1982, **82**, 223.
- (7) a) T. J. van-Bergen, T. Mulder et R. M. Kellog : *J. amer. chem. Soc.*, 1976, **98**, 1960.
- b) P. van-Eikeren et D. L. Grier : *J. amer. chem. Soc.*, 1977, **99**, 8057.
- c) T. J. van-Bergen, T. Mulder, R. A. van-der-Veen et R. M. Kellog : *Tetrahedron*, 1978, **34**, 2377 et réf. cit.
- d) P. van-Eikeren, P. Kenney et R. Tokmakian : *J. amer. chem. Soc.*, 1979, **101**, 7402.
- (8) S. Shinkai, T. Tsuno, Y. Asatani et O. Manabe : *J.C.S. Perkin Trans. II*, 1983, p. 1533.
- (9) S. Inagaki et Y. Hirabayashi : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1977, **50**, 3360.
- (10) J. B. Stevens et U. K. Pandit : *Tetrahedron*, 1983, **39**, 1395.
- (11) a) A. Ohno, T. Shio, H. Yamamoto et S. Oka : *J. amer. chem. Soc.*, 1981, **103**, 2045.
- b) S. Yasui, K. Nakamura, A. Ohno et S. Oka : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1982, **55**, 196.
- (12) a) J. L. Pierre et H. Handel : *Tet. Lett.*, 1974, p. 2317.

- b) J. L. Pierre, H. Handel et R. Perraud : *Tetrahedron*, 1975, **31**, 2795.
- c) A. Loupy, J. Seyden-Penne et B. Tchoubar : *Tet. Lett.*, 1976, p. 1677.
- (13) K. Nakamura, A. Ohno et S. Oka : *Tet. Lett.*, 1977, p. 4593.
- (14) S. Shinkai et T. C. Bruice : *J. amer. chem. Soc.*, 1972, **94**, 8258.
- (15) M. Shirai, T. Chishina et M. Tanaka : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1975, **48**, 1079.
- (16) Y. Ohnishi, M. Kagami et A. Ohno : *Tet. Lett.*, 1975, p. 2437.
- (17) a) S. Shinkai, T. Ide, H. Hamada, O. Manabe et T. Kunitake : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1977, p. 848.
- b) A. Ohno, H. Yamamoto et S. Oka : *Tet. Lett.*, 1979, p. 4061.
- c) D. C. Dittmer, A. Lombardo, F. H. Batzold et C. S. Green : *J. org. Chem.*, 1976, **41**, 2976.
- d) Y. Murakami, Y. Aoyama et J. Kikuchi : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1982, **55**, 2898.
- e) A. Ohno, S. Yasui, N. Nakamura et S. Oka : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1978, **51**, 290.
- f) S. Fukumi, Y. Kondo et T. Tanaka : *Chem. Lett.*, 1983, p. 485.
- g) A. Ohno, H. Yamamoto et S. Oka : *J. amer. chem. Soc.*, 1981, **103**, 2041.
- (18) a) R. A. Gase, G. Boxhoorn et U. K. Pandit : *Tet. Lett.*, 1976, p. 2889.
- b) M. Huges et R. H. Prince : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**, 703, 713, 719.
- c) A. Ohno, S. Yasui, R. A. Gase, S. Oka et O. K. Pandit : *Bioorg. Chem.*, 1980, **9**, 199.
- (19) a) A. Ohno, T. Kimura, H. Yamamoto, S. G. Kim, S. Oka et Y. Ohnishi : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1977, **50**, 1535.
- b) R. A. Hood et R. H. Prince : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1979, p. 163.

- (20) a) A. Ohno, S. Yasui, H. Yamamoto, S. Oka et Y. Ohnishi : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1978, **51**, 294.
 b) D. J. Creighton, J. Hadju et D. S. Sigman : *J. amer. chem. Soc.*, 1976, **98**, 4619.
 c) R. A. Gase et U. K. Pandit : *J. amer. chem. Soc.*, 1979, **101**, 7059.
 d) S. Shinkai, H. Hamada, Y. Kusano et O. Manabe : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1979, **52**, 2600.
- (21) Y. Murakami, Y. Aoyama et J. Kikuchi : *J.C.S. Perkin Trans I*, 1981, p. 2809.
- (22) D. J. Norris et R. Stewart : *Can. J. chem.*, 1977, **55**, 1687.
- (23) a) P. van-Eikeren et D. L. Grier : *J. amer. chem. Soc.*, 1976, **98**, 4655.
 b) S. Shinkai et T. Kunitake : *Chem. Lett.*, 1977, p. 297.
 c) S. Shinkai, H. Hamada, T. Ide et O. Manabe : *Chem. Lett.*, 1978, p. 685.
 d) S. Shinkai, Y. Kusano, T. Ide, T. Sone et O. Manabe : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1978, **51**, 3544.
 e) K. Wallenfels, W. Ertel et K. Friedrich : *Annalen*, 1973, p. 1663.
- (24) S. Shinkai, S. Shiraiishi et T. Kunitake : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1976, **49**, 3656.
- (25) S. Singh et V. K. Sharma : *Tet. Lett.*, 1979, p. 2733.
- (26) a) S. Shinkai, H. Hamada et O. Manabe : *Tet. Lett.*, 1979, p. 1397.
 b) S. Shinkai, H. Hamada, Y. Kusano et O. Manabe : *J.C.S. Perkin Trans II*, 1979, p. 699.
- (27) R. Stewart, L. K. Ng et K. C. Teo : *Tet. Lett.*, 1979, p. 3061.
- (28) W. Tagaki, H. Sakai, Y. Yano, K. Ozeki et Y. Shimizu : *Tet. Lett.*, 1976, p. 2541.
- (29) a) S. Shinkai et T. C. Bruice : *Biochemistry*, 1973, **12**, 1750.
 b) R. H. Abeles, R. F. Hurrion et F. H. Westheimer : *J. amer. chem. Soc.*, 1957, **79**, 712.
 c) U. K. Pandit et F. R. Mas-Cabre : *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1971, p. 552.
- (30) A. Ohno, Y. Ishimara et S. Oka : *Tet. Lett.*, 1982, p. 3185.
- (31) K. Nakamura, A. Ohno et S. Oka : *Tet. Lett.*, 1983, p. 3335.
- (32) Y. Murakami, Y. Aoyama, J. Kikuchi et K. Nishida : *J. amer. chem. Soc.*, 1982, **104**, 5189.
- (33) a) J. L. Kurz, R. Hutton et F. H. Westheimer : *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 584.
 b) S. Fukuzumi, K. Mironata et T. Tanaka : *J. amer. chem. Soc.*, 1983, **105**, 4722.
 c) Y. Ohnishi, M. Kagami et A. Ohno : *Chem. Lett.*, 1975, p. 125.
 d) S. Singh, A. K. Trehan et V. K. Sharma : *Tet. Lett.*, 1978, p. 5029.
 e) N. Ono, R. Tamura et A. Kaji : *J. amer. chem. Soc.*, 1980, **102**, 2851.
 f) H. Kurosawa, H. Okada et T. Hattori : *Tet. Lett.*, 1981, p. 4495.
 g) S. Oae, T. Nagata, T. Yoshimura et K. Fujimori : *Tet. Lett.*, 1982, p. 3189.
 h) K. Nakamura, S. Yasui, A. Ohno et S. Oka : *Tet. Lett.*, 1983, p. 2201.
- (34) J. D. Sannes et D. A. Widdowson : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1972, p. 1023.
- (35) a) T. J. van-Bergen, D. M. Hedstrand, W. H. Kruizinga et R. M. Kellog : *J. org. Chem.*, 1979, **44**, 4953.
 b) C. Pal, M. Ihama, M. Yasuda, Y. Miyauchi et H. Sakurai : *J. amer. chem. Soc.*, 1981, **103**, 6495.
 c) O. Ishitani, C. Pac et H. Sakurai : *J. amer. chem. Soc.*, 1983, **48**, 2941.
 (36) E. Tsuchida, E. Hasegawa et H. Ohno : *J. Polym. Sc.*, 1977, **15**, 417.
- (37) a) R. Mathis, G. Dupas, A. Decormeille et G. Queguiner : *Tet. Lett.*, 1981, p. 59.
 b) G. Dupas, J. Bourguignon, C. Ruffin et G. Queguiner : *Tet. Lett.*, 1982, p. 5141.
- (38) S. Shinkai, K. Tamaki et T. Kunitake : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1975, **48**, 1918.
- (39) a) L. E. Overman : *J. org. Chem.*, 1972, **37**, 4214.
 b) D. C. Dittmer et B. B. Blidner : *J. org. Chem.*, 1973, **38**, 2873.
- (40) a) M. Seki, N. Baba, J. Oda et Y. Inouye : *J. amer. chem. Soc.*, 1981, **103**, 4613.
 b) M. Seki, N. Baba, J. Oda et Y. Inouye : *J. org. Chem.*, 1983, **48**, 1370.
- (41) J. P. Behr et J. M. Lehn : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1978, p. 143.
- (42) T. J. van-Bergen et R. M. Kellog : *J. amer. chem. Soc.*, 1977, **99**, 3882.
- (43) O. Piepers et R. M. Kellog : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1980, p. 1154.
- (44) M. Kojima, F. Toda et K. Hattori : *Tet. Lett.*, 1980, p. 2721.
- (45) a) U. K. Pandit, R. A. Gase, F. R. Mas-Cabre et M. J. de Nie-Sarink : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1975, p. 211.
 b) U. K. Pandit, F. R. Mas-Cabre, R. A. Gase et M. J. de Nie-Sarink : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1974, p. 627.
 c) M. J. de Nie-Sarink et U. K. Pandit : *Tet. Lett.*, 1978, p. 1335.
- (46) a) Y. Ohnishi, M. Kagami et A. Ohno : *J. amer. chem. Soc.*, 1975, **97**, 4766.
 b) Y. Ohnishi, T. Numakumai et A. Ohno : *Tet. Lett.*, 1975, p. 3813.
 c) Y. Ohnishi, T. Numakumai, T. Kimura et A. Ohno : *Tet. Lett.*, 1976, p. 26699.
 d) A. Ohno, T. Kimura, S. Oka et Y. Ohnishi : *Tet. Lett.*, 1978, p. 757.
 e) Y. Ohnishi, M. Kagami, T. Numakunai et R. Ohno : *Chem. Lett.*, 1976, p. 915.
- (47) A. Ohno, H. Yamamoto, T. Kimura, S. Oda et Y. Ohnishi : *Tet. Lett.*, 1976, 4585.
- (48) a) T. Endo, Y. Hayashi et M. Okawara : *Chem. Lett.*, 1977, p. 391.
 b) T. Endo, H. Kawasaki et M. Okawara : *Tet. Lett.*, 1979, p. 23.
 c) T. Makino, T. Nunozawa, N. Baba, J. Oda et Y. Inouye : *J.C.S. Perkin Trans I*, 1980, p. 7.
- (49) N. Baba, J. Oda et Y. Inouye : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1980, p. 815.
- (50) A. Ohno, S. Ushida et S. Oka : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1983, **56**, 564.
- (51) a) K. Nishiyama, N. Baba, J. Oda et Y. Inouye : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1976, p. 101.
 b) N. Baba, K. Nishiyama, J. Oda et Y. Inouye : *Agr. Biol. Chem.*, 1976, **40**, 1441.
- (52) a) J. G. de Vries et R. M. Kellog : *J. amer. chem. Soc.*, 1979, **101**, 2759.
 b) P. Jouin, C. B. Troostwick et R. M. Kellog : *J. amer. chem. Soc.*, 1981, **103**, 2091.
- (53) a) A. Ohno, M. Ikeguchi, T. Kimura et S. Oka : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1978, p. 328.
 b) A. Ohno, M. Ikeguchi, T. Kimura et S. Oka : *J. amer. chem. Soc.*, 1979, **101**, 7036.
- (54) a) T. Makino, N. Baba, J. Oda et Y. Inouye : *Chem. Ind.*, 1977, p. 277.
 b) N. Baba, T. Makino, J. Oda et Y. Inouye : *Can. J. Chem.*, 1980, **58**, 387.
- (55) P. C. Keijzer, A. Oudeman, A. Burg et U. K. Pandit : *Heterocycles*, 1981, **16**, 1687.
- (56) N. Baba, Y. Matsumura et T. Sugimoto : *Tet. Lett.*, 1978, p. 4281.
- (57) a) A. Shirra et C. J. Suckling : *Tet. Lett.*, 1975, p. 3323.
 b) A. Shirra et C. J. Suckling : *J.C.S. Perkin Trans II*, 1977, p. 759.
 c) Y. Ohnishi et S. Tanimoto : *Tet. Lett.*, 1977, p. 1909.
 d) Y. Ohnishi et M. Kitami : *Tet. Lett.*, 1978, p. 4035.
- (58) K. E. Taylor et J. B. Jones : *J. amer. chem. Soc.*, 1976, **98**, 5689.
- (59) K. Nakamura, A. Ohno, S. Yasui et S. Oka : *Tet. Lett.*, 1978, p. 4815.
- (60) a) R. M. Kellog et O. Piepers : *J.C.S. Chem. Comm.*, 1982, p. 402.
 b) M. Miller, B. Czochralska et D. Shugar : *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 1982, **9**, 287.
 c) P. J. Elving, W. T. Breshanan, J. Moiroux et Z. Samec : *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 1982, **9**, 365.
 d) Y. Ohnishi, Y. Kikuchi et M. Kitami : *Tet. Lett.*, 1979, p. 3005.
- (61) I. Tabushi, S. Kugimiya et T. Mizutani : *J. amer. chem. Soc.*, 1983, **105**, 1658.
- (62) I. Tabushi, N. Shimizu, T. Sugimoto, M. Shiozuka et K. Yamamura : *J. amer. chem. Soc.*, 1977, **99**, 7100.
- (63) Y. Murakami, A. Nakano, K. Akiyoshi et K. Fukuya : *J.C.S. Perkin Trans I*, 1981, p. 2800.

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

Les « premières Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie », organisées par la Division Enseignement de la Société Française de Chimie, ont eu lieu à Biviers, dans les environs de Grenoble, les 26 et 27 avril derniers. Elles ont réuni, en permanence dans le même lieu, soixante-dix participants, originaires de vingt-huit Universités ou Écoles, huit lycées, une École normale d'instituteurs, un Centre de formation de PEGC et un Rectorat (Inspection pédagogique). L'Union des Physiciens (association des professeurs de sciences physiques du second degré) y était officiellement représentée. L'objectif principal de ces Journées était de permettre un très large échange à propos d'expériences, d'innovations ou de recherches dans les divers domaines de l'enseignement de la chimie. Aucun thème particulier n'avait donc été fixé, et toutes les formes de contributions étaient acceptées.

Dix-neuf communications orales et vingt communications par affiches y ont été présentées, ainsi que divers documents écrits ou audiovisuels. On trouvera ci-après les résumés de ces diverses présentations.

Le bilan qui a été dressé à partir de l'évaluation par les participants pratiquée à la fin de ces Journées est apparu très largement positif. Ont été particulièrement appréciés le cadre et l'atmosphère de la rencontre, la qualité et le caractère amical des contacts, la richesse de l'information reçue; en particulier, la « mixité secondaire-supérieur » a été vécue très positivement par les uns et les autres. Les avis ont été cependant un peu plus partagés à propos de l'absence de thème.

La tenue, en 1985, de Journées du même type, dans le même lieu et les mêmes conditions d'organisation a été décidée, mais il a été souhaité que la participation d'enseignants du secondaire y soit quantitativement plus importante.

A. Communications orales

La notion d'élément chimique et l'enseignement de la chimie par Roger Viovy (E.N.S. de Saint-Cloud)

Le terme d'élément chimique, très souvent employé dans l'enseignement, est rarement bien explicité. Cette notion sous-tend de nombreuses réflexions pédagogiques dans les enseignements portant sur la réaction chimique et il est difficile d'en faire l'économie. Il semble même nécessaire de l'introduire très tôt. Le concept pourra se construire progressivement, à partir du moment où l'élève possèdera le modèle atomique de la matière, mais les premières notions peuvent être acquises avant. L'utilisation correcte du terme nécessiterait de revoir le langage utilisé en chimie. La nomenclature moderne amène un progrès sensible dans cette voie.

Problèmes de la réalisation d'un ensemble de documents de mise à niveau en chimie par Robert Luft (Université de Nice)

La variété des formations antérieures à l'Université, la réforme des 1^{er} cycles, ainsi que l'évolution rapide des techniques et des connaissances exigent que soient abordés rapidement et efficacement les problèmes d'ordre pédagogique et technique (utilisation de médias variés) pour assurer, tant aux étudiants à l'entrée de l'Université, qu'aux salariés en cours de formation

continue ou alternée, la disposition de documents leur permettant de satisfaire, en auto-formation, le comblement de certaines de leurs lacunes, ainsi que l'accroissement de leur formation intellectuelle et de leur compétence professionnelle.

Acidité des acides carboxyliques. Rôle des effets inductifs par Claude Mesnil (Lycée Hoches, Versailles)

Données pour la réaction : $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ en phase aqueuse et en phase gazeuse.

Conclusions : les effets enthalpiques prédominent en phase gazeuse, les effets entropiques en phase aqueuse.

Interprétation : rôle important de la solvatation.

Questions :

- Peut-on continuer à invoquer les effets inductifs des substituants dans notre enseignement ?
- S'ils existent, sur quel terme d'énergie (énergie potentielle, H° , G°) influent les effets inductifs ? Passage à ΔG° , donc à pK ?

L'innovation et la recherche dans « l'éducation en chimie » : état actuel et perspectives au niveau universitaire par Maurice Gomel (Université de Poitiers)

1. Tableau résumant cet état actuel en France, et dans les pays partiellement ou entièrement de langue française.

2. Comparaison schématique avec les pays anglophones.
3. Tableau précis des thèmes de travaux pertinents dans les contextes qui sont les nôtres (cf. 1).
4. Inventaire des stratégies disponibles au service de ces travaux.
5. Évocation des problèmes : de type « institutionnel », de « carrière », etc.

Hybridation des orbitales et géométrie moléculaire par Roland Lissillour (Université de Rennes I)

On dit, et on écrit de plus en plus, que la théorie de l'hybridation des O.A. est incapable de retrouver la géométrie moléculaire et même parfois qu'elle n'en est qu'une conséquence. On peut alors se poser la question de l'utilité d'une telle notion et préférer employer des modèles apparemment plus performants comme la méthode VSEPR.

Nous nous proposons de montrer qu'à partir du modèle de la liaison covalente selon Lewis, une utilisation purement qualitative du modèle des orbitales atomiques hybridées permet, en fait, de prévoir les géométries moléculaires.

Quand la science des procédés doit-elle être introduite dans le cursus universitaire ?

par André Pentenero (Université de Nancy I)

Quelques mots caractérisent la science des procédés : mise en œuvre (d'une réaction, d'une technique, etc.); artefact (elle s'intéresse à des objets créés par l'homme); objectif (il est défini ici maintenant, il peut être différent demain et ailleurs).

Elle fait appel à plusieurs grands domaines de la chimie : chimie « générale », thermodynamique, cinétique, analyse.

Elle apporte aux étudiants :

- une motivation à travers un des aspects visiblement créatifs de la chimie;
- le sens du contact avec le réel qui est têtue;
- le sens de l'existence de systèmes complexes où faits et causes s'interconnectent et que l'on peut cependant étudier, décrire et maîtriser;
- la notion de savoir-faire.

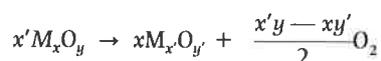
On décrit brièvement deux expériences faites à Nancy, l'une, en DEUG 1 à l'intention de futurs automaticiens, l'autre en Maîtrise de chimie physique.

Dans les deux cas, les étudiants ont découvert un monde dont ils ignoraient l'existence : ne faut-il pas introduire, dans l'enseignement secondaire, la notion de système ouvert ?

Représentation thermodynamique des réactions mettant en jeu plusieurs oxydes d'un même élément par Patrice Gadelle (Université de Grenoble I)

L'étude des réactions susceptibles de se produire dans un système binaire devient rapidement complexe dès qu'existent plus de deux composés définis. C'est le cas dans un certain nombre de séries d'oxydes (de métaux de transition, du plomb, de l'azote...). L'auditeur étudiant est rapidement dérouté par le catalogue auquel conduit la simple description des phénomènes expérimentaux.

Pour considérer l'ensemble des réactions :



Il est pratique de représenter $\frac{1}{x} \Delta G_{M_xO_y}$, $\frac{1}{x'} \Delta G_{M_xO_{y'}}$, ... en fonction de la grandeur expérimentale susceptible de varier (la température ou la pression). L'oxyde le plus bas sur le diagramme est alors le plus stable de la série. En représentant de même :

$$\Delta G^\circ_{M_xO_y} - \frac{y}{x} \Delta G^\circ_{H_2O}$$

en fonction de la température, on détermine à quel oxyde (l'élément étant l'oxyde particulier pour lequel $y = 0$) s'arrête la réduction de l'oxyde le plus oxygéné en présence d'un mélange réducteur H_2-H_2O . On peut procéder de manière analogue avec les autres couples oxydo-réducteurs.

Au prix de quelques calculs supplémentaires, la représentation en fonction de $\frac{1}{T}$ de $\log P_{O_2}$ (pression réelle ou pression équivalente de

mélanges H_2-H_2O , $CO-CO_2$,...) pour les couples d'oxydes non dismutables consécutifs fournit une vision d'ensemble du champ réactionnel.

Ces types de représentation peuvent être proposés aux étudiants du second cycle universitaire en tant qu'utilisation de la thermodynamique. Ils peuvent aussi être utilisés dans le cadre de l'enseignement de chimie minérale au prix d'une bonne coordination, voire d'une intégration Cours-Travaux Dirigés. Un travail allant dans ce sens a été réalisé en Maîtrise d'enseignement à Grenoble.

Un but pour les travaux pratiques : l'autonomie par Henri Latreille (INSA, Lyon)

Dix ans de fonctionnement de l'équipe du Professeur J. Veron au niveau du Premier Cycle montrent que :

1. l'organisation de Travaux Pratiques « Autonomes » est matériellement possible même avec 600 étudiants;
2. la majorité des étudiants participent, enfin, à leur propre formation;
3. malgré un supplément de travail évident, les enseignants sont pris dans l'enthousiasme.

Nouvelle conception des T.P. de chimie organique destinés aux étudiants de licence ès sciences physiques par Évelyne Mautaudon, F. Flies et J. P. Llonch (Université de Bordeaux I)

Ce type de T.P. a pour but de préparer les étudiants aux « leçons » du CAPES. Les étudiants illustrent une réaction importante du cours par une manipulation relativement rapide (environ 2 h à 2 h 30) et dont les résultats expérimentaux sont aisément exploitables. A propos du thème choisi, ils sont amenés à faire le lien entre l'expérience et l'enseignement théorique : ils doivent retrouver, à partir de leurs résultats, les mécanismes acquis, redécouvrir la stéréochimie de la réaction par l'utilisation de modèles moléculaires lorsque cela est possible, exploiter leurs connaissances en cinétique et en spectroscopie.

Nous avons choisi d'illustrer, à l'occasion de ces Journées, l'étude de l'addition électrophile aux alcènes, plus particulièrement la bromation des acides maléique et fumarique (avec l'acide maléique, des adaptations ont été nécessaires afin d'obtenir l'acide dibromothréosuccinique pur, le processus décrit dans la littérature conduisant à un mélange). Parallèlement, les étudiants réalisent l'isomérisation photochimique, en présence de traces de brome, de l'acide maléique en acide fumarique.

Les représentations des étudiants concernant quelques notions fondamentales en chimie par Maurice Chastrette (Université de Lyon I) et Danièle Cros (Université de Montpellier II)

Dans de nombreux domaines les étudiants possèdent avant le début de l'enseignement des notions, scientifiques ou non, que l'on appelle souvent représentations. L'apprentissage de concepts nouveaux ou de capacités nouvelles peut être facilité ou gêné par ces représentations qu'il importe donc d'identifier aussi bien que possible. Dans une recherche, menée en commun par les Universités de Lyon et de Montpellier, les représentations sur les concepts d'atome, d'acides et de bases, et d'équilibre chimique ont été examinées pour plusieurs centaines d'étudiants, à l'entrée à l'Université et après la 1^{re} année de Deug. A partir d'entretiens libres, puis d'entretiens semi-directifs, un questionnaire a été établi et soumis aux étudiants puis dépouillé à l'aide d'un ordinateur. De nombreuses représentations comme par exemple l'atome de Bohr

ou la théorie d'Arrhénius persistent de manière surprenante, tandis que des changements dans le sens souhaité sont observés pour d'autres notions.

**Informatique et ordinateur en chimie
dans l'enseignement secondaire**
par Jeanine Gauche (Lycée Jean-Bart, Grenoble)

Une expérience menée pendant plusieurs années avec des élèves (seconde et première du Lycée Jean-Bart, Grenoble) a montré qu'informatique et ordinateur peuvent apporter une contribution intéressante à la réalisation d'objectifs de l'enseignement de la chimie et à l'implication des étudiants dans leur apprentissage. La communication a pour objet de montrer, à partir d'exemples relatifs à l'oxydoréduction, des apports à l'acquisition :

- de connaissances (mémorisation, compréhension, application),
- de méthodes générales (analyse d'un texte) et de méthodes spécifiques (plan d'expérimentation, interprétation),
- de méthodes de résolution de problèmes (routines, diagnostic, stratégies).

La deuxième partie sera relative au contexte d'intégration pédagogique afin de montrer le rôle important qu'il peut jouer dans le développement de la motivation des apprenants et de leur autonomie.

**Programmes heuristiques de résolution de problèmes,
quelle place dans l'enseignement de la chimie ?
un exemple en chimie élémentaire**
par Daniel Cabrol, C. Cachet (Université de Nice) et R. Cornelius
(Wichita State University)

La résolution de problèmes constitue une activité importante dans la formation des étudiants. Dans cette communication nous évoquerons les changements possibles induits par la disponibilité croissante des micro-ordinateurs et de nouveaux types de logiciels : les programmes heuristiques de résolution de problèmes.

Les programmes classiques résolvent bien les problèmes pour lesquels ils ont été écrits, mais ils le font d'une manière figée. Si l'on change légèrement le problème, ils ne sont plus applicables et un autre programme doit être écrit. Ces programmes ne cherchent pas une solution au problème, ils ne peuvent que produire la solution déjà établie.

Il en est autrement des programmes de résolution qui possèdent une heuristique propre et qui parviennent à une solution en appliquant des règles internes de résolution. Ces mêmes programmes peuvent résoudre des problèmes différents appartenant à une même classe et « justifier » la solution qu'ils ont construite en explicitant les règles qu'ils ont appliquées.

Pour explorer l'intérêt pédagogique de tels programmes, nous poursuivons le développement d'un programme GEORGES destiné aux étudiants débutant en chimie. Ce programme résout les problèmes faisant intervenir les notions de quantité de matière (par exemple, mise en solution, dilution mélange, titrage, etc.). L'utilisateur doit indiquer clairement la grandeur qu'il cherche et les informations dont il dispose, GEORGES fournit la réponse ainsi que la méthode suivie pour y parvenir. Il contrôle les unités et la cohérence des données qui lui sont fournies. Dans le cas où il ne peut pas parvenir à une solution, il indique les données manquantes.

Les développements en cours visent à permettre à l'utilisateur lui-même d'enrichir les connaissances de GEORGES.

**Présentation d'un guide de la conception
des séquences éducatives utilisant l'ordinateur
en sciences physiques**
Réalisation collective du groupe E.A.O. de ReCoDiC (Coordinateur
A. Perche, Université de Lille I)

Une des innovations les plus frappantes dans l'éducation, en chimie et ailleurs, concerne l'utilisation des ordinateurs à des fins pédagogiques. Afin d'aider leurs collègues enseignants, à l'Université ou dans les Lycées, à exploiter au mieux les possibilités

de cet outil informatique, plusieurs membres du groupe de travail sur l'Enseignement Assisté par Ordinateur de ReCoDiC a entrepris la rédaction d'un guide dont les objectifs sont les suivants :

- permettre au lecteur d'examiner de nouveaux types de situations d'apprentissage,
- de concevoir des séquences éducatives autonomes ou non,
- d'évaluer ces séquences éducatives.

Ce guide est divisé en deux parties. La première concerne les problèmes rencontrés lors de l'utilisation de l'ordinateur comme un outil « auxiliaire didactique ». Le guide y décrit les fonctions pouvant être remplies par la machine, fournit de nombreux exemples de logiciels et de leur utilisation, détaille les étapes de la conception et la phase de validation.

La seconde partie concerne la conception et l'évaluation de « séquences éducatives » utilisant l'ordinateur. La réflexion pédagogique y devient prépondérante que ce soit en ce qui concerne le choix des objectifs éducatifs, l'analyse des difficultés de l'apprenant, la sélection entre diverses situations d'apprentissage, l'élaboration et le codage d'un scénario, les critères d'évaluation.

La chimie à l'école élémentaire
par J. P. Martin (École Normale d'Instituteurs, Agen)

La chimie est-elle enseignée à l'école élémentaire ? Comment ? Dans quel cadre ?

Un travail de recherche pédagogique a été mené dans un cours moyen d'une école élémentaire à propos de l'enseignement de la chimie (dissolution et cristallisation, purification de produits...). Effectuée dans le cadre des activités d'éveil scientifique cette expérience met autant l'accent sur le développement de l'esprit scientifique des enfants et de leur capacité à raisonner, que sur la construction des connaissances proprement dites.

Un matériel rudimentaire, mais adapté aux enfants, s'est révélé très efficace.

Les enfants expérimentent, tâtonnent, découvrent... et sont passionnés.

Contrôle des connaissances par objectifs en Deug B
par Pierre Berçot et Marcelle Berçot (Université de Perpignan)

L'enseignement de la chimie en DEUG B 2^e année est fait en mettant en œuvre la technique des objectifs pédagogiques. Il a donc semblé logique d'adapter l'évaluation à cette technique en utilisant la notion d'un seuil minimal de performances à réaliser.

Pour que l'évaluation soit validée, chaque étudiant doit atteindre environ 60 % des objectifs proposés. Chaque contrôle peut faire l'objet d'un second essai en cas de score insuffisant lors du premier essai avec possibilité de dialoguer avec l'enseignant entre les deux.

Les objectifs, qui concernent la thermodynamique et la cinétique, sont bien définis et portés (dès le début de la séquence éducative) à la connaissance des étudiants qui savent parfaitement ce qui est attendu d'eux lors des contrôles. Dès que la procédure a été bien comprise, les résultats sont très satisfaisants et les étudiants font l'effort nécessaire pour réussir un bon score au premier essai.

Reste le problème de la traduction en termes de notation traditionnelle...

**Une présentation attractive et amusante
du carbone tétraédrique**
par René Meyer (Université de Toulouse III)

On retient d'autant plus facilement un événement, une expérience que notre attention a été captivée. Il est donc toujours important de présenter des expériences aussi simples que possible à réaliser et surtout spectaculaires.

Les matières plastiques, les médicaments, les produits organiques naturels et ceux de synthèse contiennent toujours des atomes de carbone et le plus souvent des atomes de carbone tétraédrique. Vocabulaire parfois elliptique pour les élèves.

Quand on parle de carbone tétraédrique on sous-entend de façon

implicite que l'on a affaire à un atome de carbone de type sp^3 ; c'est-à-dire que les 4 substituants, liés à cet atome, sont situés aux sommets d'un tétraèdre et l'atome de carbone en son centre. Si l'on représente l'atome de carbone et ses quatre liaisons on visualise mal le tétraèdre. Inversement, si l'on représente le tétraèdre, il faut imaginer l'atome de carbone au centre et les quatre liaisons vers les sommets.

Voici une expérience très simple à réaliser qui nécessite une solution aqueuse de produit liquide pour laver la vaisselle ou de Teepol et la construction d'un tétraèdre.

Quel impact peut avoir sur une rénovation ou une évolution de l'enseignement de la chimie, la participation aux Olympiades Internationales de Chimie ?

par Alain Hebert (I.P.R., chef de la délégation française aux Olympiades Internationales de Chimie)

Les O.I.C. s'achèment vers leur 16^e session, en 1984. Une vingtaine de pays européens y participeront, certains étant présents depuis les débuts, en 1968.

L'exposé rappelle les conditions d'organisation des O.I.C. ainsi que la nature des exigences, en chimie, de la part du Jury international, dans une première partie.

Puis, dans une deuxième partie, on rappelle les efforts déployés par les différents pays pour amener des candidats performants vis-à-vis des épreuves proposées. Des exemples d'épreuves sont fournis. Certains modes de préparation et de sélection des candidats sont présentés. Le cas de la France est envisagé à part.

L'un des objectifs affichés de la part des promoteurs de cette compétition est la promotion des activités scolaires et extra-scolaires dans le domaine de la chimie. Qu'en est-il actuellement de cet aspect lié à l'évolution et à l'innovation dans ce domaine qui nous tient à cœur ? Quelques expériences étrangères seront citées, avant d'examiner plus en détail les conditions françaises, en 1984, aussi bien dans le milieu scolaire, qu'hors du milieu scolaire.

L'éventualité de la mise en œuvre d'une initiative nationale destinée à susciter chez les lycéens le désir de s'investir davantage dans une activité relevant de la chimie, constituera la conclusion et l'espoir de cette communication.

Parlez-moi de chimie...

par Michèle Kirch (Université de Strasbourg)

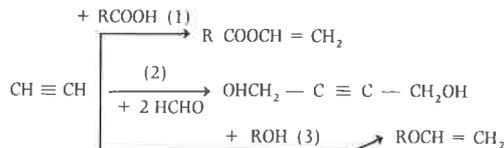
Depuis trois ans, les étudiants en filière « chimie » du DEUG A₂ acceptent, sur ma proposition, de présenter chacun, dans le cadre d'une heure supplémentaire de travaux dirigés, un ou deux courts exposés sur un sujet de leur choix, qui soit du domaine de la chimie. Hormis cette exigence de base, je n'interviens dans la

préparation de l'exposé qu'à leur demande, et sur des questions strictement techniques (recherche bibliographique...). L'analyse, tant sur le plan du contenu que sur celui de la forme, de la cinquantaine d'exposés entendus à ce jour, m'a permis d'obtenir un certain nombre d'indications sur le rapport de ces étudiants à la chimie, en tant que discipline enseignée, et en tant que science : des lignes de force, mais aussi des carences, apparaissent dans leur « savoir chimique » et dans leur perception de la chimie. Les résultats de cette expérience peuvent avoir leur utilité dans le cadre des réflexions actuelles sur le contenu des enseignements à l'occasion de la réforme des premiers cycles.

La chimie industrielle à la portée des élèves de 1^{re} et de terminale

par J. Tinnès (Lycée Henri Moissan, Meaux)

Le livre intitulé « Chimie Organique Industrielle » de K. Weissermel et H. J. Arpe comporte, à la fin, des schémas illustrant l'enchaînement des réactions qui sont présentées dans chaque chapitre. Un certain nombre de celles qui sont données sont en fait exploitables par les élèves. Ou bien ils utilisent directement leurs connaissances ou bien l'étude nécessite une analyse plus poussée, mettant en jeu une démarche nouvelle pour eux. Par exemple, dans l'extrait suivant, ils découvrent que (1) et (3) sont des additions de produits différents sur la triple liaison de l'acétylène alors que (2) est une addition de l'acétylène sur la double liaison du radical carbonyle de l'aldéhyde.



Ils ont ainsi réalisé que l'assimilation d'un nombre limité de réactions types (oxydation, addition, substitution, élimination,...) leur permettait de comprendre un certain nombre de réactions nouvelles pour eux et très intéressantes puisqu'elles leur faisaient mieux comprendre la complexité de la chimie. D'autre part, à partir des réactions étudiées, une recherche parallèle permet d'aboutir à des exemples de fabrication de produits connus dans la vie courante.

Le premier extrait de tableau, proche du cours, a été donné en interrogation écrite; le temps de surprise passé les élèves, qui possédaient bien leur cours, ont bien et même très bien réussi. Les autres extraits ont été étudiés lors d'une ou deux séances de « Travaux pratiques » par petits groupes (rythme et niveau de difficulté variables).

B. Communications par affiches

Didacticiels de chimie

par R. Barone et R. Meyer (Université d'Aix-Marseille III)

Nous présentons différents didacticiels.

- Nomenclature : exercices permettant de réviser les noms des composés chimiques, des fonctions et des réactions chimiques.
- R/S : ce programme est composé de plusieurs parties : Révision des notions de Cahn, Ingold et Prelog. Classement des substituants selon les règles de C.I.P. Déterminer si un centre est R ou S. Passage d'une représentation de Fisher à Newman.
- Mados : (Micro computer Assister Drills in Organic Synthesis) est composé de cinq programmes :
 - . DATA : qui permet de visualiser les réactions connues par l'ordinateur et que doit connaître l'étudiant.
 - . Révision : pour réviser les méthodes de formation d'une molécule donnée.
 - . Onestep : l'étudiant doit indiquer si une réaction en une étape est possible entre deux composés donnés.
 - . Multistep : l'étudiant doit trouver une synthèse entre deux produits proposés par l'ordinateur.
 - . Courbes de neutralisation et courbes de titrages : didacticiels aux courbes de neutralisation. La simulation des cas les plus usuels est envisagée.

- Cinétique : programme interactif simulant d'une manière imagée (course pédestre) des cinétiques d'ordre zéro, un ou deux.

Micro-projets : pourquoi ? comment ?

par Daniel Bourret (Centre de recherche sur l'éducation en chimie, Université de Montpellier II)

Ces dernières années les expériences menées sur l'enseignement au laboratoire ont tendance à ne plus privilégier les seules habiletés manuelles mais à développer les habiletés cognitives. Bon nombre d'entre elles peuvent être regroupées sous le terme de « Projets » ou de « Microprojets ». L'expérience présentée concerne les travaux pratiques de chimie physique des matériaux en 1^{re} et 2^e années de Maîtrise « Sciences et techniques des matériaux ». La solution expérimentée est graduelle.

- 1^{re} année : choix et réalisation des Travaux Pratiques par les étudiants. Chaque binôme CHOISIT un appareil ou une technique, PROPOSE une expérience illustrative après une pré-étude, ANALYSE les possibilités de réalisation, RÉALISE l'expérience en 4 fois 4 heures, RÉDIGE un rapport en deux parties (i) description et résultats, (ii) mode opératoire. Ce mode

opérateur est ensuite utilisé par les autres binômes pour exécuter l'expérience et rédiger un compte rendu. Une partie de l'évaluation des étudiants est une auto-évaluation par questionnaires.

● 2^e année : Projet de groupe par « thème »

Un sujet d'étude ou « Thème général » est proposé par un industriel au groupe qui ANALYSE la proposition puis DÉFINIT les différents objectifs intermédiaires ou THÈMES, RÉPARTIT le travail entre les binômes, CHOISIT un binôme qui coordonne le travail, RÉALISE un rapport collectif.

● Évaluation en 1^{re} année

On constate une bonne concordance désir-réalité pour les buts correspondant à un apprentissage cognitif. D'autre part 75 % estiment la méthode de travail adoptée et citent l'initiative personnelle comme point positif (réponses libres). Au contraire, 75 % sont favorables à la poursuite de l'expérience avec des modifications portant sur l'encadrement (50 %), les objectifs bibliographiques (25 %), les horaires (12 %)...

Les « Microprojets » au laboratoire de chimie organique (1^{re} année)

par A. Caspar, J. Gillois, G. Guillermin, M. Savignac, E. Stephan, J. M. Valery et L. Vo-Quang (Laboratoire de chimie organique, 1^{re} année, ENSCP, Paris)

Le « microprojet » est une tentative d'introduction précoce d'enseignement par la recherche.

Chaque étudiant, après un cycle d'initiation aux techniques de base au laboratoire :

- CHOISIT un thème sur une liste proposée par les enseignants,
- PROPOSE dans un rapport préliminaire la préparation détaillée du produit retenu après une étude bibliographique et une analyse des contraintes (nature et quantité du produit de départ, durée de la série de manipulation, difficultés de la mise en œuvre, sécurité,...) et des ressources du laboratoire,
- RÉALISE ce « microprojet »,
- EFFECTUE les contrôles de qualité et de structure,
- RÉDIGE le rapport final.

Quelques exemples de « microprojets » sont présentés : du plus simple (adaptation d'une technique décrite) au plus complexe (participation à une recherche d'optimisation d'un procédé par exemple).

Cette expérience, en préservant l'acquisition de connaissances indispensables à une formation professionnelle (élèves-ingénieurs), fait appel à des capacités peu utilisées dans leurs études : imagination, adaptabilité, autonomie, responsabilité... Elle met en situation très motivante les étudiants et les enseignants, mais impose des charges plus lourdes que les « T.P. traditionnels ».

Phytos..., information, formation

par B. Castagna (UER Sciences, Poitiers) et J. Fournier (IUT Belle-Beille, Angers)

En prenant appui, avec provocation, sur une famille de produits auxquels la chimie doit en partie sa mauvaise image dans le public, les auteurs présentent un plaidoyer pour une formation à la chimie et par la chimie. Alors que l'on ne peut raisonnablement imaginer la vie actuelle sans les produits nés du travail et de l'imagination des chimistes, la chimie semble un sujet aride et rebutant, réservé aux initiés. Elle s'attire l'incompréhension du public et la désaffection des jeunes, elle se laisse refouler en amont de ses applications domestiques et professionnelles, elle se laisse éliminer par d'autres sciences de secteur entiers de formation, en agronomie par exemple, alors qu'elle est la base même des progrès en biologie. Nous proposons d'enseigner la chimie à partir d'un thème,

- parce qu'un thème exige une approche interdisciplinaire, et contraint les chimistes à sortir de l'isolement,
- pour aider les enseignés à faire la synthèse « horizontale » de leurs connaissances, en remplaçant l'information en « miettes » qu'ils reçoivent par une formation à la résolution d'un problème dans sa complexité,
- pour ne pas donner de la chimie une image tronquée en ignorant ses implications sociales, économiques et politiques, et les motivations de la recherche,
- pour ne pas donner de la chimie l'image finie d'une science qui travaille sur elle-même à portes fermées,
- pour développer une attitude critique de la part des chimistes à l'égard de l'utilisation qui est faite de leur savoir-faire.

Il ne s'agit pas d'improviser, on ne peut s'engager dans cette voie sans une parfaite maîtrise des contenus et des méthodes de la chimie.

Nous constatons, à travers les médias, que le grand public ne s'intéresse qu'aux sujets scientifiques qui ont un impact philosophique, touchent à la vie quotidienne ou à la santé. Il faut donc rendre à la chimie une mystique et une présence. Nous proposons les produits phytosanitaires comme l'un des thèmes satisfaisant à ces objectifs,

- parce que le rôle de la chimie dans l'agriculture, dans l'alimentation, le développement, la qualité de la vie et l'environnement peut être un exemple de motivation aux métiers de la chimie,
- parce que l'agrochimie est un secteur porteur d'avenir et de rentabilité de l'industrie chimique française,
- pour aider les enseignés à assimiler des concepts abstraits par une illustration concrète,
- pour induire de la part des utilisateurs de produits chimiques des jugements critiques face aux artifices publicitaires de tous bords, et les aider à comprendre les phénomènes chimiques de la vie quotidienne,
- pour ne pas planer dans les généralités, et placer l'enseignement au niveau du développement atteint par la recherche et l'industrie.

Nous rêvons de quelque argent pour former les étudiants à des méthodes avancées sur des matériels non périmés.

Nous proposons la constitution d'ensembles pédagogiques, utilisant les technologies éducatives et les moyens de communication modernes, destinés à l'enseignement et au grand public.

Recherchons chimistes convaincus pour échange d'idées et réalisation de documents.

Présentation de l'IUPAC

par Maurice Chastrette (Université de Lyon I)

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est une organisation scientifique internationale non gouvernementale. Elle regroupe 44 Associations nationales représentant des chimistes industriels et universitaires. Elle est constituée de 7 Divisions couvrant les divers aspects de la chimie (physique, minérale, organique, macromoléculaire, analytique, appliquée, clinique) et de 6 comités.

Le Comité pour l'Enseignement de la Chimie (CTC) travaille sur les problèmes liés à l'éducation en chimie. Il est composé de 8 membres et de 38 représentants nationaux. Le CTC publie une revue (2 numéros par an) en anglais, appelée *International Newsletter on Chemical Education*. Le CTC organise tous les deux ans une Conférence internationale sur l'éducation en chimie qui a eu lieu en 1983 à Montpellier (700 participants) et se tiendra à Tokyo en 1985.

Le CTC organise des ateliers spécialisés (par exemple sur l'enseignement expérimental à coût réduit) avec l'aide de l'UNESCO. Pour tous renseignements sur l'IUPAC et le CTC s'adresser à : M. Chastrette, U.E.R. Chimie Biochimie, Université Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex ou à J.L. Rivail, Laboratoire de chimie théorique, Université Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandœuvre-Nancy Cedex.

Les publications de l'Union des Physiciens

par A. Durupthy (Lycée Jean-Perrin, Marseille)

L'Union des Physiciens, association de professeurs de physique et de chimie, publie chaque année :

- dix numéros du *Bulletin de l'Union des Physiciens* (B.U.P.) dont trois consacrés à l'enseignement des sciences physiques au Collège et deux entièrement constitués d'article de chimie;
- les Annales des sujets des baccalauréats F dont F 6, F 7 et F 7' et des baccalauréats C, D et E.
- les Annales des sujets de B.T.S. dont ceux de chimiste, biochimiste, analyses biologiques, fabrication textile, transformation des plastiques, ...
- les sujets des concours d'entrée aux Grandes Écoles et les énoncés et corrigés des épreuves de concours au CAPES et à l'Agrégation.

En février 1982 a été publiée une table des matières rassemblant l'ensemble des articles parus depuis octobre 1965.

Lus par plus de onze mille professeurs le *Bulletin de l'Union des Physiciens* et ses suppléments participent activement à la formation permanente des enseignants de sciences physiques.

L'affiche présentait un certain nombre d'articles de chimie parus récemment dans le BUP ainsi que le texte de diverses épreuves de chimie posées aux baccalauréats ou au BTS.

(Union des Physiciens, 44 boulevard Saint-Michel, 75270 Paris Cedex 06).

Réalisation de problèmes de cinétique chimique

par les étudiants, à partir de publications

par H. Gardy, B. Gilot et R. Guiraud (Institut du Génie chimique, Toulouse)

I. Ce que doivent faire les élèves.

A partir de publications (BSCF, JACS...) faire un problème de cinétique chimique comportant :

- présentation du sujet (intérêt et références),
- énoncé complet,
- solution type.

II. Réalisation pratique.

Les étudiants disposent de 16 heures (dans la même semaine). Le choix doit être fait en 4 heures maximum (travail effectué par binômes).

Discussion « Enseignants-Étudiants » dès que la correction est terminée.

III. Rôle des enseignants.

Ils aident pendant le travail; ils corrigent les sujets; ils discutent les erreurs.

IV. Commentaires.

a) Intérêt :

- évident pour les étudiants et les enseignants.
- différent du T. D. classique,
- confrontation avec des problèmes réels,
- remise en cause (pour les enseignants !)

b) Difficultés :

- manque de connaissances pour les étudiants,
- publications pas toujours claires (et même parfois contenant des erreurs !),
- encadrement important,
- nécessité d'une grande disponibilité des enseignants.

Ce type de travail peut être transposé à d'autres thèmes que la cinétique.

T. P. assisté par micro-ordinateur

par Jean Itier et André Sivade (USTL, Centre de recherche sur l'éducation en chimie, Montpellier II)

L'objectif est d'atteindre une meilleure compréhension et un approfondissement des notions introduites ou utilisées en Travaux Pratiques.

Les moyens pour cela sont essentiellement l'accès à des micro-ordinateurs (micral) pendant un temps limité pour un nombre limité d'étudiants.

Les contraintes à respecter sont celles usuellement liées aux énormes effectifs de premier cycle (700 à 800 étudiants), et au cadre assez rigide de « manipulations tournantes ».

L'expérience est menée sur environ 240 étudiants (6 groupes, soit environ 30 % des effectifs du DEUG B) choisis sans autre critère que les possibilités dans l'emploi du temps. En plus des manipulations tournantes classiques, ces étudiants bénéficient de deux demi-séances (1 h 30) de libre service E.A.O.

Le programme proposé est relié à 4 manipulations ayant en commun des problèmes de constante d'activité, de coefficient de dissociation d'acides, de dosages acido-basiques divers, de mesures pratiques à l'aide de pH mètres ou de conductimètres. Il comporte 4 menus reliés indifféremment à l'une ou l'autre des expériences et correspondent aux tracés de courbes suivants :

1. neutralisation d'un monoacide en fonction de la concentration,
2. neutralisation d'un polyacide,
3. neutralisation d'un polyacide ou de 3 acides en fonction de la constante d'acidité K_2 ,
4. neutralisation d'un mélange d'acides (3 an maximum).

De plus, sur 2) et 4), il y a possibilité de calculer les concentrations des diverses espèces à un pH donné (y compris les indicateurs colorés éventuellement introduits).

Conclusion - Perspectives. L'interaction étudiant-ordinateur semble positive sur les plans de l'initiative et de l'autonomie de l'étudiant; le micro-ordinateur semble aussi pouvoir aider à rétablir des liens entre des compartiments de cours, TD et TP trop cloisonnés. Les gains espérés en compréhension et acquisition des notions de base pour de futures chimistes, biochimistes ou biologistes seront estimés par des tests, parallèlement à l'examen final. Les perspectives de généralisation et d'extension de l'expérience à l'ensemble du DEUG B semblent réalistes moyennant des modifications mineures.

Périodicité et configuration électronique des éléments

par Bernard Liautard et Bernard Mula (Centre de Recherche sur l'éducation en chimie, USTL, Montpellier)

La classification périodique des éléments n'est peut être pas aussi bien « comprise » des étudiants qu'on pourrait le croire. On rencontre encore trop souvent des approximations et des abus dans le langage scientifique des étudiants.

Pour palier cet inconvénient on a pensé la présenter sous une forme plus pragmatique (périodicité des propriétés, propriétés particulières d'éléments

ou de leurs ions possédant un certain nombre d'électrons). Pour rendre compte de ces phénomènes expérimentaux il a fallu trouver une méthode permettant de décrire le nuage électronique de façon satisfaisante, et pour cela on utilise la « meilleure » approximation (utilisation d'un déterminant, « ordre » d'utilisation des orbitales, exceptions apparentes...).

La chimie à l'école élémentaire

par J. P. Martin (École Normale d'Agen)

Une expérience d'introduction de la chimie à l'école élémentaire à partir d'un thème : « Comment purifier du sel gris ».

Le poster, illustré de dessins d'enfants, résume la démarche adoptée : prise en compte des représentations des enfants jusqu'à l'évaluation des connaissances acquises en passant par le stade de l'expérimentation et celui, non moins nécessaire de la schématisation...

Ce poster est accompagné du matériel qui a effectivement été utilisé : piluliers, flacons de pénicilline, tuyaux en plastique, entonnoirs de récupération, supports en fil de fer, etc.

A propos de l'enseignement des combustions

en classe de 6^e

Étude des conceptions des élèves (avant et pendant un enseignement).

Analyse d'une expérience d'enseignement comportant la présentation d'un modèle particulière.

par Martine Meheut (Lycée Delacroix, Maisons-Alfort, Lirespt, Université Paris VII)

● Méthodes : enregistrement de séances d'enseignement; entretiens individuels; questionnaires écrits.

● Conceptions des élèves : quelques résultats : la formation des produits de combustion est en général attribuée à une transformation d'un objet, l'objet combustible au sens du chimiste ou un autre objet placé au voisinage de la flamme; la formation d'eau est parfois attribuée à la chaleur sans qu'il soit fait mention d'une transformation d'une quelconque substance.

On trouve deux catégories principales d'explication à la disparition du combustible. Certaines substances (métaux, cire de bougie, alcool...) sont dites ne pas pouvoir « brûler » mais seulement « fondre » ou « s'évaporer »; d'autres substances (bois, carton, papier...) sont dites pouvoir « brûler » et se transformer en cendres, fumée...

● Analyse d'une expérience d'enseignement comportant la présentation d'un modèle particulière : analyse sémantique des diverses présentations du modèle, étude de l'utilisation de ce modèle par les élèves, en référence avec les notions suivantes : discontinuité de la matière, permanence des éléments chimiques, combinaison chimique.

Fabrication d'électrodes de référence et de mesure

pour pH-mètre d'enseignement : simples, non fragiles, économiques, fiables...

par Élie Muller (Lycée Nationalisé, Roussillon)

Le travail réalisé répond à deux idées essentielles. L'objectif expérimental est de diversifier les types d'électrodes en présentant 2 électrodes, carbone-quinhydrone, pas fragiles, très économiques et faciles à fabriquer avec du matériel simple. La motivation pédagogique est de montrer aux scolaires et étudiants que la mesure du pH découle de celle de la f.e.m d'une pile de concentration en ions H_3O^+ dont la 1/2 pile de référence est nettement séparée de la 1/2 pile de mesure.

Dans le principe on indique que ces électrodes peuvent remplacer « l'électrode double » en verre (avec Ag^+/Ag), sans modifier les pH-mètres puisque :

$$E = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[Ox]}{[Red]} \text{ s'écrit } E = 0,058 (7\text{-pH}),$$

à 20 °C et pour pH < 9 (éviter les solutions trop basiques). La quinhydrone apporte aux élèves un exemple de couple oxydant-réducteur, quinone/hydroquinone, dont le potentiel électrochimique est lié au pH. Dans le montage, les électrodes sont des charbons de piles neuves modèle R20, nettoyés, lavés et soudés à un fil. La cellule de référence contient une solution tampon pH = 7; on ajoute des cristaux de quinhydrone aux 2 cellules, réunies par un pont salin. Les mesures obtenues (pH-mètre UGAP Réf. CH17) sont très voisines de celles de l'électrode de verre avec la même standardisation. Les courbes de variation de pH acide fort - base forte et acide faible (éthanoïque) - base forte sont excellentes (solutions décimolaires).

La présentation du matériel avec réalisation d'une mesure est faite à côté de l'affiche. Une publication en préparation donnera tous les détails et dessins nécessaires.

Résultats de l'enquête effectuée auprès des visiteurs de l'exposition « La chimie au quotidien » (Montpellier 22-26 août 1983) par Valdo Pellegrin (ENSC, Montpellier)

L'exposition « La chimie au quotidien » s'est tenue pendant la 7^e Conférence internationale sur l'éducation en chimie. Elle a regroupé 25 exposants sur 400 m² de stands et vu défiler 5 000 visiteurs.

I. Identification du public

- Age
 - Moins de 25 ans : 38 %
 - Entre 25 et 65 ans : 57 %
 - Plus de 65 ans : 5 %
- Sexe
 - Femmes : 37 %
 - Hommes : 63 %
- Lieu habituel de résidence
 - Montpellier et sa région : 73 %
 - Autres régions de France : 22 %
 - Étranger : 5 %
- Profession
 - Écoliers, lycéens, étudiants : 33 %
 - Enseignants et chercheurs : 23 %
 - Autres fonctionnaires : 12 %
 - Professions libérales : 12 %
 - Salariés : 8 %
 - Retraités : 6 %
 - Sans profession — Chômeurs : 4 %
 - Commerçants — Artisans : 3 %
 - Agriculteurs : 0,2 %

II. Publicité

Le public a eu connaissance de l'exposition par un ou plusieurs des moyens publicitaires suivants : affiches : 45 % ; journaux : 29 % ; radio-télévision : 17 % ; personnes ayant visité : 17 % ; invitation : 6 % ; hasard : 3 %.

III. Appréciation de l'exposition

L'exposition était-elle bien adaptée au grand public ? 74 % oui ; 13 % non ; 13 % ne se prononcent pas.

Remarques et suggestions les plus fréquentes :

- il n'y a pas assez d'expositions de ce genre ;
- à refaire en période scolaire et sur une durée plus longue ;
- moins de panneaux à lire et plus de démonstrations expérimentales ; que le public participe davantage ;
- plus d'animateurs sur les stands.

La chromatographie en phase liquide. Analyse de plastifiants dans les polymères (maîtrise de sciences et techniques)

par Marie-Paule Petitjean-Jacquet (UER Sciences, Saint-Étienne)

L'objet du poster est une tentative pour impliquer davantage un groupe d'étudiants de M.S.T. dans le déroulement d'une manipulation.

A partir de documents bibliographiques et techniques, l'étudiant est invité à apporter sa contribution à la recherche commune de la solution d'un problème d'analyse.

L'expérience s'est avérée positive ne serait-ce que parce qu'elle a permis de dénombrer quelques difficultés majeures qui constituent le point de départ vers une amélioration ultérieure.

Une expérience d'autoformation à la R.M.N. du proton.

Description et évaluation des résultats obtenus avec des étudiants de DEUG 2^e année

par Jean-Pierre Rabine (Centre de recherche pédagogique et de rénovation didactique en chimie, Université de Nice)

Avec la collaboration de 6 enseignants et de 396 étudiants de DEUG 2^e année de l'Université Paul Sabatier, Toulouse.

Cette évaluation concerne l'utilisation à l'Université de Toulouse du programme REMANO (*L'actualité chimique*, mars 1984, p. 23). Elle a pour objectifs :

- d'apprécier quelle est la perception actuelle des étudiants de ce mode d'enseignement sur ordinateur (Micral 9050-b) ;
- d'apprécier les aspects techniques et ergonomiques du logiciel REMANO (robustesse, fiabilité d'utilisation) mais elle n'a pas pour but d'évaluer l'efficacité pédagogique de ce mode d'enseignement.

Il ressort de cette étude que l'utilisation de ce programme n'a pas posé de problèmes aux enseignants responsables qui ne possédaient aucune formation informatique ni aux étudiants.

Le logiciel REMANO est robuste, fiable et d'une utilisation aisée. Il présente une certaine autonomie pédagogique et peut être aussi utilisé en séance de groupes.

L'E.A.O. en chimie à l'université de Lille I (Villeneuve-d'Ascq)

Le rôle de cette communication est à la fois de donner un aperçu des réalisations en informatique pédagogique dans le domaine de la chimie à l'Université des Sciences et des Techniques de Lille et de susciter les collaborations visant à tester, améliorer ou refondre les logiciels décrits. Toutes les réalisations ne sont pas présentées dans ce document, certaines d'entre elles figurant dans les inventaires des réalisations réalisés par le Centre de Documentation ReCoDIC de Nice ou bien étant en cours de refonte complète après expérimentation avec les étudiants.

On notera encore que parmi ces réalisations, outre les logiciels classiques, on trouve plusieurs exemples de pilotage d'installations et un réseau de TRS 80 commandés par un micro-ordinateur central.

Une brochure récapitulative est disponible (s'adresser à A. Perche, 59655 Villeneuve-d'Ascq).

Les projets dans les travaux pratiques de chimie analytique

par Ezio Roletto (Istituto di Analisi Chimica Strumentale Università di Torino, Italie)

Les étudiants de chimie (4^e année) peuvent choisir un enseignement de travaux pratiques d'analyse appliquée. Cet enseignement a été innové et les expériences du type « recette » ont été remplacées par des « problèmes analytiques » qui donnent aux étudiants la possibilité de réaliser un petit « projet de recherche ».

Après avoir analysé la situation de départ, le poster précise les buts et les objectifs poursuivis par l'innovation, soulignant l'autonomie accordée aux étudiants dans l'organisation et la gestion du projet. On analyse ensuite l'organisation de l'enseignement qui comprend des exposés théoriques (recherche de l'information ; choix des méthodes d'analyse ; échantillonnage ; préparation des échantillons pour l'analyse ; traitement statistique des données), le travail par groupes au laboratoire et la discussion de chaque groupe avec l'enseignant. Après l'illustration des différentes étapes du travail des groupes au laboratoire, le poster précise les critères d'évaluation des étudiants, dont la note finale dépend pour 50 % d'un jugement global du travail de groupe et pour 50 % d'un examen individuel.

Dans la conclusion on dresse un bilan des aspects positifs et négatifs de l'innovation en soulignant les modifications apportées au rôle de l'enseignant et la situation très motivante dans laquelle sont placés aussi bien les étudiants que le professeur.

Les sciences expérimentales à travers la chimie dans l'enseignement du premier degré (6 à 11 ans) par J. Thibault et D. Davous (Université de Paris VI)

1. Objectifs

- Sensibiliser les enfants aux sciences expérimentales.
- Aider les enfants à faire une démarche expérimentale et les initier à la manipulation.
- Apprendre aux enfants à respecter un protocole expérimental.
- Développer l'habileté manuelle.
- Développer chez les enfants le sens de l'observation.
- Les aider à formuler leurs observations, à analyser des résultats, à confronter ces résultats avec ceux obtenus par d'autres enfants, à tirer des conclusions, à les transcrire, à les exposer.
- Obliger les enfants à respecter les observations et les conduire ainsi à la notion d'honnêteté scientifique.
- Permettre aux enfants de découvrir les liens qui existent entre la chimie, discipline d'éveil, et la vie courante.
- Leur permettre également de relier la chimie et les autres disciplines.
- Permettre aux enfants de transposer leur acquis expérimental à d'autres situations scolaires ou non scolaires.

- Motiver les enseignants des écoles « primaires », en faveur des sciences expérimentales et leur permettre de dépasser certains « blocages » face à la chimie.

- Apporter des protocoles de manipulations aux instituteurs en tenant compte de leur vie à l'école.

- Aider les instituteurs à mieux appréhender le lien qui existe entre la chimie et les autres disciplines, et entre chimie et vie courante.

- Favoriser concrètement le développement des relations entre les enseignants de l'enseignement primaire et ceux de l'enseignement supérieur.

2. Notion d'acidité

a) Travail préparatoire.

b) Approche de la notion d'acidité.

c) Construction d'une « échelle » d'acidité.

d) Exemple d'application des notions acquises.

Exploitation de ce travail en liaison avec des exemples pris dans la vie

courante, spécialement des réactions biologiques. Ce travail a donné lieu à évaluation.

3. Synthèse de quelques produits d'usage courant.

- Fabrication d'une margarine.

- Fabrication d'un savon.

- Fabrication d'un dentifrice.

Un vidéogramme intitulé « La Chimie buissonnière » (présenté lors de ce colloque) témoigne de cette démarche et met en évidence l'habileté manuelle qui s'inscrit dans la mémoire gestuelle, l'incidence de telles séances d'expériences sur l'acquisition ou l'approfondissement de notions dans des disciplines diverses (mathématiques, expression écrite, lecture, etc.); l'utilisation des observations et des résultats pour aborder des concepts nouveaux.

Une présentation complète de ce travail peut être fournie sur demande aux auteurs : J. Thibault, D. Davous, Université Pierre et Marie Curie, Groupe de Recherche en Didactique de la Chimie (GREDIC), bâtiment F, place Jussieu, 75005 Paris Cedex 05.

Le GREDIC de l'Université Pierre et Marie Curie fait partie du Laboratoire Interuniversitaire en Didactique de La Chimie (LIRDIC) dont le siège est à l'Université de Poitiers.

C. Présentation de documents

- Documents d'enseignement en langue étrangère (anglais) par A. Durupthy (Lycée Jean Perrin, Marseille).

- Documents écrits sur l'innovation et la recherche dans « l'Éducation en Chimie », par M. Gomel (Université de Poitiers)

- La chimie à l'École (film vidéo) par J. Thibault (Université de Paris).

- « Être acide » (diaporama sonorisé) par J. Thibault (Université de Paris).

GILSON

- **Votre partenaire en chromatographie liquide classique ou haute performance** (modules et systèmes évolutifs-programmation aisée en mode conversationnel interactif)

- **Un exportateur important** (75 % de nos productions de matériels scientifiques sont exportés à partir de la France dans plus de 50 pays).

à la porte de votre laboratoire
un bureau d'étude
une usine moderne
une organisation technico-commerciale dévouée

Système de CLHP analytique sous gradient avec ou sans traitement des données.



LE BON SENS GILSON

- **simplicité**
- **robustesse**
- **performances**

GILSON S.A. un constructeur français à votre service
72, rue Gambetta 95400 VILLIERS LE BEL Tél. : (3) 990.54.41

Nouveaux produits

● Du Pont de Nemours annonce la découverte d'une résine « barrière » et d'une technologie connexe de mise en œuvre qui accroîtront les possibilités des plastiques dans le remplacement du métal et du verre pour les récipients moulés par soufflage qui sont utilisés dans le conditionnement des produits destinés à l'industrie, au grand public et à l'automobile. La résine barrière, désignée par la marque déposée « Selar » est un polyamide concentré spécialement modifié.

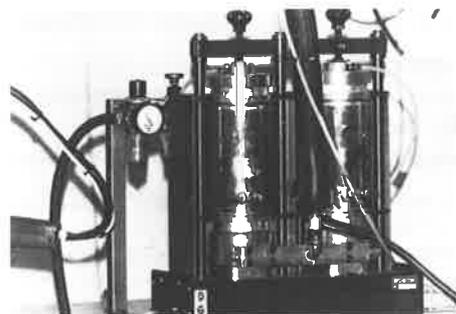
● Du Pont commercialise de nouveaux films de polyimide « Kapton » : un polyimide amélioré, d'usage général, conçu pour les applications électriques et électroniques à hautes performances, ainsi qu'un film électriquement conducteur, un grade thermo-rétractable et un film composite comportant un nouveau système adhésif.

Du Pont de Nemours France, 9, rue de Vienne, 75008 Paris. Tél. : (1) 387.49.29.

● L'Escorène LD 260 est le nouveau copolymère Eva mis sur le marché de l'extrusion et de la coextrusion-revêtement par Essochem, pour résoudre les problèmes critiques de soudabilité dans les opérations de conditionnement. Ce nouveau produit a été spécialement développé pour permettre de très hautes cadences sur les équipements de thermoformage-remplissage et améliorer la soudabilité en milieux liquide et pulvérulent.

Esso Chimie : 31, place des Corolles, 92098 Paris la Défense Cedex 31. Tél. : (1) 334.60.94.

● Bostik, filiale du groupe Emhart, lance un nouveau hot-melt polymérisable : le Supergrip 2000.



Applicateur de colle pour Supergrip 2000

Cet adhésif combine les nombreux avantages propres aux hot-melts traditionnels à ceux d'adhésifs puissants utilisés dans la construction, tels que les résines époxydes et acryliques.

A l'instar des hot-melts traditionnels, il colle en quelques secondes. Son application à basse température, 100°, permet une utilisation en toute sécurité, et il est idéal pour le collage des matériaux fragiles. Sa basse viscosité permet une application en couche fine, et une excellente pénétration dans les matériaux poreux. Par réaction avec l'humidité atmosphérique, le Supergrip 2000 est l'un des adhésifs les plus résistants, tout en ayant une très haute tenue en température.

Les principaux domaines d'application envisagés sont l'industrie du meuble, de l'ébénisterie, des loisirs, de l'automobile et de la chaussure.

Bostik S.A., 5, rue de Saint-Leu, 95360 Montmagny. Tél. : (3) 984.92.12

● Dow Chemical lance sur le marché de l'industrie électronique deux mousses de polyéthylène antistatiques : la plaque antistatique de mousse de polyéthylène Ethafoam 220 et la feuille antistatique 221 qui sont des dérivés de la mousse Ethafoam.

Dow Chemical, La Seine, 42, rue Emeriau, B.P. 122, 75723 Paris Cedex 15. Tél. : (1) 578.65.70.

● AMF Cuno présente de nouveaux produits : les membranes Zetapor en nylon, de grade pharmaceutique de 0,2 et 0,45 micron à charge modifiée, les cartouches WB de 0,45 et 0,65 µm pour les boissons et les cartouches Zeta Plus 16 pouces à charge modifiée, filtrant en profondeur.

Cuno Europe, 54, rue Chaptal, 92300 Levallois-Perret. Tél. : (1) 758.11.74.

● Cerberus Guinard commercialise un nouveau procédé d'extinction automatique d'incendie par Halon 1301 pour petits locaux : le système Cergalex. Il est constitué de petits réservoirs pouvant contenir de 3 à 6 kg de Halon 1301, fixés sur les parois ou au plafond du local à protéger, raccordés à une ligne de déclenchement thermopneumatique ou tout autre moyen manuel ou automatique de commande.

Cerberus Guinard, Z.I., rue Fourny, 78530 Buc. Tél. : (3) 956.80.34.

● Le nouveau catalogue de produits chimiques Prolabo, référencé 84 PR, décrit plus de 5 000 produits chimiques différents

et 24 rubriques les classant par familles ou par domaines d'emploi. Un index alphabétique en langues anglaise, allemande, espagnole et italienne complète cet ensemble.

Une des caractéristiques de ce catalogue est de présenter des gammes adaptées aux techniques analytiques de pointe les plus diverses : supports HPLC, colonnes HPLC, solvants HPLC, plaques CCM, produits ultrapurs Normatom, produits R.P. Normapur et pour analyses, solutions et étalons Normadose, papiers réactifs Dosatest et terres rares.

Prolabo, B.P. 200, 75526 Paris Cedex 11. Tél. : (1) 355.44.88.

Deux spectrophotomètres UV-vis Philips pour essais colorimétriques

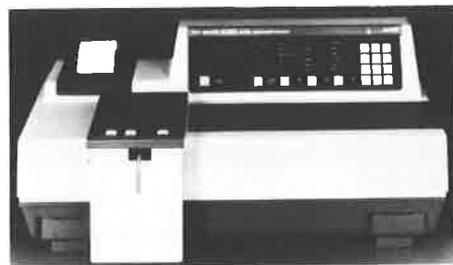
Dans la série des spectrophotomètres UV-visible de la série des PU 8600, Philips présente les spectrophotomètres PU 8650 et PU 8660, couvrant la gamme 325-900 nm.

Ces deux appareils complètent parfaitement les modèles précédents le PU 8600 et le PU 8610 (applications biologiques), qui couvrent la gamme 195-900 nm.

La série des PU 8600 convient parfaitement à la plupart des essais colorimétriques avec de grandes facilités d'utilisations grâce : au zéro automatique, à l'auto-concentration et à la recherche instantanée de la longueur d'onde de travail par simple pression sur la touche appropriée du clavier.

De plus, l'autotest des fonctions vitales de l'appareil, le stockage de dix programmes de travail et la recherche automatique des pics sont des caractéristiques les plus appréciées des utilisateurs.

Le PU 8660 présente des possibilités supplémentaires qu'exigent les applications biologiques, telles que : calcul des cinétiques sur une ou plusieurs cuves et le contrôle de la température du porte-cuve. En option, ces deux nouveaux spectrophotomètres peuvent bénéficier : d'une imprimante numérique, d'une aspiration automatique et de l'interface RS 232C qui, via



un microcalculateur, peut être utilisée pour faire des défilements de longueurs d'onde. Pour cette application, un logiciel est disponible pour un calculateur HP 85. Il permet, en outre, de faire, d'une part, une lecture en dynamique et, d'autre part, des mesures de routine sur plusieurs longueurs d'onde, pour une lecture directe en concentration sur un pic masqué par un fond spectral.

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

Spectrophotomètre Varian modèle DMS 70

Varian présente un nouvel appareil de faible coût, complétant sa gamme actuelle des appareils UV-visibles pour des applications de routine.

L'optique, équipée d'un réseau holographique et d'une géométrie double faisceau, permet une performance inégalable par rapport aux autres appareils équivalents de prix. La gamme spectrale est très étendue de 800 à 200 nm.



L'appareil est simple et facile d'utilisation. Il possède une gamme d'accessoires importante, dont un sélecteur de cuves programmables pour les études cinétiques. Il existe également un dispositif de prélèvement et un multi-échantillonneur (jusqu'à 60 positions). Sont également disponibles un scanner de gel, un accessoire de fluorescence et de réflexion.

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

La série 100 des chromatographes Carle

Carle Chromatography complète sa gamme de chromatographes en phase gazeuse avec la série 100. Par leurs performances, leurs dimensions et leur prix, ces instruments comblent le vide qui existe entre les chromatographes portables aux performances limitées et les chromatographes pour la recherche.

La colonne de séparation (90 mètres maximum) et les vannes de prélèvement rinçage sont incorporées dans le corps de



l'appareil. Deux vannes commandées manuellement peuvent être placées dans les zones à haute température de l'appareil. La température de colonne est programmée simplement de l'ambiance à 399°C à l'aide de roues codeuses. Un régulateur contrôle à 0,01°C près la température du four; de ce fait, les temps de rétention obtenus sont très répétitifs.

Deux types de détecteurs sont proposés : les détecteurs à conductivité thermique avec possibilité de changement de thermistances et les détecteurs à ionisation de flamme.

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

Robot de laboratoire pour la préconcentration sélective d'éléments

Le Labrob JY 308 est un automate de laboratoire qui, à partir d'une solution de base, traitée dans une colonne échangeuse d'ions, réalise la séparation et la concentration d'un ou d'un groupe d'éléments.

D'encombrement restreint, ce robot trouve sa place dans tous les laboratoires où l'analyse de traces d'éléments par plasma est perturbée par la composition chimique de la matrice ou par l'existence d'interférences spectrales.

Le Labrob, piloté par un micro-ordinateur, travaille en continu et peut traiter successivement jusqu'à trois manèges de douze échantillons.

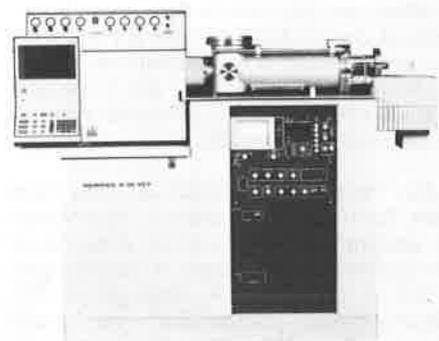
La programmation des différentes séquences (échange ionique, élution, rinçage, régénération) et le choix judicieux des sphères (microcolonnes, échanges d'ions, éluants) permettent l'adaptation à chaque problème particulier. On peut mener, de façon totalement indépendante et en routine, des séparations et enrichissements d'éléments qui, dans le cas de procédés classiques, nécessiteraient souvent des étapes nombreuses et non automatisables. Le Labrob a été conçu par le Centre de recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy. Une série de procédures simples a été mise au point, notamment pour l'analyse dans les roches d'ultra-traces

ou l'analyse dans l'eau de mer du Cu, Mn et U, etc.

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

Le spectromètre de masse Nermag R 10/10 T

Sous le label Delsi Instruments, Nermag présente un nouveau couplage chromatographie/spectrométrie de masse : le R 10/10 T conçu pour les analyses de routine.



Ses performances exceptionnelles sont dues à un ensemble analyseur quadripolaire hérité des modèles haut de gamme (quadripole de 350 mm avec préfiltre, optique de focalisation d'entrée et optique de sortie à double déviation).

Le système de pompage simplifié utilise une pompe turbomoléculaire d'encombrement réduit.

L'appareil fonctionne en impact électronique (énergie des électrons variable de 10 à 100 eV).

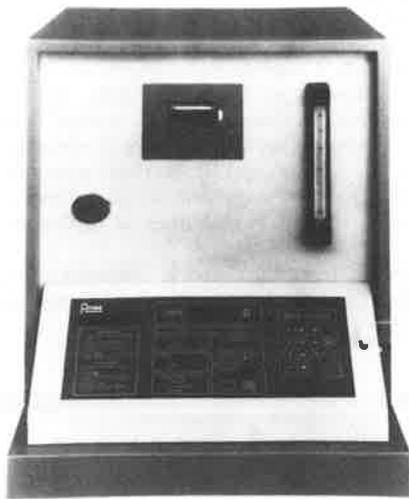
Sa gamme de masse va de 4 à 1 000 unités de masse atomique avec une vitesse de balayage allant de 0,4 ms à 20 s par u.m.a. et une stabilité supérieure à 0,05 u.m.a. sur 10 heures. Résolution 2500 à la masse 1000.

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

Appareil pour la préparation automatique de mélanges gazeux

Le mélangeur Astro est l'appareil idéal pour préparer, en poste fixe, n'importe quel mélange gazeux. Son fonctionnement est automatique à 100%. Le mélange programmé est préparé en 15-60 minutes et le cycle peut être répétitif.

Le principe de fonctionnement de l'appareil exploite la mesure précise des pressions



partielles et il peut réaliser un mélange de 1 ppm à 100 %.

Le prototype a été mis en point aux U.S.A. pour le compte du National Bureau of Standard. Si les composants purs sont certifiés par le N.B.S., le mélange obtenu est systématiquement certifié.

Il existe 3 versions disponibles pour 5, 12 ou 23 composants.

Renseignements : Recomat, 11, rue du Renard, 92250 La Garenne Colombes. Tél. : (1) 782.42.81.

Nouveaux dessiccateurs Sartorius

Les nouveaux dessiccateurs à infrarouge, réf. 739301/739302, pour les balances



d'une précision à 0,001 g et 0,01 g de Sartorius peuvent être utilisés aussi bien au laboratoire que dans l'industrie.

Le déroulement du cycle de dessiccation est entièrement programmable. 9 séquences sont programmables. A chacune des séquences peuvent être adaptés une puissance de chauffage et un temps de séchage, réglés et optimisés sur l'échantillon.

Peuvent être sélectionnés :

- la substance sèche en g ou en %.
- la teneur en humidité en g ou en %.
- la valeur ATRO en g ou en % (se rapportant à la teneur en matière sèche).

Tous les programmes peuvent être appelés durant ou après le processus de séchage. Après le déroulement du programme de séchage, les données sont transmises automatiquement au calculateur ou à l'imprimante. Un enregistrement en continu est possible par le raccordement d'un enregistreur à la sortie du convertisseur digital analogique.

Renseignements : Société Sartorius France, 11, avenue du 1^{er} Mai, BP 27, 91120 Palaiseau Cedex. Tél. : (6) 920.93.11.

Pont de mesure pour étalonnage en température

Les ponts de mesure constituent un élément indispensable dans la réalisation de chaînes de mesure destinées à tous les laboratoires d'étalonnage en température. Ils peuvent être équipés d'options : sortie à interface I.E.E.E., RS 232 ou sortie BCD.



Le pont F 26, qui vient compléter la série F 16, F 17 et F 17 A de la société Automatic systems Laboratories est un pont entièrement automatique piloté par microprocesseur, capable de donner en lecture digitale 7,5 digits, les paramètres températures en ° C, K, ohms ou ratio. Il peut être équipé en option des sorties I.E.E.E. et R.S. 232.

Renseignements : Société E.M.T., 3, rue des Glycines, 69500 Bron. Tél. : (7) 841.00.16.

La gamme Veriflux VTC des débitmètres Kent

La société Kent France présente une nouvelle gamme de débitmètres électroma-



gnétiques compacts qui englobent dans un même ensemble le système de détection et l'électronique correspondante.

Conçue pour l'utilisation dans les boues et liquides conducteurs, y compris des fluides corrosifs et/ou abrasifs, la nouvelle gamme Veriflux VTC comporte neuf débitmètres qui permettent de couvrir des diamètres nominaux allant de 15 à 150 mm et des débits allant de 0,015 à 640 mètres cubes par heure.

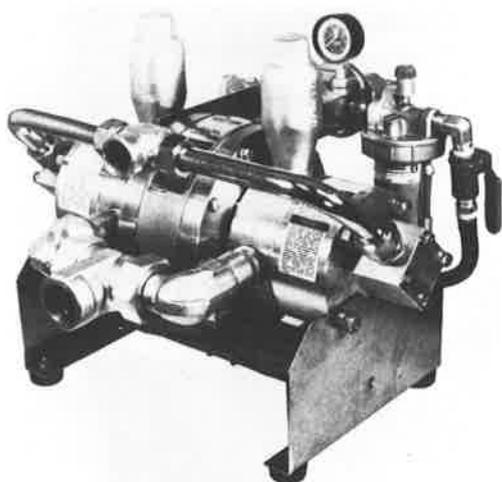
Les débitmètres utilisent une électronique qui combine l'excitation de champ à impulsion bipolaire et la récupération d'énergie, afin d'offrir une excellente précision et une consommation électrique faible. La précision s'établit à $\pm 0,5\%$ du débit réel (quelles que soient la viscosité du fluide, sa densité et sa température) et la consommation électrique n'est que de 8 W, quelle que soit la valeur nominale du diamètre.

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

Pompe longue durée, pour produits abrasifs

La nouvelle pompe pneumatique pour produits abrasifs Graco est du type à double pistons plongeurs; cette pompe horizontale, baptisée « La Glutton », est équipée d'une garniture de piston, d'un modèle exclusif déposé, qui multiplie par 8 sa durée de vie. Alors que les garnitures ordinaires de pompes sont considérées défectueuses à 0,15 mm d'usure, sa garniture peut supporter jusqu'à 1 mm d'usure avant que le rendement de la pompe ne s'en ressentent.

Les pièces mobiles de la chambre à produit se limitent à deux : le piston et le clapet à bille. Le joint de piston unique est statique, il « essuie » le piston ce qui élimine virtuellement l'accumulation de produit et réduit les phénomènes d'abrasion. L'absen-



ce de contact de métal à métal entre le piston et les parois du cylindre permet à la pompe de supporter la marche à sec. Trois modèles sont proposés dont les débits varient de 60 l/min à 3,8 l/min.

Renseignements : Graco France, 113, rue des Solets, 94523 Rungis-Silic. Tél. : (1) 687.22.36.

Les nouveaux thermomètres Comark de la série 2000

La société Comark Mesures a introduit trois nouveaux thermomètres numériques (série

2000), portables, résistant à l'humidité, à la poussière et aux impuretés, et pouvant être utilisés dans les conditions les plus défavorables.

Les instruments sont munis de dispositifs d'affichage à cristaux liquides et fonctionnement au moyen de touches de fonctions étanches, à lecture facile.

Le modèle de base de la gamme est le 2007. Il s'agit d'un thermomètre à lecture directe allant de -40 à $+700$ °C.

Le 2001 dispose de deux plages de

températures, l'un de -60 à $+1372$ °C et l'autre de -60 à $+199,9$ °C. La résolution est de 1 °C sur la première plage et de 0,1 °C sur la seconde.

Le troisième modèle, le 2008, est un thermomètre différentiel. Il assure une lecture directe sur une plage de température de -40 à $+700$ °C; de plus, acceptant le branchement simultané de deux thermocouples, il peut en indiquer la différence.

Renseignements : Comark Mesures Sarl, Ferme des Ebisoires, 3, rue Paul Langevin, 78370 Plaisir. Tél. : (3) 055.78.45.



Manomètres électroniques hautes performances

F.G.P. Instrumentation commercialise une nouvelle série de manomètres électroniques hautes performances : les modèles MPA 20 K et MPS 20 K.

Le capteur, dont l'élément sensible est en acier inoxydable, est incorporé dans le boîtier. Ces manomètres sont destinés à effectuer des mesures de précision aussi bien en laboratoires qu'*in situ*.

Principales caractéristiques :

- étendues de mesure : 12 mbar à 1400 bar,
- classe de précision : meilleure que 0,15 % de l'E.M.,
- capacité d'affichage : $\pm 20\,000$ points.

Renseignements : FGP Instrumentation, BP n° 15, 78340 Les Clayes-sous-Bois. Tél. : (3) 055.74.92.

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

Analyse spectrale 4, 23	Environnement 21	Pétrole 14
Biochimie, biologie 3	Explosion 19	Pharmacologie 12
Chimie analytique 8, 10, 13, 23, 24	Exposition 1	Photographie 5
Chimie minérale 2, 6, 17, 20	Formation continue (encadrés dans le texte)	Phosphore 17
Chimie organique 3	Industrie 1, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 18, 21, 22	Photonique 5
Chromatographie 8	Informatique 9, 12	Polymères 15
Corps gras 11	Liquides 7	Prix 23
Couleurs 18	Nitrides 6	Publication 24
Cycles inorganiques 20		Séparations 10
Electrochimie 16		Thermodynamique 7, 24

* 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. Les microbes de La Villette à la Nouvelle-Orléans

Le Musée National des Sciences, des Techniques et des Industries sera présent aux États-Unis, du 12 mai à fin septembre 1984, à l'occasion de l'exposition internationale de la Nouvelle-Orléans dont le thème général est l'eau.

Le pavillon français abritera une maquette d'usine d'épuration des eaux usées conçue pour le futur Musée. On y apprend tout sur les micro-organismes épurateurs, les problèmes d'épurations que posent des grandes agglomérations comme Paris. Cet élément prendra sa place dans le Musée dans un îlot consacré à la « maîtrise de l'eau dans la ville ».

En introduction les visiteurs pourront voir un hologramme du Parc de La Villette.

Pour tous renseignements : Michel Boyer, (1) 240.27.28.

2. Cycle de Séminaires de chimie minérale de l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay

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

Mercredi 27 juin et 4 juillet, Pr. Whangbo (North Carolina State University): *Electronic structures of low dimensional inorganic materials which exhibit charge density wave phenomena.*

3. Conférences de l'Institut de Chimie des Substances naturelles

● **Mardi 3 juillet 1984**, à 16 h 00, M. le Professeur Kenji Koga (Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo, Japon):

Design of Asymmetric Carbon-Carbon Bond Formation and its Application to the Total Synthesis of Chiral Antitumor Products.

● **Mercredi 4 juillet 1984**, à 11 h 00, M. le Professeur Toshio Goto, (Faculty of Agriculture, Nagoya University, Japon): *Stacking and Color Variation of Natural Anthocyanins.*

● **Vendredi 6 juillet 1984**, à 16 h 00, M. le Professeur Harry H. Wasserman, (Depart. of Chemistry, Yale University, New Haven, Connect., U.S.A.):

Synthesis of Beta-Lactams and their Use in the Formation of Polyamine Alkaloids.

● **Mercredi 5 septembre 1984**, à 11 h 00, Dr David Watt, (Depart. of Chemistry, University of Wyoming, Laramie, U.S.A.): *New Synthetic Approaches to Steroids and Quassinoids.*

● **Lundi 24 septembre 1984**, à 11 h 00, M. le Professeur I. Ninomiya (Kobe Women's College of Pharmacy, Kobe, Japon): *Recent Progress in the Synthesis of Ergot Alkaloids.*

● **Vendredi 28 septembre 1984**, à 11 h 00, M. le professeur Csaba Szantay, (Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest, Hongrie):

Recent Results in the Field of Alkaloid Chemistry.

● **Jedi 25 octobre 1984**, à 11 h 00, M. le Professeur Stefano Colonna, (Istituto di Chimica Industriale e Cattedra di Chimica Organica dell'Università, Milan, Italie):

Synthèse asymétrique catalysée par des polypeptides synthétiques et naturels.

● **Mardi 30 octobre 1984**, à 11 h 00, M. le Professeur Giuseppe Casnati, (Istituto di Chimica Organica dell'Università, Parme, Italie):

Alkylations biologiques et biomimétiques des systèmes indoliques et phénoliques: utilisation des interactions dans la synthèse organique.

4. École d'été RMN à deux dimensions

Cette manifestation été annoncée dans un précédent numéro. Les dates définitivement retenues sont les 29, 30 et 31 août 1984.

Renseignements et inscriptions, avant le 1^{er} juillet 1984, auprès de Bernard Ancian, Itodys, Université Paris VII, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris. Tél. (1) 336.25.25, poste 57.87.

5. 16^e Congrès international de photographie rapide et de photonique

La photographie rapide et la photonique, techniques qui permettent l'analyse de phénomènes évoluant à très grande vitesse, connaissent actuellement un très fort développement. Leurs applications touchent les secteurs de plus en plus variés tels l'automobile, l'aéronautique, l'armement, la médecine...

Tous les deux ans, un congrès international réunit, en un point du monde, des scientifiques d'horizons très divers afin de

confronter de nouvelles recherches et les résultats acquis. Cette année, le Congrès se tiendra, du 27 au 31 août 1984, au Palais des congrès de Strasbourg.

Pour tous renseignements complémentaires et demandes d'inscription : Judith Prado : Association Nationale de la Recherche Technique, ANRT, B.P. 229-16, 75765 Paris Cedex 16. Tél. : (1) 501.72.27.

6. JENI 6

Ces Journées d'études sur les nitrures (JENI 6) auront lieu, à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, les 17 et 18 septembre 1984.

Une trentaine de communications ont été retenues.

Inscriptions, avant le 14 juillet 1984, auprès de M. F. Thévenot. École des Mines, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex. Tél. : (77) 25.20.23.

7. Thermique des liquides complexes

Le Groupement universitaire de Thermique organise à La Baule, du 24 au 26 septembre 1984, un séminaire sur la thermique des liquides complexes : comportement, transformation et processus de transfert.

Inscription : le nombre de places et de communications étant volontairement limité, demander de toute urgence un formulaire d'inscription à Mme Steiger, Secrétariat du Laboratoire de thermocinétique, Institut de Physique, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex.

8. 15^e Symposium international de chromatographie

Nous rappelons que ce Symposium se tiendra, du 1^{er} au 5 octobre 1984, à Nuremberg (RFA).

Pour tous renseignements, avant ou après le Symposium : Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abt. Tagungen, Postfach 90 04 40, D-6000 Frankfurt/Main 90, RFA.

9. Journée technique des ingénieurs de l'ESCM

Cette Journée se tiendra, le vendredi 12 octobre 1984, dans les salons du Novotel

de Marseille Marignane, de 9 h à 16 h 30 (l'accueil des participants est fixé à 8 h 30). Cette Journée est consacrée au génie chimique et aura pour thème : *La mutation informatique dans l'industrie chimique*.

Les frais de participation (repas et documents compris) s'élèvent à 600 francs. La date limite d'inscription est fixée au 30 septembre 1984.

Pour tous renseignements et inscriptions : Association des Anciens élèves de l'École Supérieure de Chimie de Marseille (ESCM), rue Henri Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13. Tél. : (91) 98.90.01 (mardi après-midi, de 14 h 30 à 16 h 30).

10. Nouvelles tendances dans la technologie des séparations

Cette 1^{re} Conférence internationale, organisée par Engineering Foundation (New York), se tiendra du 16 au 21 octobre 1984, à Davos, Suisse.

Les thèmes retenus concernent : les procédés à membrane, l'extraction par absorption et par solvants, clathration et complexation chimique, les séparations à partir de solutions diluées, applications nouvelles pour la conception des procédés de séparation.

Renseignements : Engineering Foundation Conférences; 345 East 47th Street, New York, N. Y. 10017, U.S.A.

11. Journées d'information de l'ITERG Journées Chevreul AFECG

L'institut des Corps Gras (ITERG) et l'Association Française pour l'Étude des Corps Gras (AFECG) organisent en commun, les 20-21-22 novembre 1984, des Journées d'études consacrées aux *Corps gras alimentaires*.

Cette manifestation, qui se déroulera au Grand Amphithéâtre de la Société Scientifique d'Hygiène Alimentaire (S.S.H.A.), à Paris, a pour but d'apporter à un public de scientifiques, médecins, diététiciens, responsables de collectivités et d'organismes de consommateurs une information la plus complète et moderne possible sur les corps gras alimentaires, notamment leurs caractéristiques, propriétés, qualités.

Le programme de cette manifestation est en cours de préparation. Il comprendra une vingtaine de conférences et exposés.

Les lauréats étranger et français de la Médaille Chevreul 1984 de l'AFECG, Madame le Professeur Joyce Beare-Rogers (Ottawa, Canada) et M. Jean Poré (Le Pecq) seront bien évidemment conférenciers de ces

Journées pour lesquelles il sera fait appel aux meilleurs spécialistes.

Pour tout renseignement complémentaire, s'adresser à M. Lang, ITERG-AFECG, 10, rue de la Paix, 75002 Paris. Tél. : (1) 296.50.29.

12. L'ordinateur : un plus dans la conception du médicament

Organisées par l'Institut de Recherches Appliquées au Domaine de la Santé, les IX^e Journées d'Orléans se dérouleront les 29 et 30 novembre 1984.

Le programme scientifique est le suivant :

- Docteur R. Barone (Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme, Marseille) : *Synthèse chimique assistée par ordinateur*.

- Mme C. Cattier-Humblet (Centre de Neurochimie du C.N.R.S., à Strasbourg) : *Modélisation moléculaire et structure-activité*.

- Professeur J. M. Ghuyssen (Faculté de Médecine - Université de Liège) : *Interactions entre β -lactamines et leurs cibles*.

- M. G. Moreau (Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Romainville) : *Autocorrélation sur les structures topologiques et spatiales et méthodes statistiques dans la conception des médicaments*.

- M. L. Rodriguez (UCB, Secteur Pharmaceutique, Bruxelles) : *Banques de données en pharmacologie et en chimie : création et exploitation*.

- Docteur Han van de Waterbeemd (École de Pharmacie, Université de Lausanne) : *Topographie du récepteur dopaminergique*.

Pour tous renseignements : A. Buzas, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, Laboratoire de synthèse organique, 45046 Orléans Cedex. Tél. : (38) 63.22.16 (poste 762).

13. La chimie analytique dans l'exploitation minière et le traitement des matériaux

Le second Symposium international sur ce thème se déroulera, du 15 au 19 avril 1985, à Prétoria (Afrique du Sud).

Pour tous renseignements : The Symposium Secretariat, S.328, CSIR, PO Box 395, Pretoria, 0001 Afrique du Sud.

14. Amélioration de la récupération du pétrole

Le 3^e Colloque européen sur l'amélioration de la récupération du pétrole, organisé par

Agip (Société du Groupe ENI), se tiendra, du **16 au 18 avril 1985**, à l'Hôtel Sheraton de Rome (Italie). Le quatrième Colloque aura lieu en Allemagne en 1987.

Pour toutes informations, les personnes intéressées sont priées de s'adresser au Secrétariat du Colloque: Agip S.p.A., M. Rosario d'Agata, Via del Serafico 89/91, 00142 Rome, Italie.

15. L'avenir des plastiques et caoutchoucs dans les transports

Sur ce thème se tiendra un Colloque international, les **17, 18 et 19 avril 1985**, à l'Hôtel Méridien de Paris.

Ces conférences plénières seront complétées par une présentation permanente de communications techniques par affichage. Une exposition se tiendra également pendant toute la durée de ce Colloque.

La manifestation est organisée par 3 associations scientifiques et techniques :

- la Société Française des Ingénieurs Plasticiens (SFIP);
- l'Association Française des Ingénieurs du Caoutchouc et des Plastiques (AFICEP);
- le Groupement Français d'Études et d'Applications des Polymères (GFP).

Renseignements: SEPIC (AFCT), 17, rue d'Uzès, 75002 Paris. Tél.: (1) 233.88.77.

16. Journées d'Electrochimie 85

Ces Journées de tiendront, du **28 au 31 mai 1985**, à Florence (Italie).

Le thème du Congrès couvre les principaux aspects de l'électrochimie fondamentale et appliquée.

Le programme scientifique comprendra des conférences plénières, des conférences spécialisées, des communications orales ainsi que des séances de présentation de communications par affiches.

Étant donné la diversité des thèmes, il est prévu que les exposés oraux seront répartis en deux sessions parallèles et que les discussions s'appuieront essentiellement sur les séances de communications par affiches.

Renseignements: Dipartimento di Chimica, Laboratorio di Elettrochimica, Via G. Capponi 9, 50121 Firenze, Italie.

17. V^e Colloque sur la chimie du phosphore

Le 5^e Colloque national sur la chimie du phosphore, organisé par la RCP « Phospho-

re », aura lieu, du **28 mai au 31 mai 1985**, au village de vacances d'Yrivals (Latour de Carol, Pyrénées Orientales). Les inscriptions seront prises jusqu'au 31 décembre 1984 auprès de J. P. Majoral, ERA n° 926, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse.

D'autres précisions seront données ultérieurement.

18. Mondial Couleur 1985

Organisé par le Centre Français de la Couleur, le 5^e Congrès de l'Association

Internationale de la Couleur (AIC) se déroulera, du **16 au 22 juin 1985**, à Monte-Carlo.

L'ambition de ce Congrès est de traiter le phénomène couleur dans toutes ses dimensions: énergie, homme, matière, dans un esprit de recherche aussi ouvert sur les connaissances d'ordre scientifique, psychologique, culturel, que sur les applications techniques, architecturales, médicales, sociologiques, artistiques, etc.

• Secrétariat scientifique: Centre Français de la Couleur, 43, rue Cuvier, 75231 Paris Cedex 05. Tél.: (1) 587.38.98.

• Secrétariat technique et administratif: Congrès service, 1, rue Jules-Lefebvre, 75009 Paris. Tél.: (1) 285.08.48.

École sur les « matériaux moléculaires de basse dimensionnalité » systèmes conducteurs et magnétiques

Objectif

Cette première école sur les matériaux moléculaires aura pour **but**s essentiels :

- le renforcement d'une science des matériaux organiques ou organo-métalliques en groupant chimistes organiciens, chimistes-physiciens et physiciens de l'état solide.
- l'orientation de la chimie de synthèse vers une chimie de l'état solide organique en développant les concepts à l'échelle supramoléculaire.

Pour ce faire, il faut acquérir les **concepts** associés de **nouvelles architectures moléculaires** conduisant à des **propriétés physiques particulières** (métaux synthétiques, supraconducteurs, composés ferromagnétiques, cristaux, liquides conducteurs...).

Public concerné

Chercheurs et ingénieurs en chimie **organique** et chimie-physique principalement, s'orientant vers l'étude des **matériaux moléculaires**, et pour cela désirant approfondir le passage de la molécule à l'état solide.

Programme

Cours de base sur les propriétés physiques et structurales de solides à dimensionnalités **électronique et magnétique restreintes**.

Étude des **grandes familles de composés organiques et organométalliques** conduisant sous forme **mono ou pluri moléculaire** à ces solides particuliers.

Description des principales méthodes de caractérisation.

Lieu et date

Damigni (Alençon), du **9 au 14 septembre 1984**.

Renseignement et inscriptions

Les renseignements ainsi que les formulaires de pré-inscription peuvent être obtenus auprès de :

- M. P. Delhaes, Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine Universitaire, 33405 Talence Cedex. Tél.: (56) 80.65.50.
- M. Y. Mollier, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen Cedex. Tél.: (31) 94.81.40, poste 3276.

Les droits d'inscription et les frais de séjour pour les personnes n'appartenant pas à une formation CNRS sont de 2 500 F.

19. X^e Colloque sur la dynamique des explosions et des systèmes réactifs

Le X^e Colloque est organisé conjointement par le Département « Mechanical Engineering » de l'Université de Californie et la Division « Applied Sciences, Lawrence Berkeley Laboratory », sous la présidence du Professeur Carlos Fernandez-Pello et se tiendra, du 4 au 9 août 1985, à Berkeley (Californie, USA).

Les contributions proposées doivent concerner les thèmes habituels du Colloque (détonations, ondes de choc, écoulements réactifs, relaxation moléculaire et lasers gazodynamiques) et, pour ce X^e Colloque, celles portant sur les effets de la turbulence, du transfert de chaleur et de la cinétique des réactions chimiques dans les écoulements sont particulièrement sollicitées.

Les communications proposées à la sélection pour être présentées au Colloque doivent

parvenir en 3 exemplaires, avant le 15 juin 1985, à l'un des co-Présidents du Comité de programme, sous la forme d'un texte (2 000 mots) accompagné d'un résumé de 200 mots. (Pour la France : J.-C. Leyer, Université de Poitiers, ENSMA, rue Guillaume VII, 86034 Poitiers).

Les organisateurs apprécieraient que les auteurs qui projettent de soumettre une communication en adressent, avant la fin du mois de décembre 1984, un titre descriptif à Dean J. Ray Bowen, College of Engineering, University of Washington, Seattle, Washington 98195, USA.

20. Changement de date : IV^e Symposium international sur les cycles inorganiques

IRIS IV (Inorganic Rings International Symposium) se tiendra à l'Université de

Paris-Sud (Campus d'Orsay), du 2 au 6 septembre 1985 (et non en 1984). Les thèmes retenus sont les suivants :

- Partie théorique : structure électronique des cycles inorganiques. Aromaticité. Étude des liaisons cycliques et transcycliques.
- Synthèse des nouveaux cycles inorganiques contenant S, N, P, Si, O, B, Se, Sn, Te etc. Propriétés et applications techniques.
- Cycles inorganiques condensés et en cages.
- Complexes par transfert de charge (C.T.C.) de cycles inorganiques.

Les personnes désirant participer à cette réunion sont priées de se mettre en rapport avec le Prof. Dr. Garcia-Fernandez Chairman IRIS 1985. Secrétariat : 129, rue A. Briand, 91400 Orsay. Tél. : (6) 010.61.53.

21. Chimie pour la protection de l'environnement

La 5^e Conférence internationale sur ce thème se déroulera du 10 au 13 septembre 1985, à Louvain (Belgique).

Les résumés des communications doivent parvenir au secrétariat de la Conférence avant le 31 octobre 1984.

Pour tous renseignements : 5th Int. Conference Chemistry for Protection of the Environment, c/o K.V.IV, Jan van Rijswijcklaan 58, B-2018 Anvers (Belgique).

22. Conférence internationale « Grandes installations chimiques »

Cette Conférence se déroulera du 9 au 11 octobre 1985, à Anvers (Belgique).

La date limite de présentation des résumés des Conférences est le 30 septembre 1984.

Pour tous renseignements : 6th International Conference, Large Chemical Plants, K.V.IV, Jan van Rijswijcklaan 58, B-2018 Anvers (Belgique).

23. Remise du 1^{er} Prix du concours Perkin-Elmer, Division « Instruments »

Ce concours, organisé dans le cadre du dernier Salon du Laboratoire, a eu pour heureux gagnant Monsieur Tchaplà, Responsable de la chromatographie dans le Département de chimie analytique de l'I.U.T. d'Orsay.

Le premier Prix couronnant ce concours consistait en la remise d'un chromatographe en phase gazeuse de la série 8300, dernier

Stage d'initiation aux spectrométries I.R. et Raman

Le stage organisé dans le cadre du Service « CNRS Formation » se tiendra au Laboratoire de spectroscopie infrarouge de l'Université de Bordeaux I, du 21 au 26 janvier 1985.

Il s'adresse aux ingénieurs et techniciens des laboratoires industriels et aux membres du CNRS et des Universités.

Il se propose d'apporter des connaissances de base théoriques et pratiques en spectrométrie de vibration. Les programmes ont été établis en supposant acquises les connaissances d'une licence ou d'une maîtrise ès science.

Programme

Trois jours seront consacrés aux bases théoriques et aux techniques instrumentales de spectroscopies infrarouge et Raman :

- Bases théoriques des spectroscopies infrarouge et Raman (4 h)
- Notion de fréquences de groupe (2 h)
- Application de la théorie des groupes (4 h)
- Initiation aux techniques instrumentales infrarouge et Raman (11 h)

Deux jours et demi permettront aux stagiaires d'approfondir une option au choix parmi les quatre suivantes :

- Analyse des spectres de solides cristallins.
- Analyse qualitative et quantitative par spectroscopies infrarouge, Raman et Raman de résonance.
- Étude des matériaux de la microélectronique (couches minces-silicium amorphe, microspectrométries infrarouge et Raman).
- Techniques instrumentales (réflexion, interférométrie, émission, échantillonnage à pression et température variable...).

L'enseignement comprend des exposés, des travaux dirigés et des manipulations sur des spectromètres infrarouge et Raman; il est donné par les membres du laboratoire qui encadrent les stagiaires par petits groupes. Différentes sociétés commerciales présentent leurs nouveaux spectromètres qui sont, en outre, utilisés par les stagiaires pour effectuer des manipulations.

Le nombre de participants sera limité à trente.

Pour les stagiaires non universitaires ou non membres du CNRS, les frais de participation s'élèvent à 3 000 F environ.

Pour tout renseignement, s'adresser à Bernard Desbat ou Claude Sourisseau, Laboratoire de spectroscopie infrarouge, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : (56) 80.84.50, postes 399 et 253.



né de la technique Perkin-Elmer en chromatographie. Il a été remis officiellement à M. Tchaplà, le 25 avril, au cours d'une réception dans les locaux du laboratoire de chimie analytique de l'I.U.T. d'Orsay, en présence du Directeur de l'I.U.T. et de Monsieur Willi, Directeur général de Perkin-Elmer, Division Instruments. Ce concours de la société Perkin-Elmer a été d'autant plus apprécié car M. Tchaplà est l'animateur de nombreux stages de cette technique analytique.

24. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Perkin-Elmer vient de rééditer ce livre de base de J. L. Mc Naughton et C. T. Mortimer. Cet ouvrage, en français, de 44 pages décrit les possibilités de la technique DSC et présente de nombreuses applications parmi lesquelles : mesure de chaleurs spécifiques, déterminations de pureté, diagrammes de phases, enthalpies de réactions chimiques, mesures cinétiques. Il compare la technique DSC à la technique plus classique ATD en soulignant les avantages certains de la DSC. Une bibliographie de plus de 150 références permet au lecteur d'approfondir le sujet de son choix.

Pour obtenir gratuitement ce livre, écrivez à Perkin-Elmer S.A., Division Instruments, 1, rue Franklin, Parc d'Activités de Bois d'Arcy, B.P. 67, 78191 Bois d'Arcy Cedex. Tél. : (3) 460.61.62.

Utilisation des plans d'expérience et des méthodes d'optimisation en physico-chimie et chimie analytique

Le CACEMI (Centre d'Actualisation des Connaissances et de l'Étude des Matériaux Industriels) du CNAM organise sur ce thème un stage de cinq jours (35 heures) du 24 au 28 septembre 1984.

Objectifs du stage et public concerné

Ce stage est destiné aux ingénieurs et aux techniciens supérieurs en physico-chimie et en chimie analytique, qui désirent se familiariser avec les applications des méthodes modernes de planification des expériences et d'optimisation.

Il a pour objectif de rappeler les principes de base de ces techniques, de décrire les moyens permettant leur mise en œuvre et de concrétiser ces méthodes à l'aide de démonstrations et de séances de travaux pratiques au laboratoire.

Programme

Le stage est articulé en trois parties :

- 9 heures de cours théoriques destinés à rappeler les principes de l'analyse factorielle de Yates; des plans d'expérience factoriels (1^{er} et 2^e degré); de l'optimisation par la méthode de la plus grande pente, par la méthode SIMPLEX, par la technique du diagramme à fenêtre.
- 16 heures de travaux pratiques (groupes de 4 stagiaires) conçus pour illustrer le cours à partir d'expériences réalisées au laboratoire par les stagiaires,
- 10 heures de démonstration (simulations sur ordinateur).

Pour tout renseignement s'adresser à C.N.A.M., C.A.C.E.M.I., 2, rue Conté, 75003 Paris. Tél. : (1) 271.24.14., p. 449. Le nombre de places étant limité, il est recommandé de s'inscrire le plus tôt possible.

UN VRAI DOSAGE KJELDAHL AZOTE PROTÉINE PLUS VITE

**KJELTEC AUTO
1030 ANALYZER**



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 SO₂, nitrates, nitrites, NH₃, etc.

tecator

Tél. : 260.24.24

ou écrire à M. Lérique - TECATOR S.A.
2, rue de l'Oratoire, 75001 Paris
Télex : 240 915

Rappel des manifestations annoncées pour 1984

- 29 juillet-3 août
Université du Colorado
(U.S.A.)
- 23^e Conférence internationale de chimie de coordination. Rts : XXIII ICCO, CIREs, Campus Box 449, University of Colorado, Boulder, Co 80309, U.S.A. (*L'actualité chimique*, avril 1983, p. 73).
- 31 juillet-3 août
Espoo (Finlande)
- ICEC 10, 10^e Conférence internationale de cryogénie. Rts : Low Temperature Laboratory, Helsinki University of Technology, 02150 Espoo 15, Finlande (*L'actualité chimique*, février 1984, p. 55).
- 20-24 août
Kyoto (Japon)
- 1^{re} Conférence internationale de la Société Japonaise des Polymères. Rts : IPC 84, Secretariat, The Society of Polymer Science, Honshu Building, 5-12-8 Ginza, Chuo-ku, Tokyo 104, Japon (*L'actualité chimique*, novembre 1983, p. 70).
- 26-31 août
Cracovie (Pologne)
- Euroanalysis V. Rts : Prof. Zygmunt Kowalski, Academy of Mining and Metallurgy, 30-059 Cracow, al. Mickiewicza 30, Pologne (*L'actualité chimique*, février 1984, p. 56).
- 27-30 août
Fribourg (R.F.A.)
- 5^e Conférence internationale de synthèse organique. Rts : GDCh, P.O. Box 90-04-40, D-6000 Frankfurt am Main 90, R.F.A. (*L'actualité chimique*, février 1984, p. 56).
- 27 août-1^{er} septembre
Dijon
- 10^e Symposium international sur la réactivité des solides. Rts : Lab. de recherche sur la réactivité des solides, Faculté des sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex (*L'actualité chimique*, mai 1984, p. 60).
- Début septembre
Grenoble
- Forum des Jeunes Chercheurs de la Société de Chimie Biologique. Rts : M. J. Picard, Laboratoire de biochimie II, Faculté de médecine Saint-Antoine, 27, rue Chaligny, 75571 Paris Cedex 12 (*L'actualité chimique*), avril 1954, p. 74).
- 1-14 septembre
Bâle (Suisse)
- Ilmac 84. Rts : Foire Suisse d'échantillon. case postale, CH-4021 Bâle, Suisse (*L'actualité chimique*), décembre 1983, p. 56).
- 2-7 septembre
Aussois
- GECO XXV. Rts : Prof. G. Bram, Laboratoire des réactions sélectives sur supports, Université Paris-Sud, Bât. 410, 91405 Orsay Cedex (*L'actualité chimique*, novembre 1983, p. 71).
- 3-7 septembre
Prague (Tchécoslovaquie)
- CHISA'84 et 8^e Congrès international de génie chimique. Rts : CHISA Congress Organising Committee, P.O. Box 857, 111, 21 Prague 1, Tchécoslovaquie (*L'actualité chimique*), novembre 1983, p. 96).
- 3-8 septembre
Portorose (Yougoslavie)
- Symposium international sur les zéolites. Rts : Prof. Dr. Bojan Držaj, Boris Kidrič Institute of Chemistry, P.O. Box 380, Hajdrihova 19, 61001 Ljubljana, Yougoslavie (*L'actualité chimique*, décembre 1983, p. 56).
- 4-7 septembre
Région de Strasbourg
- Colloque sur la modification chimique au cours de la transformation des polymères. Rts : M. Lambla, E.A.H.P., 4, rue Boussingault, 67000 Strasbourg (*L'actualité chimique*, septembre 1983, p. 63).
- 4-8 septembre
Moscou (U.R.S.S.)
- Conférence internationale sur le caoutchouc. Rts : Organizing Committee, Krasnobogatyrskaya st. 42, Moscou 107258. U.R.S.S. (*L'actualité chimique*, novembre 1983, p. 71).
- 9-13 septembre
Manchester (G.-B.)
- Congrès international de l'IUPAC. Rts : The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V 0BN, G.-B. (*L'actualité chimique*, décembre 1983, p. 56).
- 9-15 septembre
Interlaken (Suisse)
- 3^e Symposium européen sur l'analyse thermique et la calorimétrie. Rts : Dr E. Marti, Im Langen Loh 181, 4054 Bâle, Suisse (*L'actualité chimique*, février 1984, p. 56).
- 10-12 septembre
Washington (U.S.A.)
- Biotech 84. Rts : London Online Inc., Suite 1190, 2 Penn Plaza, New York, N.Y. 10121, U.S.A. (*L'actualité chimique*, janvier 1984, p. 69).
- 10-13 septembre
Édimbourg (Écosse)
- ISCRE 8 (Symposium international sur le génie de la réaction chimique). Rts : Prof. J. Villermaux, Laboratoire des sciences du génie chimique, 1, rue Grandville, 54042 Nancy (*L'actualité chimique*, février 1983, p. 46).
- 10-14 septembre
Strasbourg
- Colloque du Network Groupe européen. Rts : Network 84, The Registrar, The University of Manchester, Institute of science and Technology, Sackville street, Manchester M60 1QD, Grande-Bretagne (*L'actualité chimique*, novembre 1983, p. 71).
- 10-14 septembre
Munich (R.F.A.)
- Conférence internationale sur le titane. Rts : Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Adenauerallee 21, D-6370 Oberursel, R.F.A. (*L'actualité chimique*, mai 1984, p. 60).
- 10-15 septembre
Lindau (R.F.A.)
- XI^e Symposium international sur la chimie organique du soufre. Rts : GDCh, P.O. Box 90-04-40, D-6000 Frankfurt am Main, R.F.A. (*L'actualité chimique*, février 1984, p. 56).
- 11-14 septembre
Bâle (Suisse)
- Ipharmex 84. Rts : Secrétariat Ipharmex 84, case postale, CH-4021 Bâle, Suisse (*L'actualité chimique*, avril 1984, p. 64).
- 12-14 septembre
Palaiseau
- Journées de chimie organique de Palaiseau de la Société Française de Chimie. Rts : 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris (*L'actualité chimique*, avril 1984, p. 76).
- 16-19 septembre
Sophia-Antipolis
- Réunion de la Société Franco-Japonaise de la Chimie Fine et Thérapeutique. Rts : M.P. Potier, I.C.S.N./C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette (*L'actualité chimique*, mars 1984, p. 73).
- 17-18 septembre
Saint-Étienne
- Journées d'études sur les nitrures. Rts : F. Thevenot, Céramiques spéciales, École des Mines de Saint-Étienne, 158, cours Fauriel, 44023 Saint-Étienne Cedex (*L'actualité chimique*, décembre 1983, p. 56).
- 17-20 septembre
Amsterdam (P.-B.)
- Aquatech' 84 et 12^e Conférence de l'AIPE. Rts : IAWPR, Alliance House, 29/30 High Holborn, London WC1V 0BA, Angleterre (*L'actualité chimique*, décembre 1982, p. 60).
- 17-21 septembre
Nancy
- Congrès de la Société Française de Chimie. Rts : Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris (*L'actualité chimique*, mai 1984, p. 6).
- 18, 19 et 29 septembre
Villeurbanne
- Journées d'information sur les mesures d'humidité dans les gaz. Rts : Mlle Heulot, 8-10, rue Crillon, 75194 Paris Cedex 04 (*L'actualité chimique*, mai 1984, p. 60).

19-20 septembre Paris	Forum international Europe/États-Unis, chimistes, chefs d'entreprises: nouveaux défis, nouvelles aventures industriels pour quel avenir? Rts: Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris (<i>L'actualité chimique</i> , avril 1984, p. 80).	22 octobre Lyon	Greco Charbon. Rts: H. Charcosset, Institut de Recherches sur la Catalyse, 2, avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex (<i>L'actualité chimique</i> , avril 1984, p. 65).
19-20 septembre Toulouse	Colloque sur la simulation des procédés: flowsheeting et synthèse optimale des procédés. Rts: Progec, IGC de Toulouse, chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex (<i>L'actualité chimique</i> , avril 1984, p. 64).	24-27 octobre Marseille	Phirama 84. Rts: SAFIM, Parc Chanut, B.P. 2, 13266 Marseille Cedex 8 (<i>L'actualité chimique</i> , février 1984, p. 56).
19-21 septembre Montpellier	4 ^e Congrès de spectrométrie de masse fondamentale et appliquée. Rts: GAMS, 88, bd Maiesherbes, 75008 Paris (<i>L'actualité chimique</i> , décembre 1983, p. 56).	6-9 novembre Amsterdam (Pays-Bas)	10 ^e Conférence internationale Gastech 84. Rts: 2 Station Road, Rickmansworth, Herts WD3, IQP, Royaume-Uni (<i>L'actualité chimique</i> , mai 1984, p. 61).
21-24 septembre Bombannes	38 ^e Réunion internationale de la Société de Chimie physique. Rts: SCp, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris (<i>L'actualité chimique</i> , avril 1984, p. 73).	12-17 novembre Tianjin (Chine)	Chinachem 84. Rts: Lool Ease Enterprise Ltd., Suite 306 Dominion Centre, 43-59 Queen's Road, East Hong Kong (<i>L'actualité chimique</i> , février 1984, p. 56).
24-25 septembre Paris	Séminaire international sur l'élimination biologique du phosphore des eaux usées. Rts: Dr Michel Florentz, Anjou-Recherche, 52, rue d'Anjou, 75384 Paris, Cedex 08 (<i>L'actualité chimique</i> , mai 1984, p. 73).	13-14 novembre Paris	1 ^{er} Colloque national sur l'information en chimie. Rts: Société de chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris (<i>L'actualité chimique</i> , mars 1984, p. 73).
24-27 septembre Pen Boc'h-Arradon	Concoord XV. Rts: P. Caillet, Lab. de chimie du solide. Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex (<i>L'actualité chimique</i> , janvier 1984, p. 69).	14-16 novembre Lyon	14 ^e Colloque national du Groupe Français des Polymères. Rts: Colloque GFP, LSM, INSCIR, B.P. 8, 76130 Mont-Saint-Aignan (<i>L'actualité chimique</i> , avril 1984, p. 65).
30 septembre-5 octobre Cap d'Agde	V ^e Conférence FECEM de chimie organométallique. Rts: Dr C. Chuit, Laboratoire de chimie des organométalliques, Université des sciences et techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex (<i>L'actualité chimique</i> , septembre 1983, p. 63).	15-17 novembre Bordeaux	Colloque sur le fluor et les matériaux fluorés. Rts: Pham V. Huong, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence (<i>L'actualité chimique</i> , février 1984, p. 68).
1 ^{er} -3 octobre Kaiserslautern (R.F.A.)	10 ^e Colloque européen de chimie hétérocyclique. Rts: M. Regitz, Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, Plaffenbergstrasse, 6750 Kaiserslautern, R.F.A. (<i>L'actualité chimique</i> , avril 1984, p. 64).	19-24 novembre Barcelone (Espagne)	Expoquimia 84 et congrès. Rts: Expoquimia, avda Reina Ma. Cristina n° 1, Barcelona 4, Espagne (<i>L'actualité chimique</i> , novembre 1983, p. 71).
2 octobre Paris	Demi-journée sur le soudage des plastiques. Rts: SFIP, 65, rue de Prony, 75854 Paris Cedex 17 (<i>L'actualité chimique</i> , mai 1984, p. 60).	22-24 novembre Barcelone (Espagne)	14 ^e Symposium sur la chimie analytique des polluants, 3 ^e Congrès international sur les techniques analytiques de la chimie de l'environnement. Rts: Expoquimia, av. Reina Ma. Cristina, Palacio, Barcelona-4, Espagne (<i>L'actualité chimique</i> , janvier 1983, p. 48).
2-4 octobre Paris	Congrès-exposition Filtra 84. Rts: IDEXPO, Cachan. Tél.: (1) 665.18.34. (<i>L'actualité chimique</i> , mars 1984, p. 73).	27 novembre	Journée technique sur les thermoplastiques cellulaires. Rts: SFIP, 65, rue de Prony, 75854 Paris Cedex 17 (<i>L'actualité chimique</i> , mai 1984, p. 61).
4-14 octobre Beaulieu-sur-Mer	Colloque sur les pollutions organiques en mer. Rts: Dr H. Dou, Laboratoire de chimie organique A., Centre de St-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 13 (<i>L'actualité chimique</i> , mars 1984, p. 73).	29 novembre-4 décembre Milan	Exposition internationale Rich-Mac 84 et Congrès international (29 et 30 novembre): Développements et perspective de la chimie fine au cours des années 1980. Rts: FAST, Piazzale Morandi, 2-10121 Milano. Italie (<i>L'actualité chimique</i> , mai 1984, p. 61).
8-12 octobre Nancy	Stage: Connaissances, propriétés, réactivité du charbon. Rts: M. J. L. Houzelot, Lab. des sciences du génie chimique, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex (<i>L'actualité chimique</i> , mai 1984, p. 61).	11-14 décembre Paris	Physique 84. Rts: Société Française de Physique, 33, rue Croulebarbe, 75013 Paris (<i>L'actualité chimique</i> , novembre 1983, p. 71).
8-12 octobre Lindau (R.F.A.)	Conférence internationale de chimie nucléaire et de radiochimie. Rts: Prof. J. P. Adloff, Laboratoire de chimie nucléaire, B.P. 20, 67037 Strasbourg Cedex (<i>L'actualité chimique</i> , janvier 1984, p. 69).	13-14 décembre Pau	Colloque sur les matrices organiques dans les matériaux composites. Rts: Mme M. F. Grenier-Loustalot Faculté des sciences, avenue Louis-Sallénave, 64000 Pau (<i>L'actualité chimique</i> , avril 1984, p. 65).
9-12 octobre La Grande-Motte	6 ^e Table ronde internationale « Nucléosides, nucléotides et applications biologiques. Rts: Pr J. L. Imbach, U.S.T.L., 34060 Montpellier (<i>L'actualité chimique</i> , décembre 1983, p. 56).	16-21 décembre Honolulu (U.S.A.)	Pac Chem'84. Rts: American Chemical Society, 1155 Sixteenth street, N.W. Washington. D.C. 20036, U.S.A. (<i>L'actualité chimique</i> , janvier 1984, p. 69).

Note importante

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

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

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

Analyse. Chimie analytique

Instrumental Analysis of Foods. Recent Progress, volume 1

par George Charalambous et George Inglett

Compte rendu d'un symposium de la Troisième Conférence internationale sur les arômes qui s'est tenue à Corfou (Grèce), du 27 au 30 juillet 1983.

Table des matières

Règlements européens et internationaux sur les arômes. Relations entre les profils de chromatographie gazeuse des produits volatils des sauces de soja et les caractéristiques organoleptiques, basées sur une analyse à plusieurs variables. Composés volatils produits par les tissus calleux de trois plantes *Perilla*. Application de la technique Sim de fragmentométrie de masse à l'analyse des composés volatils des baies, en particulier des genres *Vaccinium* et *Fragaria*. Banque de spectres de masse des composés volatils existant dans les arômes des aliments. Analyse des polyéthylène-glycols et détermination de leur masse moléculaire moyenne par des méthodes physiques. Formation d'esters et de terpénoïdes dans les fruits de la Passion; leur importance dans l'évaluation de la qualité. Analyse, proche infrarouge, des composés principaux dans les aliments. Analyse comparative par GC-MS des alcools triterpéniques du beurre de cacao et de ses substituts. Matériaux de référence standards du NBS pour le contrôle de qualité

dans l'analyse des aliments. Nouveaux procédés d'isolement et de purification des composés d'Amadori; applications. Propriétés gustatives des amides. Détermination du tylosine dans les tissus, le lait et le sérum sanguin par HPLC en phase inversée. Analyse de l'huile d'arachide dans le PVC plastifié et plastifiant dans l'huile d'arachide. Dégradation thermique du PVC par coupe au fil chaud mesurée par génération de HCl. Étude des propriétés de barrière des films de polymères pour diverses vapeurs organiques aromatiques. Analyse par activation neutronique des éléments en traces dans les espèces comestibles de mollusques.

1983, 456 p.

Modern liquid chromatography of macromolecules

par B.G. Belenkii et I.Z. Vilenchik

Ce livre présente les concepts modernes de la chromatographie des composés de haut poids moléculaire et ses principales caractéristiques théoriques et méthodologiques. Il donne des recommandations pour la préparation de systèmes chromatographiques à haute performance et le choix des conditions optimales pour leur utilisation. Il insiste particulièrement sur les problèmes d'interprétation des données chromatographiques dans le but d'obtenir diverses informations sur la structure et la masse moléculaire des macromolécules étudiées : indices de branchement du polymère, homogénéité de composition des copolymères, fonctionnalité des oligomères, etc. Les auteurs donnent aussi des exemples de combinaisons de méthodes chromatographiques et d'autres méthodes qui peuvent être utilisées pour analyser les systèmes polymériques complexes. Bien que ce livre s'adresse surtout au lecteur qui a déjà une expérience pratique en chromatographie, il contient aussi des informations utiles pour le débutant et intéressera ceux qui travaillent dans les domaines de la physique, de la chimie, de la biologie et de la médecine.

Table des matières

I. Théorie générale de la chromatographie; II. Caractéristiques principales de la chromatographie des macromolécules; III. Interprétation des données de l'analyse des polymères par chromatographie sur gel; IV. Problèmes méthodologiques de la chromatographie par perméation de gel; V. Utilisation de la chromatographie par perméation de gel pour l'analyse des macromolécules, étude de leur interaction

et caractérisation de la structure poreuse des adsorbants; VI. Chromatographie par filtration sur gel à haute performance; VII. Chromatographie en couche mince des polymères; VIII. Chromatographie à une phase : fractionnement de champ et chromatographie hydrodynamique.

1984, 432 p.

Liquid Chromatography Detectors (Chromatographic Science Series, volume 23)

par Thomas M. Vickrey

Ce volume apporte une information générale sur un élément essentiel de l'analyse HPLC : les détecteurs en chromatographie liquide. Il examine les divers détecteurs disponibles aujourd'hui, y compris certains types moins habituels, tels que les détecteurs spécifiques d'un élément qui sont actuellement à l'étape du prototype. Destiné à la fois aux personnes expérimentées et aux débutants, cet ouvrage sera utile dans tous les domaines utilisant la chromatographie liquide : chimie analytique, clinique, organique, pharmaceutique; polymères; biochimie; sciences des matériaux; sciences de l'environnement. Il intéressera également les concepteurs d'instruments : ingénieurs électriciens et opticiens.

Table des matières

Description des profils de concentration entrant dans un détecteur LC. Détecteurs à absorption UV-visible pour la HPLC. Détecteurs à fluorescence en HPLC. Détecteurs électrochimiques. Détecteurs à indice de réfraction. Utilisation de détecteurs spécifiques d'élément couplés à la HPLC. Détecteurs par spectrométrie de masse. Détecteurs moins courants. Traitement des données pour les détecteurs LC.

1983, 448 p.

Analytical Pyrolysis

de K. J. Voorhees

« Analytical Pyrolysis » est une revue de la théorie, des techniques et des applications récentes de la pyrolyse analytique. Le livre est destiné à fournir au lecteur les bases en pyrolyse analytique et à indiquer dans quelles directions ce domaine se développera. Les chapitres sur les applications sont centrés sur la géochimie, la biomasse, la biologie, les polymères et d'autres problè-

mes industriels. Parmi les techniques décrites, on trouve la pyrolyse-spectrométrie de masse (MS), la pyrolyse-infrarouge à transformée de Fourier, la pyrolyse-MS/MS, la LAMMA et la pyrolyse associée à la MS par désorption. Quelques procédés très spécialisés sont discutés. Tous les chapitres comprennent de nombreuses références.

Tables des matières

Spectrométrie de masse des solides par microsonde à laser. Pyrolyse et MS par désorption. Pyrolyse au point de Curie en phase gazeuse. Analyse de gaz dégagés par infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR-EGA). Pyrolyse analytique du charbon par FT-IR. Techniques numériques pour traiter les données des spectres de masse en pyrolyse. Mécanismes de transferts de chaleur pour la pyrolyse analytique. Application des techniques de pyrolyse analytique à la caractérisation du kérosène et à l'exploration/exploitation des combustibles fossiles. Consignation des mesures géochimiques. Dissociation activée par collisions par pyrolyse en spectrométrie de masse de composés organiques modèles et d'échantillons bactériens. Applications potentielles de MS-pyrolyse au point de Curie, en particulier en science de la nutrition. Études du comportement de la pyrolyse de combustibles en phase condensée avec applications à la technologie de conversion des combustibles. Études de pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse sur les microstructures de polypropylènes stéréospécifiques. Applications pratiques de la pyrolyse analytique à l'industrie des polymères. Études du pyrolysat volatil, formation de fumées et de charbons dans le chlorure de polyvinyle.

1983, 528 p.

Analyse spectrale

NMR of newly Accessible Nuclei. Volume 1. Chemical and Biochemical Application (Part A)

par Pierre Laszlo

Cet ouvrage, en deux volumes, fait le point sur la résonance magnétique multinoyaux. Le volume 1 présente les principes fondamentaux des progrès récents en RMN et des applications sélectionnées pour leur importance. Le volume 2 fournit une revue systématique des noyaux et familles de noyaux les plus importantes du tableau périodique. L'accent est mis sur l'exploitation des processus de relaxation, nouvelle dimension de la RMN dans les années 60 et 70 et source d'information sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques de liaison. Les deux volumes seront particulièrement utiles aux analystes, aux biochimistes et aux biologistes.

Table des matières

Caractéristiques générales. Instrumentation et observation en RMN multinoyaux.

Techniques qui peuvent augmenter la sensibilité, améliorer la résolution, corrélérer les paramètres spectraux et conduire à une information structurale. Considérations sur les calculs. Facteurs qui contribuent aux déplacements chimiques observés pour les noyaux lourds. Relaxation quadrupolaire et autres types de relaxation. Applications particulières. Solvatation des cations. Protéines qui lient le calcium. Systèmes amphiliques et polyélectrolytes. Chlore, brome et iode. Antibiotiques ionophores.

1983, 312 p.

Chimie organique

Selected experiments in organic chemistry (3^e édition)

par George K. Helmkamp et Harry W. Johnson

Par l'utilisation d'expériences individuelles ou bien de groupe ou de séquences d'expériences, la troisième édition de « Selected Experiments in Organic Chemistry » couvre un ensemble de concepts qui vont des points de fusion et d'ébullition à l'analyse qualitative. Les sujets traités sont la cristallisation, la chromatographie, les spectres, les réactions de substitution nucléophile, la synthèse organique multi-étapes, la stéréochimie et la polymérisation. Chaque expérience donne un produit ou une mesure ce qui permet d'aider à l'évaluation du travail de l'étudiant. La troisième édition insiste sur les problèmes de sécurité et d'économie, indique les précautions particulières et élimine, chaque fois que c'est possible, l'emploi des produits de laboratoire les plus dangereux. Elle introduit également les séquences d'expériences où l'étudiant utilise les produits qu'il a préparé auparavant, les expériences de groupe où chaque étudiant apporte une part spécifique permettant ensuite une interprétation de groupe et le contact avec les principaux types de réactions, considérées comme sans danger. Fournissant des suggestions d'alternatives dans les méthodes instrumentales, cet ouvrage est un manuel de laboratoire valable pour les étudiants débutant en chimie organique.

1984, 195 p.

Comprehensive Carbanion Chemistry Part B, Selectivity in Carbon-Carbon Bond Forming Reactions. « Studies in Organic Chemistry » 5B

par E. Buncl

La chimie des carbanions s'est développée si rapidement depuis les années 60 qu'elle joue maintenant un rôle central dans la chimie organique de synthèse moderne. La

série intitulée « Comprehensive Carbanion Chemistry » comprendra plusieurs volumes qui discuteront en détail les aspects-clés de la chimie des carbanions. La partie A, parue en 1980, est consacrée à « Structure et réactivité ». Ce volume s'attache à la description des procédés régio- et stéréosélectifs, par exemple dans les condensations aldoliques, à l'utilisation des équivalents d'énolates en synthèse et à quelques réactions des carbanions alléniques- α -acétyléniques. Parmi les autres thèmes, se trouvent la formation des liaisons carbone-carbone par l'intermédiaire des complexes- π des métaux de transition et les techniques utilisées en chimie des carbanions. Le prochain volume sera consacré aux carbanions stabilisés par le silicium, le phosphore, le soufre, etc.

Tables des matières

1. Formation de liaisons carbone-carbone par l'intermédiaire des complexes π -allyliques des métaux de transition;
2. L'effet syn et l'utilisation des équivalents d'énolates en synthèse;
3. Formation et transformation des carbanions alléniques- α -acétyléniques;
4. Condensation aldoliques stéréosélectives;
5. Techniques en chimie des carbanions. Index.

1984, 304 p.

Industrie

Organic Coatings. Science and Technology. Volume 5

par Geoffrey D. Parfitt et Angelos V. Patsis

Ce volume examine les thèmes d'intérêt actuel dans la science et la technologie des revêtements organiques : fabrication, application sur les surfaces et propriétés. « Organic Coatings » fournit une source d'information valable pour les chercheurs et ingénieurs travaillant dans l'industrie du revêtement aussi bien qu'aux utilisateurs de résines et de pigments : chimistes des surfaces et des colloïdes, organiciens, polyméristes et physico-chimistes, rhéologistes.

Table des matières

Développements récents dans les résines époxy. Polymérisation cationique photo-initiée des revêtements. Analyse thermique du durcissement de revêtements de poudres de polyester avec des époxy. Rhéologie de films à base de résine époxy. Quelques aspects de la modification des propriétés des pigments organiques par l'utilisation de méthodes modernes de finissage. Analyse de taille des particules dans les systèmes de revêtements. Effets de la distribution de taille des particules sur la rhéologie et la formation de films de revêtements latex. Corrélation entre la stabilité de la couleur de systèmes de peinture et la mouillabilité du pigment au solvant. Rôle des polymères dans le contrôle de la stabilité de la

dispersion. Quelques aspects des dispersions de pigments à forte concentration pour des applications aux revêtements. Agents de contrôle de la rhéologie de couches de finition dans l'automobile. Revêtement de protection à base de bitume oxydé; influence de la concentration de la charge sur les propriétés rhéologiques. Concept de formulation universelle pour les peintures et les encres. Laque japonaise : le modèle idéal à partir de matériaux naturels. Dégradation de revêtements organiques par perméation des liquides de l'environnement. Copolymères greffés dispersibles dans l'eau pour les revêtements résistant à la corrosion. Nouvelles études sur la désadhésion de revêtements sur des substrats métalliques en milieu aqueux. Mécanique de l'atomisation électrostatique, du transport et de la déposition des revêtements. Problèmes actuels dans le domaine des résines solubles dans l'eau et des émulsions.

1983, 384 p.

Applied Industrial Catalysis. (Volume 2)

par Bruce E. Leach

Les catalyseurs jouent un rôle essentiel dans la production d'intermédiaires chimiques obtenus à partir du pétrole, du gaz naturel, du charbon et des matières premières naturelles. L'objectif de ce traité, en trois volumes, est de fournir une description pratique de la catalyse telle qu'elle est utilisée par l'industrie. Les auteurs expliquent les aspects importants des opérations commerciales actuelles en utilisant des exemples concrets mais sans, bien sûr, dévoiler des secrets de procédé. « Applied Industrial Catalysis » discute la conception et la préparation des catalyseurs, présente les matières premières, la conception des réacteurs et les conditions opératoires de nombreux procédés, apporte un traitement général de procédés chimiques industriels, montre l'interaction de la chimie et de l'économie.

Table des matières

Conception et sélection de catalyseurs. Utilisations et propriétés de catalyseurs hétérogènes et homogènes. Hydrogénation : générale et sélective. Déshydrogénation et déshydrogénation oxydante. Les procédés Fischer-Tropsch Sasol. Synthèse du méthanol. Oxydation catalytique des hydrocarbures en phase liquide. Index.

1983, 312 p.

Nutrition

Rancidity in foods

par J. C. Allen

Ce livre est divisé en deux parties : les

premiers chapitres sont consacrés aux connaissances de base et les derniers traitent du rancissement de produits particuliers. Le chapitre 1 décrit les réactions chimiques qui interviennent et définit quelques termes utilisés dans l'industrie alimentaire. Ceci est destiné à guider le débutant dans les difficultés initiales. Le chapitre 2 est une revue des moyens qui permettent de mesurer le rancissement et la résistance au rancissement. Dans le chapitre 3, les seuils de composants non aromatiques sont reliés aux réactions subjectives des goûteurs. Le chapitre 4 traite des effets de graisses rances sur la nutrition humaine. Les chapitres 5 et 6 traitent de la prévention du rancissement par addition d'antioxydants. Les chapitres suivants sont consacrés aux problèmes d'industries ou de types d'aliments particuliers. Ainsi le chapitre 7 s'intéresse aux divers types de lipides dans les céréales et explique la différence entre oxydation chimique et enzymatique dans la farine de blé. Le chapitre 8 est centré sur le contrôle de qualité de l'huile dans la friture par utilisation du niveau d'acide libre comme indicateur. Le rancissement des crèmes et desserts est considéré sous deux angles : émulsions d'huile dans l'eau à courte ou longue durée de vie. Les risques de rancissement des biscuits et le moyen de les réduire sont expliqués dans le chapitre 10. Les deux derniers chapitres sont consacrés au rancissement des produits laitiers et des confiseries; dans ce dernier cas, il est nécessaire que les produits puissent être conservés pendant 9 mois. Ce livre intéressera tous les scientifiques et techniciens de la nutrition de l'industrie, des Instituts de recherche et de l'Université dans les domaines de la chimie, de la technologie et de la fabrication.

1983, 198 p.

Computer-aided Techniques in Food Technology

(Food Science Series, volume 8)

par Israël Saguy

Ce guide pratique montre les relations entre la science de la nutrition, le traitement, la fabrication et les ordinateurs. Il permet de se familiariser avec les nouvelles techniques d'assistance par ordinateur. Cet ouvrage peut servir d'introduction pour les étudiants dans des domaines tels que : qualité de l'alimentation, génie des produits alimentaires et applications des ordinateurs. Il sera également utile à tous les scientifiques de la nutrition, au personnel des industries alimentaires, aux ingénieurs chimistes, aux informaticiens et aux biotechnologistes.

Tables des matières

Introduction aux ordinateurs et à la programmation. Techniques numériques. Développement et analyse de modèles cinétiques empiriques adéquats pour le

traitement et la conservation des aliments. Cinétiques de réaction et simulation de tests accélérés. Analyse quantitative et simulation de pertes de qualité des aliments pendant le traitement et la conservation. Transfert de chaleur et sujets apparentés. Programmation linéaire et sa réalisation. Contrôle de production, PERT et transport. Application des ordinateurs dans les études de rhéologie des aliments. Méthodes d'optimisation (sauf la programmation linéaire) et application. Optimisation des systèmes dynamiques utilisant le principe du maximum. Contrôle de procédé. Analyse par ordinateur des données de chromatographie et d'électrophorèse des protéines alimentaires. Développement de systèmes de calcul : une nouvelle approche. L'interface entre l'informatique, les super-routines et la responsabilité professionnelle.

1983, 512 p.

Developments in dairy chemistry (2)

par P. F. Fox

Le lait est une des sources principales de lipides dans les régimes alimentaires des pays occidentaux. En plus de l'apport de calories, d'acides gras essentiels et de vitamines liposolubles, les lipides du lait accroissent notablement les propriétés organoleptiques, à la fois d'arôme et de texture, des produits laitiers liquides et des fromages. Les lipides du lait, particulièrement le beurre et la crème, sont aussi souvent utilisés pour améliorer les qualités organoleptiques d'autres aliments. Du fait de la variété des acides gras présents et du mécanisme de stabilisation de l'émulsion, le système lipidique du lait est plus complexe que les systèmes lipidiques d'autres aliments. Ce volume passe en revue les propriétés chimiques et physico-chimiques des lipides du lait, leur biosynthèse et leur stabilité chimique et physique; il comprend aussi une revue sur l'importance des lipides dans le régime alimentaire. C'est le second volume d'une série sur les produits laitiers qui représente une source d'information d'actualité. Il intéressera les scientifiques, chimistes de la nutrition et nutritionnistes dans l'industrie, l'université et les instituts de recherche.

Table des matières

1. La composition et la structure des lipides du lait; 2. influence des facteurs nutritionnels sur le rendement, la composition et les propriétés des graisses du lait; 3. Origine des globules de graisse du lait et nature de la membrane des globules du lait; 4. Physico-chimie des globules de graisse du lait; 5. Propriétés physiques et modification des graisses du lait; 6. Enzymes lipolytiques et rancissement par hydrolyse dans le lait et les produits laitiers; 7. Oxydation des lipides; 8. Importance nutritionnelle des lipides. Index.

1983, 417 p.

Une action d'animation en physico-chimie : la RCP colloïdes du CNRS

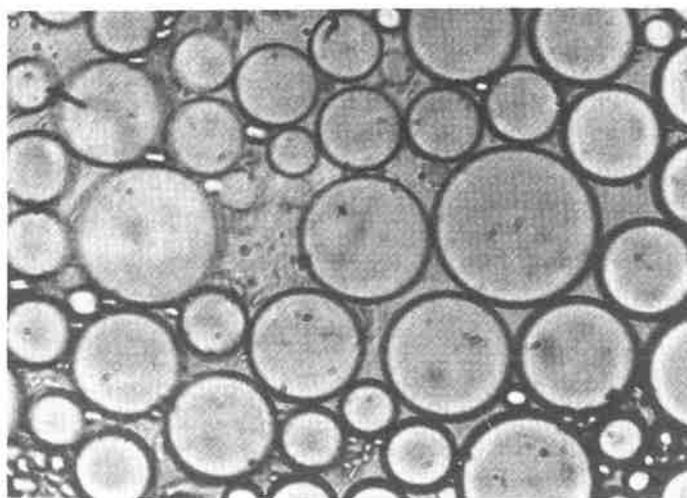
Christian Taupin ¹

Les états très dispersés de la matière jouent un rôle essentiel dans notre vie courante. De nombreuses industries (produits alimentaires, cosmétiques, peintures, pétrole, construction) produisent ou utilisent des systèmes émulsionnés, des colloïdes, etc., en se fondant le plus souvent sur des recettes très empiriques. Du point de vue des études fondamentales, les systèmes dispersés sont difficiles : souvent métastables, sensibles aux contaminants. Mais ils offrent toute une série de problèmes originaux.

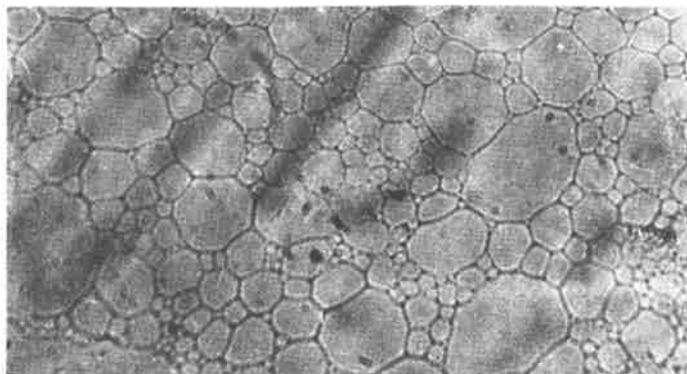
La science des colloïdes, déjà ancienne puisqu'un des premiers ouvrages sur le sujet : « Les colloïdes » de J. Duclaux, édité par Gauthiers-Villars, en 1920, a été relancé en France, en 1975, grâce à une initiative conjointe d'industriels (en particulier, pétroliers) et des Secteurs Chimie et Physique du CNRS. En effet, contrairement à la situation du Royaume-Uni, des Pays-Bas et de l'Australie où cette science a droit de cité dans les Universités (sous le nom de « Colloidal Chemistry ») et représente un secteur de recherches très actif, elle n'intéressait alors en France qu'un nombre très limité d'équipes.

Une RCP (Recherches Coopératives sur Programme) du CNRS, regroupant une vingtaine de laboratoires, a été fondée, en 1976, sur le thème « Colloïdes et interfaces », animée par P.G. de Gennes. Ce thème, *a priori* très vaste, a été volontairement focalisé au départ sur les interfaces liquide-liquide et, en particulier, l'effet tensio-actif (voir annexe 1). Une forte activité s'est alors développée sur le thème des micro-émulsions (annexe 1), donnant naissance, fin 1979, à une action CNRS plus spécifique : le GRECO (Groupement de Recherches Coordonnées) « Micro-émulsions », sous la responsabilité de P. Bothorel. Parallèlement, d'autres systèmes modèles ont été étudiés : systèmes amphiphiles tridimensionnels, couches monomoléculaires, émulsions, micelles, vésicules. Une idée intéressante des « pères fondateurs » de cette action était en effet d'utiliser, pour ces problèmes parfois anciens, certaines techniques physiques récentes (battements de photons, neutrons, méthodes locales de résonances magnétiques) afin d'améliorer qualitativement la description des systèmes mais aussi pour résoudre des problèmes de signal : dans beaucoup d'expériences, le signal provenant d'une interface est très faible. Cette difficulté a stimulé la mise au point de techniques nouvelles particulièrement sensibles (voir annexe 2).

Une seconde caractéristique de cette RCP est la participation active d'industriels à son fonctionnement, se traduisant, lors des réunions (annexe 3) qui regroupent 150 personnes environ, par des communications ou des conférences invitées sur des sujets nouveaux (annexe 4). Ces réunions de la RCP sont organisées en collaboration avec d'autres groupes (autre RCP) ou sociétés. Des stages « Colloïdes » et « Tensio-actifs en solutions » destinés aux



A. L'exemple le plus courant d'un système colloïdal est celui d'une émulsion hulle dans l'eau (lait, cosmétiques, mayonnaise). On remarque sur cette figure la polydispersité en taille importante des gouttes sphériques (2 à 20 μm) ainsi que leur résistance à la coalescence bien qu'elles soient au contact. Ceci est dû à la présence d'un film de tensio-actif chargé (dodécylsulfate de sodium).



B. Les mousses sont constituées de polyèdres limités par des lamelles liquides stabilisées par le tensio-actif adsorbé à l'interface eau-clair. On remarque que les contacts sont en général des contacts à trois plans. Les mousses sont très gênantes dans de nombreux processus industriels avec circulation importante de liquide en présence de gaz (raffinerie, industrie chimique).

¹. Secrétaire de la RCP, Collège de France, Physique de la matière, 11, place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex.

ingénieurs et techniciens ont aussi été initiés dans des IUT (Chimie, Orsay) ou des Universités (Bordeaux I).

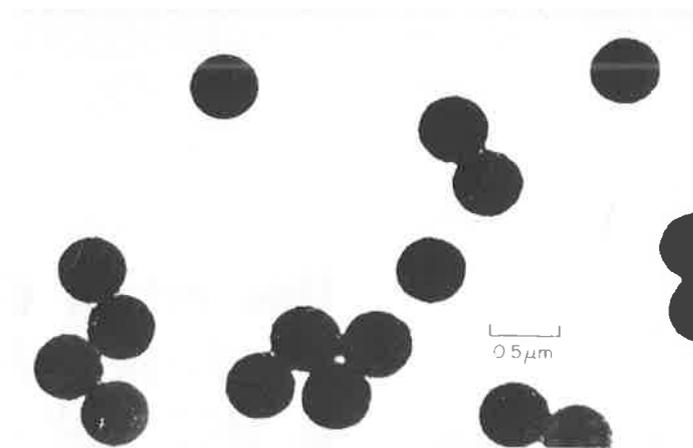
Il est intéressant de noter que l'ouverture très large du titre de la RCP « Colloïdes » et cette présence industrielle (25 % des participants aux réunions) ont favorisé une évolution progressive des thèmes de recherche de la RCP. Depuis trois ans, des sujets nouveaux ont été abordés. L'étude de l'adsorption et de la désorption des polymères aux interfaces a un volet très fondamental de vérification des théories récentes de loi d'échelles, mais aussi des applications nombreuses dans l'industrie des émulsions et des dispersions des solides dans un liquide. Plusieurs études des mécanismes de la stabilisation colloïdale ont démarré, parfois en collaboration avec des groupes plus spécifiques (RCP « Polymères hydrosolubles »).

De façon générale, on note une évolution vers l'étude de l'interface solide-liquide avec les études, encore théoriques, du mouillage. Il reste néanmoins que certains thèmes (frottement et lubrification, dispersions concentrées de solides) sont sous-représentés malgré un intérêt évident des industriels.

Conclusion

Il est peut-être possible de voir se développer en France une activité concertée de recherches sur les interfaces. La RCP « Colloïdes » a préparé le terrain et fait ressortir quelques thèmes prometteurs, mais il faudrait arriver maintenant à un stade supérieur :

a) du côté du CNRS, création d'actions de soutien (ATP) assez vaste pour permettre les recherches coordonnées (physicochimie, hydrodynamique, etc.) qui sont nécessaires;



C. Les particules de latex de polystyrène peuvent être obtenues très monodispersées. On voit ici une micrographie électronique d'un produit commercial utilisé comme étalon de calibration ($d = 0,5 \mu\text{m}$).

b) du côté de l'Université et des écoles, installation d'enseignements terminaux qui forment des ingénieurs aux études sur les colloïdes. Si un tel effort est fait, une véritable École Française des Colloïdes pourrait naître, et appuyer sérieusement les industries concernées.

Annexe 1 : L'effet tensio-actif

Les molécules amphiphiles sont constituées de deux parties d'affinités très différentes, par exemple, hydrophile et hydrophobe. La partie hydrophobe est constituée, le plus souvent, d'un ou plusieurs segments paraffiniques (six à huit atomes de carbone) dans le cas lipophile (qui aime les graisses), plus rarement de groupes fluorés ou polymériques (polystyrène). La partie

hydrophile est beaucoup plus variée; les tensio-actifs ioniques (à groupe hydrophile ionisable, exemple : $-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$) sont les plus courants, mais une classe très intéressante est celle des non ioniques où la partie hydrophile est une séquence oligomérique d'oxyde d'éthylène (figure 1.1).

En présence d'eau, les amphiphiles, très peu solubles sous forme moléculaire (10^{-5} à 10^{-3} M), tendent à éviter le contact de leur

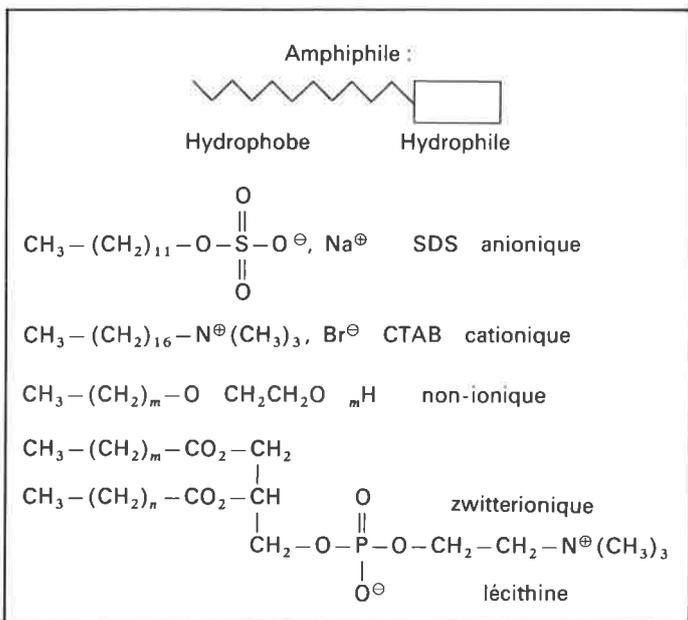


Figure 1.1. Schéma de représentation et formule chimique de quelques tensio-actifs courants. La lécithine, tensio-actif zwitterionique à deux chaînes, est un constituant essentiel des membranes biologiques.

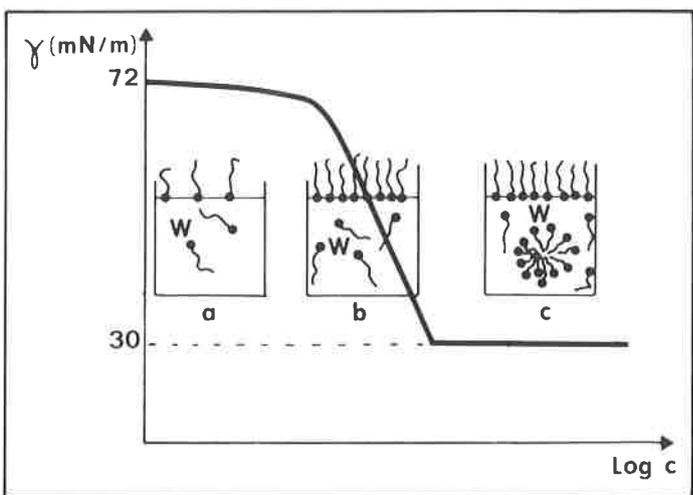


Figure 1.2. Schéma expliquant le comportement interfacial des amphiphiles aux interfaces (liquide-air ici).

a) A faible concentration en tensio-actif, la pression dans le film adsorbé dilué diminue progressivement la tension de surface γ

b) la tension de surface γ diminue brutalement lorsque le film devient compact

c) à forte concentration, les micelles apparaissent un peu à la manière d'une nouvelle phase; γ est constant.

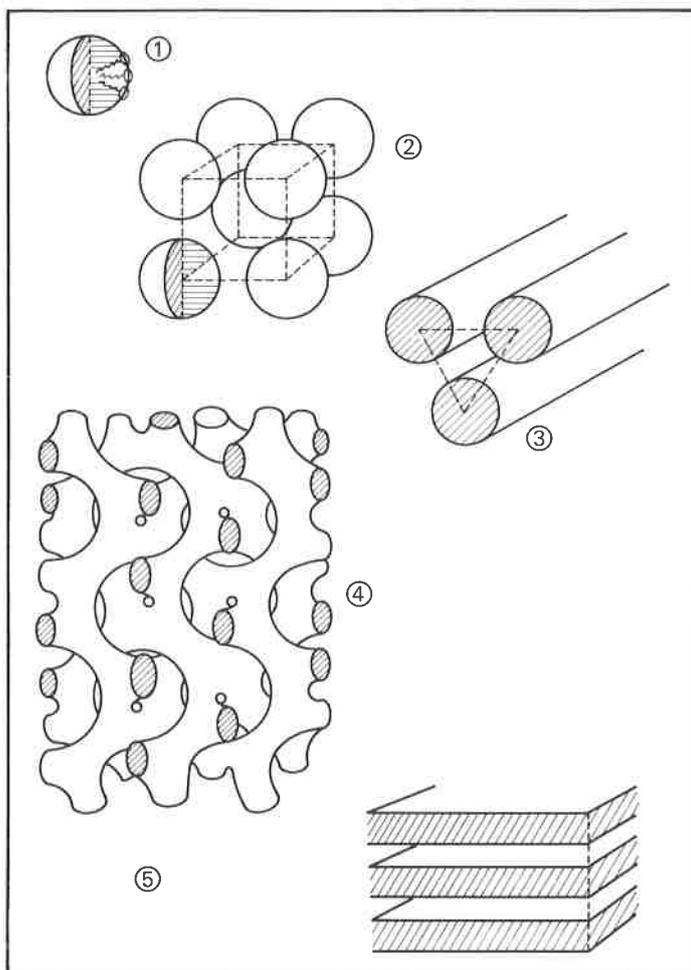


Figure 1.3. Quelques organisations adoptées par les amphiphiles en présence d'eau; les hachures indiquent la localisation des queues hydrophobes.

1. Micelles sphériques dont les dimensions sont de l'ordre de la longueur moléculaire
2. Réseau cubique de micelles
3. Arrangement hexagonal de cylindres
4. Deuxième type de phase cubique continue : il s'agit d'un réseau cubique de type diamant « gainé » d'un tube de tensio-actif
5. Phase lamellaire.

partie hydrophobe avec l'eau, soit en s'adsorbant aux interfaces (d'où les propriétés d'abaissement de tension interfaciale et le nom de « tensio-actifs ») (figure 1.2), soit en bâtissant des édifices moléculaires qui permettent la ségrégation des deux parties de la molécule dans différentes régions de l'espace (figure 1.3); la variété de ces organisations conduit à un polymorphisme très riche dont la structure a été très étudiée par diffraction des rayons X. Deux

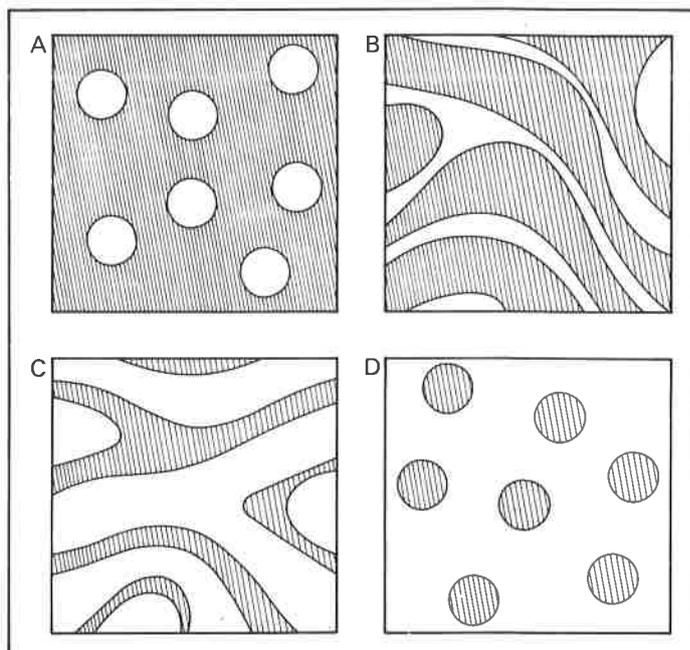


Figure 1.4. Diverses images des structures possibles des micro-émulsions; dispersion d'objets [eau/huile (A), huile dans l'eau (D)] ou structures continues (impossibles à représenter à deux dimensions, c'est le principe du jeu de Go).

structures ont un intérêt particulier au point de vue pratique : les micelles et les micro-émulsions.

Ces derniers systèmes de composition de type ternaire (eau-huile-amphiphiles) permettent une solubilisation apparente eau-huile sous forme très dispersée (dimension caractéristique $\sim 100 \text{ \AA}$). Plusieurs aspects ont fasciné les chercheurs, en particulier, leur organisation interne et leurs propriétés interfaciales, en liaison avec leur intérêt éventuel en récupération assistée du pétrole. Le modèle de structure qui les décrit (figure 1.4) est encore controversé : dispersion de gouttelettes ou système bicontinu type « éponge » où l'huile et l'eau forment deux réseaux continus séparés par un film interfacial d'amphiphiles. Il semble bien que chaque compartiment liquide soit en échange et coalescence permanents avec ses voisins de même nature. Les propriétés particulières de l'interface dans les micro-émulsions (flexibilité et très faible tension interfaciale) ont conduit à bâtir plusieurs modèles de structure aléatoire mais aussi à suggérer la proximité de points critiques.

Références

- Les micro-émulsions, P. Bothorel, *Le Courrier du CNRS*, novembre 1982, p. B9.
- La récupération améliorée du pétrole, G. de Lamballerie, *La Recherche*, février 1981, 119, 148.

Annexe 2 : Quelques réalisations

Produits et systèmes nouveaux

- Les annélides : un nouveau type de tensio-actif
- Les copolymères séquences, modèles de tensio-actif
- Les nématiques lyotropes (nouveaux cristaux liquides obtenus à partir d'agrégats moléculaires anisotropes)
- Émulsions à membrane polymérisée
- Micelles allongées géantes
- Polymères photochromes à deux dimensions
- Les micro-émulsions, milieu réactionnel nouveau : synthèse de microlatex et de microcristaux
- Les phases lamellaires lyotropes souples
- Nouveaux milieux poreux modèles

Méthodes physiques nouvelles

- Utilisation de la diffusion de la lumière pour mesurer les tensions interfaciales très basses et les épaisseurs interfaciales
- Mise en route d'un appareil de mesure des forces à moyenne portée ($50\text{-}500 \text{ \AA}$) entre surfaces solides
- Diffusion des rayons X et des neutrons par les interfaces : utilisation du contraste variable et de la réflexion totale
- Utilisation des ondes évanescentes pour sonder une interface solide-liquide sur quelques centaines d'Å
- Nouvelle mesure optique de l'angle de contact.

Annexe 3 : L'activité « colloïdes » en France

- Septembre 1977 : École d'été « Colloïdes et interfaces » (organisateur : M. Veysie).
- 27-30 juin 1978 : Colloque national du CNRS : « Physico-chimie des amphiphiles » (organisateur : R. Perron).
- 5-6 novembre 1979 : Journées « Colloïdes et interfaces », (organisateur : RCP, Colloïdes + Société de Chimie Physique).
- 29-30 novembre 1982 : Journées « Colloïdes et interfaces », [organisateur : RCP Colloïdes + Société de Chimie

Physique + RCP Polymères Hydrosolubles (responsable M. Rinaudo)].

- 6-17 septembre 1983 : École d'été « Colloïdes », (organisateur : M. Veysie et A. M. Cazabat).

- 19-23 septembre 1983 : Colloque de spécialité « Colloïdes et interfaces liquides » (organisateur : C. Taupin) au Congrès de la Société Française de Physique, à Grenoble.

Annexe 4 : Thèmes industriels

- Flottation des minerais
- Propriétés rhéologiques des suspensions denses (ciment)
- Stabilité des peintures
- Physique des sols
- Récupération assistée du pétrole

- Traitement de surface des fibres textiles
- Polymérisation en émulsion
- Fractionnement de polymères par chromatographie d'exclusion de surface

La RCP : « Déformation et mouvements moléculaires dans les polymères »

F. Rault¹

La RCP 569, créée en 1979 et reconduite en 1981, regroupe une trentaine de groupes de recherche universitaire dispersés dans une dizaine de villes. A cette RCP, participent les groupes industriels [CDF-Chimie, Ex. PCUK, ATO-CHEM, SNEA (P), CSF], un centre technique (ITF) et un groupe universitaire belge (Bruxelles).

Cette RCP représente la collaboration entre physicochimistes et physiciens dans le domaine de la mécanique des polymères; son objectif était centré sur les mécanismes de mobilité moléculaire mise en œuvre pendant l'écoulement des phases condensées solides $T < T_h$ ou fondues $T > T_g$.

Dans les deux dernières années, nos recherches se sont focalisées sur les quatre thèmes ci-dessous :

1. *Alliages de polymères,*
2. *Mouvements moléculaires et orientation,*
3. *Déformation plastique $T < T_g,$*
4. *Déformation à chaud $T > T_g.$*

Le thème général de ces recherches a été de prendre en compte la microstructure du polymère et de son évolution en cours des processus mécaniques et/ou au cours des traitements thermiques. Ceci n'a pu être fait que grâce à la liaison avec des groupes de synthèse chimique (synthèse : anionique, chaînes deutérées, chaînes avec marqueur) et avec des groupes de physico-chimistes. Il est à noter que la caractérisation des matériaux polymériques se fait par des moyens techniques lourds qui n'existent en France qu'à quelques unités (GPC couplée à la viscosimétrie à haute

température, RMN de ¹³C, visco-élasticimètre, R-X aux petits angles, diffusion des neutrons, FTIR). La RCP, par ses réunions et par ses actions spécifiques a pu créer des contacts durables entre ces équipes de physiciens venant principalement de la physique de la matière condensée (Lille, Orsay, Toulouse, Montpellier, INSA Lyon...) et les équipes de physico-chimistes (CRM, EAHP, ESPCI Paris). On résume ci-après les principaux résultats marquant de cette RCP et on décrit les actions spécifiques entreprises.

I. Alliages de polymères

I. a. Étude de la miscibilité des alliages

Une méthode originale pour l'observation de la miscibilité est d'accrocher un groupe fluorescent au milieu d'un type de chaîne ($c \sim 0,1\%$) par exemple un groupement anthracène au milieu d'une chaîne PS (étude du mélange PS-PVME). L'étude de la fluorescence permet de suivre la séparation de phase à ses tous débuts, chose impossible par diffusion de la lumière. Cette technique permet d'obtenir la séparation de la phase bimodale et spinodale (ESPCI).

I. b. Technique pour rendre compatible des homopolymères incompatibles

La méthode connue est d'ajouter au système de deux homopolymères A et B non compatibles un copolymère séquencé

¹ Laboratoire de physique des solides, Bâtiment 510, 91405 Orsay.

A-B. Le résultat est en général la stabilisation de microdomaines A par exemple dans une matrice de B. Les diagrammes de phases de ces systèmes ternaires ont été déterminés pour certains couples (CRM, et CDF-Chimie).

I. c. Cristallisation des mélanges A + B

La situation de tels mélanges est très riche, on peut distinguer :

- A et B semi-cristallins de même nature
- A et B semi-cristallins de natures différentes
- A semi-cristallin, B amorphe

Mélanges A semi-cristallin - B amorphe

Les exemples étudiés sont le (PVDF-PMMA) en toute concentration et la (PVDF-PTMA) en concentration faible, la morphologie par RX aux petits angles a été étudiée (Orsay). On sait que dans un alliage miscible, lors de la cristallisation d'un des composés il y a une ségrégation des chaînes étrangères entre lamelles cristallines et non pas (ou peu) de ségrégation intersphérolitique. Il a été trouvé que, dans certains de ces mélanges (CSF), la structure cristallographique de la phase cristalline pourrait dépendre de la concentration. C'est un effet important quand on sait que, par exemple, dans ce mélange cité plus haut, on obtient la phase piézo électrique du PVDF. Les raisons de ces changements de phase cristalline ne sont pas claires.

Mélanges A et B semi-cristallins (A et B de même nature)

L'exemple type est le mélange (PEhd-PEbd) c'est-à-dire de chaînes linéaires avec des chaînes branchées. Comme ces chaînes ont des températures de cristallisation différentes T_1 et T_2 , il y a comme précédemment ségrégation. Les chaînes A à bas point de fusion T_1 ségrèguent pendant que celles (B) qui ont un haut point de fusion T_2 cristallisent. Puis lorsque $T < T_1 < T_2$ il y a cristallisation des chaînes A entre les lamelles de B. On est donc en présence d'un système triphasique (A cristal, amorphe, B cristal amorphe, etc...). La théorie de diffusion X aux petits angles par un tel système dans le cadre du modèle paracristallin a été faite (Orsay).

Les processus de déformation dans ce type de matériaux devraient être étudiés par la suite.

II. Mouvements moléculaires et orientations

II. a. Mouvements moléculaires

Les méthodes de spectroscopie diélectrique et mécanique par courants et fluage thermostimulés permettent de préciser la nature des mouvements moléculaires apparaissant lors des transitions dans les homopolymères et dans les mélanges. Ces techniques sont assez sensibles pour suivre la ségrégation de systèmes polyphasiques, et pour révéler l'existence de phases amorphes plus ou moins ordonnées (Toulouse).

Une autre technique pleine d'avenir est celle du déclin de l'anisotropie de fluorescence pour étudier les mouvements locaux dans les polymères amorphes. Cette méthode permet de suivre l'évolution en temps de la fonction d'autocorrélation d'orientation de chaîne (chaîne avec marqueur) (ESPCI).

II. b. Mesure de l'orientation dans les semi-cristallins orientés

La RMN du proton et du deutérium permet d'atteindre les moments d'ordre supérieurs de la fonction de distribution de l'orientation des chaînes (CRM) amorphes et cristallines. Des expériences ont été faites sur une chaîne simple le PTHF (zig-zag plan dans le cristal) et dans l'alcool polyvinylique (amorphe).

III. Déformations au-dessus de T_g

La technique de polarisation de fluorescence (ESPCI) a permis de montrer que les prévisions de Doi et Edwards sur la relaxation des chaînes dans un fondu de chaînes de masses différentes, ne sont pas observées, ce qui semble indiquer que l'on doit prendre en compte les effets de couplage entre chaînes.

Par I.R., les mélanges PS-PVME et PS-PDMPO ont été étudiés pour une même déformation, et un même écart de température par rapport à T_g ; il apparaît une différence entre les orientations des polymères PVME et PDMPO. Il est possible que cette différence soit expliquée par des différences entre les coefficients de rigidité locale (ESPCI).

Enfin, signalons les mesures par biréfringence (et par diffusion de neutrons) de fondus dans un écoulement élongationnel. Un appareil pour réaliser ce type de mesure a été réalisé à l'EAHP, et a permis d'étudier les mélanges binaires de polystyrène.

IV. Déformation en-dessous de T_g

Les mécanismes de déformation dans l'état vitreux sont étudiés par différents groupes de métallurgistes (Lille, Poitiers, Lyon), pour des températures proches de T_g ou très inférieures. Les techniques utilisées dans le domaine des polymères sont nouvelles : microfluage en torsion, micromachine de torsion à très basse fréquence, mesure du frottement intérieur en cours de déformation, mesure du coefficient de durcissement plastique K. Ces méthodes se révèlent être très sensibles à la microstructure, donc à l'histoire thermique du matériau, aux microprécipitations, à la réticulation, et au vieillissement physique, et permettent de connaître les lois de comportement.

La distinction entre les déformations hétérogènes (bandes de cisaillement) à basse température $T < T_B$ et homogène à haute température $T_B < T < T_g$ est connue grâce à la diffusion élastique des neutrons (Lille CRM). Près de T_g , le mode de déformation est de type « diffusif », en dessous de T , les chaînes sont cisailées dans les bandes de déformation et ce, avec un cisaillement identique à toute échelle.

La description de la plasticité des polymères par les concepts de nucléation et de mobilité des dislocations a permis de décrire les phénomènes de striction : énergie d'activation, volume d'activation, effets transitoires, effet de vieillissement, et effets du type des déformations antérieures dans le solide et dans le fondu (Nancy, Lille, Lyon, Poitiers).

La technique FTIR sur les polymères solides étirés apporte des renseignements complémentaires sur les phénomènes moléculaires responsables du seuil de plasticité (ESPCI). On sait maintenant que les proportions des différentes conformations moléculaires changent au seuil. Enfin, signalons les études des craquelures en fond de fissure dans les polymères amorphes, où les processus de déformation plastique sont très importants pour $T < T_g$ et les études de l'influence de la déformation plastique sur le vieillissement physique pour $T_B < T < T_g$ (E.A.H.P.).

En résumé, la RCP regroupe la plupart des équipes de recherches universitaires et de l'industrie travaillant sur les polymères solides; par ses actions spécifiques, réunions congrès, école de printemps, elle a pour but de resserrer les liens entre chercheurs de disciplines différentes. Il est à remarquer que dans ce domaine le nombre de chercheurs, en France, est très inférieur à celui de l'Angleterre et du Japon. Il est encourageant de voir que le nombre est en progression depuis 1979.

Le Groupement Scientifique « GS Hydrotraitement catalytique » a été créé en octobre 1982 à l'initiative du CNRS. Il comprend :

- d'une part, quatre équipes CNRS : à savoir un groupe d'un laboratoire propre IRC LP 5401, Lyon-Villeurbanne, et des groupes de trois équipes de recherche associées au CNRS : ERA 824 Caen, UA 402 Lille et ERA 954 Montpellier.

- d'autre part, trois sociétés industrielles françaises impliquées dans les problèmes pétroliers : la Compagnie Française de Raffinage, l'Institut Français du Pétrole et la Société Elf-France. La firme Procatalyse qui fabrique des catalyseurs délègue un observateur aux réunions.

Ce groupement a pu être réalisé grâce à des actions d'incitation qui remontent à une dizaine d'années. En 1974, à la suite de réunions de « groupes de réflexion et prospective », le CNRS a défini les principaux axes dans lesquels se sont développées les Actions Thématiques Programmées (ATP) lancées en 1975. Parmi ces axes se trouvait l'hydrodésulfuration catalytique. Des aides ont été accordées à des équipes qui se sont orientées vers ce domaine et ont commencé à acquérir les connaissances et les moyens techniques nécessaires. Ces incitations ont été prolongées par une aide DGRST obtenue en collaboration avec IFP. En 1982, le CNRS disposant alors d'équipes capables de travailler dans ce domaine a entrepris des discussions avec l'ensemble des industriels français intéressés. Les résultats de ces consultations ont abouti à la création du « GS Hydrotraitement catalytique ».

Ce groupement a été créé pour une durée de trois ans et comporte une participation financière à peu près par moitié pour les industriels (chacun à part égale), par moitié pour le CNRS (une part provient du département chimie, environ les deux tiers, l'autre part du PIRSEM).

Les équipes du CNRS sont liées aux industriels par une convention qui convient et arrête les programmes, moyens, publications, brevets, propriétés, etc., ainsi que l'organigramme du groupement comme suit.

Le groupement est constitué :

- d'un Conseil de groupement de 6 membres (3 CNRS, 3 industriels) qui définit la politique de recherche qui décide du programme scientifique établi avec le concours du conseil scientifique, et qui décide la répartition des moyens.

- d'un Conseil scientifique formé des responsables scientifiques,
- des différentes équipes de recherche qui représentent environ quinze équivalents-chercheurs.

Objectifs

Ils ont été définis dans le programme scientifique. L'accent est mis sur la désazotation des coupes pétrolières et à plus long terme sur la désoxygénation. L'utilisation et l'étude des masses catalytiques porteront d'abord sur des sulfures mixtes et ensuite sur des solides relevant de la prospective. Les aspects préparation, activation et caractérisation de ces masses catalytiques seront étudiés.

Situation du sujet

L'« Hydrotraitement catalytique » est lié à la question « Comment valoriser résidus et pétroles lourds ? » qui a été traitée dans *L'actualité Chimique*, n° 2, février 1984 et qui se résume par : « le raffinage de ces produits consiste donc, d'une part, à éliminer l'essentiel du soufre et des métaux, d'autre part, à rétablir l'équilibre C/H... en hydrogénant directement la charge ».

Les solutions sont catalytiques et font appel à 3 séries de catalyseurs avec des spécificités légèrement plus marquées pour une des 3 fonctions généralement présentes : ainsi les CoMo pour la désulfuration, les NiMo pour la désazotation et les NiW pour l'hydrogénation.

Il semble que jusqu'à présent, pour des questions de prix plus élevé et de sulfuration du catalyseur plus délicate, les catalyseurs Ni-W n'aient pas une utilisation aussi grande que les catalyseurs Co-Mo et Ni-Mo qui se révèlent efficaces pour les fractions pétrolières moyennes. En revanche, il se peut que ce type de catalyseur puisse apporter des améliorations dans le cas du traitement des résidus et des pétroles lourds, en particulier dans l'hydrotraitement des distillats issus de leur conversion.

De ce fait, alors que les catalyseurs Co-Mo et à un moindre degré Ni-Mo ont fait l'objet d'études nombreuses, il n'apparaît pas que les Ni-W ou d'autres couples aient attiré l'attention des chercheurs.

Le GS « Hydrotraitement catalytique » a donc décidé, comme cela a été indiqué dans les objectifs, de sortir des systèmes connus et d'étudier les catalyseurs plus prospectifs.

Les opérations de préparation et sulfuration ont pu être réalisées par les industriels du GS qui possèdent des installations capables de préparer suffisamment de catalyseurs pour que chaque équipe CNRS dispose des quantités nécessaires. La variation des teneurs en phase active avait été choisie de façon à déterminer l'influence de chaque phase active et la synergie due à leur mélange.

Les quatre équipes CNRS ont chacune leur domaine d'étude indiqué dans les grandes lignes :

A Lille, est étudiée la surface du catalyseur par ESCA ou XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) et ISS (Ion Scattering Spectroscopy) à l'état oxyde et à l'état sulfure.

A Montpellier, on cherche à déterminer l'influence de la nature de la molécule organique, en modifiant, par addition de groupements organiques ou d'hétéroatomes, les molécules organiques choisies comme molécules-test relativement simples telles que thiophène, dibenzothiophène, pyridine.

A Caen, on recherche des molécules-sondes susceptibles de

¹ Directeur du Groupement, Directeur de recherches au CNRS. Institut de Recherches sur la Catalyse, 2, avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

caractériser les sites catalytiques en associant les méthodes spectroscopiques (I.R.), les mesures d'adsorption et les mesures d'activité catalytique vis-à-vis de différentes réactions.

L'Institut de Recherches sur la Catalyse à Lyon-Villeurbanne étudie les réactions catalytiques en mettant l'accent sur l'aspect cinétique, et la labilité du soufre des catalyseurs sous l'influence conjuguée de l'hydrogène et de la température.

Les catalyseurs étudiés présentent une synergie élevée, spécifique des réactions.

Ce comportement présente à la fois un intérêt théorique et pratique :

- Intérêt théorique.

Ces systèmes sont des modèles de solides catalytiques qui révèlent une synergie sélective : or ce phénomène est l'un de ceux qui apparaissent en catalyse et qui ne sont que partiellement expliqués. L'addition d'un métal à un autre a-t-elle multiplié le nombre de sites actifs ou a-t-elle créé un site différent et plus actif ? Pourquoi ce site choisit-il certaines molécules plutôt que d'autres ? Comment agit-il ? Où est-il ? Quel est son état ? La sulfuration a-t-elle un rôle déterminant ? Autant de questions, et sans doute seulement certaines parmi d'autres, auxquelles le GS cherche à apporter des éléments de réponse.

- Intérêt pratique.

Un tel type de catalyseur correctement maîtrisé doit permettre soit de favoriser certains types de réaction, soit plutôt de faciliter sélectivement la transformation de familles de molécules.

Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

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

Prix : 120 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.
Il ne sera pas délivré de facture.

S. Liebermann reçoit le Prix Roussel 1984 pour ses travaux sur la biochimie des stéroïdes

Le Professeur Seymour Liebermann a reçu, le 26 avril dernier, le Prix Roussel 1984 pour ses travaux concernant divers aspects de la biochimie des hormones stéroïdes.

Le Professeur Liebermann est né en 1916 à New York. Après des études scientifiques à l'Université Stanford où il a soutenu sa thèse en 1941, il a effectué plusieurs stages postdoctoraux à l'Université de Bâle et à l'Eidgenössische Technische Hochschule à Zurich. C'est en 1977 qu'il devient membre de l'Académie des Sciences des États-Unis. Nommé Président de la S.A.E. (Société Américaine d'Endocrinologie) en 1974, il est actuellement Professeur de biochimie à l'Université Columbia de New York.

Le Professeur Liebermann a montré que la testostérone n'était pas la seule hormone androgène et qu'il fallait également tenir compte de l'interconversion de celle-ci avec l'androstènedione, la déhydroandrostérone et son sulfate. Il a montré le rôle important joué par les stéroïdes conjugués sous forme de sulfates, en particulier le sulfate de cholestérol et la bioconversion de ce dernier en sulfate de prégnénolone, précurseur des hormones stéroïdes.

Il a également mis en évidence le rôle antigénique des conjugaisons des hormones avec l'albumine du sérum.

Mais le Professeur Liebermann a surtout été un pionnier dans l'utilisation des stéroïdes marqués isotopiquement pour la détermination des métabolites et la mesure des sécrétions *in vivo*. Il a préparé les premiers anticorps des hormones stéroïdes ouvrant ainsi la voie aux dosages radioimmunologiques.

Le Prix Roussel a été créé, en 1968, par la société Roussel Uclaf pour encourager les recherches chimiques, biochimiques ou biologiques dans le domaine des stéroïdes, dont le rôle thérapeutique est d'une importance considérable. Ce prix est aujourd'hui une des principales actions de l'Institut Scientifique Roussel. D'un montant de 20 000 dollars, il est décerné tous les deux ans par un jury international présidé par le Professeur D.H.R. Barton, Prix Nobel de chimie en 1969, et composé de personnalités scientifiques éminentes dans ce domaine. Un tiers du jury est renouvelé tous les deux ans par cooptation. Les candidats peuvent être de toute nationalité et travailler dans tout type de laboratoire universitaire ou industriel.

Depuis sa création, le Prix Roussel a récompensé des travaux de chimie, de biochimie et de biologie ayant trait aux stéroïdes.

En chimie

- Le Professeur W. S. Johnson (Université de Stanford, Californie) a reçu le Prix Roussel 1970 pour ses travaux sur la synthèse totale des stéroïdes, de type biogénétique, mais n'utilisant pas d'enzymes. Il a réussi à construire le squelette tétracyclique des stéroïdes, comportant 5 atomes de carbones asymétriques, par une réaction de cyclisation tout à fait analogue à celle qui s'effectue dans les organismes vivants, ceci par un processus purement chimique, n'utilisant aucune enzyme.

- En 1978, les Professeurs R. Breslow et G. Stork (Université Columbia, New York) ont été récompensés pour leurs travaux de synthèses qui ont reçu de nombreuses applications dans le domaine des stéroïdes : le Professeur R. Breslow a mis au point une méthode qui permet de fixer une fonction sur divers atomes du squelette stéroïde, en faisant varier la longueur d'un « bras » fixé sur l'atome d'oxygène porté par le carbone 3, qui est présent dans tous les stéroïdes; les méthodes de synthèse découvertes par le Professeur G. Stork sont nombreuses et elles dépassent largement la chimie des stéroïdes.

En biochimie

- Les travaux du Professeur J. W. Cornforth (Université de Sussex), qui a reçu le Prix Roussel 1972 et le Prix Nobel 1975, ont porté sur le mécanisme et la stéréochimie de la biosynthèse du cholestérol, en utilisant des précurseurs marqués par des isotopes du carbone et de l'hydrogène.

- Le Prix Roussel 1980 a été décerné aux Professeurs K. Arima (Tokyo) et C. J. Sih (Université du Wisconsin, Madison) pour leurs travaux sur la dégradation de la chaîne latérale des stéroïdes par voie microbiologique, dont certains sont des matières premières très accessibles.

- C'est en 1982, que les Professeurs P. Benveniste (Université de Strasbourg) et T. W. Goodwin (Université de Liverpool) ont reçu le Prix Roussel. Leurs travaux concernent le mécanisme de la biosynthèse des stéroïdes dans les plantes, qui suit une

voie notablement différente de celle de la formation du cholestérol dans les animaux supérieurs et est caractérisée par la formation d'un intermédiaire, le cycloarténol, comportant un 5° cycle triangulaire.

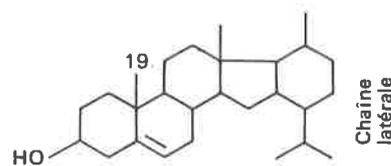
En biologie

- Les Professeurs E. Kodicek (Université de Cambridge) et H. F. Deluca (Université de Wisconsin) ont reçu le Prix Roussel 1974 pour leurs travaux sur les métabolites et le mécanisme d'action du cholécalférol (vitamine D).

- C'est en 1976, que les Professeurs E. E. Baulieu (de Bicêtre) et E. V. Jensen (Université de Chicago) ont été récompensés pour leurs travaux sur les récepteurs des hormones.

Les stéroïdes

Le nom de stéroïde désigne un ensemble de composés ayant une structure tétracyclique particulière; il provient du fait que les premiers représentants de cette série étaient des alcools de point de fusion élevé qui furent appelés stérols (du grec *stereos* : solide) et dont le plus connu est le cholestérol.



Les stéroïdes jouent un rôle très important en biologie et en thérapeutique. En effet, les hormones sexuelles mâles (testostérone) et femelles (estrone, progestérone) appartiennent à cette série et jouent un rôle fondamental, non seulement dans la vie sexuelle et la gestation, mais également dans le développement de l'organisme. D'un autre côté, les hormones du cortex surrénal exercent deux actions : les glucocorticoïdes, telle la cortisone, contrôlent le métabolisme des glucides et les minéralocorticoïdes, telle l'aldostérone, contrôlent l'équilibre des ions sodium et potassium dans l'organisme.

Le marché des stéroïdes

Le marché pharmaceutique mondial des spécialités à base de stéroïdes (hors Chine et Pays de l'Est) représente un chiffre d'affaires

de l'ordre de 5 milliards de dollars, soit très grossièrement au niveau des principes actifs utilisés : 250 millions de dollars.

C'est un marché multiple recouvrant différentes classes de produits et d'activités thérapeutiques. Schématiquement, on peut donner la répartition suivante;

- les corticostéroïdes : 48 %,
- les hormones sexuelles mâles et femelles et leurs dérivés : 16 %,
- les anticonceptionnels : 26 %,
- les diurétiques : 10 %.

Ces produits d'utilisation relativement récente (la cortisone a été isolée en 1945 et son emploi courant ne date que de la fin des années 50) sont tous issus d'une même famille chimique, celle du cyclopenténoperhydrophénanthrène, plus communément appelé noyau stéroïde.

La place de Roussel Uclaf dans le marché des stéroïdes

Roussel Uclaf est particulièrement bien implanté dans ce marché puisque sa part dans le domaine des corticostéroïdes atteint 50 à 65 % des fournitures faites sur le marché mondial. Il s'agit d'un marché important, maintenant bien établi, dont la progression annuelle est limitée (quelques points par an), mais qui n'est menacée à ce jour par aucun produit de substitution. Pour donner une idée de l'importance des corticostéroïdes et des hormones sexuelles dans la production de Roussel Uclaf, on peut citer quelques chiffres caractéristiques de son activité dans ce domaine :

1. nombre d'employés affectés directement et indirectement aux stéroïdes : 650,
2. nombre de stades de synthèse concernés : 310,
3. bile de bœuf consommée annuellement au départ de la synthèse : 6 000 t,

nécessitant la collecte de bile de 60 millions de bœufs,

4. tonnage d'un intermédiaire spécifique de la synthèse Roussel Uclaf produit (année 83) : 84 tonnes,

5. chiffre d'affaires : 480 MF (1983),

6. les exportations représentent 95 % de ce chiffre d'affaires, dont 60 % en monnaies fortes (dollar, yen, DM).

En dehors de ce marché des corticostéroïdes et hormones où Roussel Uclaf occupe une des premières places mondiales, Roussel, dans le cadre de cette chimie très fine qui permet d'accéder par héli-synthèse à ces produits complexes, a également mis au point et utilise une synthèse totale de norstéroïdes qui lui permet de préparer des produits originaux dans la gamme des hormones, des contraceptifs humains et des régulateurs d'œstrus pour les mammifères domestiques.

Intérêt thérapeutique des stéroïdes

L'intérêt thérapeutique des médicaments contenant ces produits, ou des dérivés de synthèse plus performants, révèle plusieurs aspects :

1. Tout d'abord, la possibilité de pallier une déficience hormonale qui se manifeste par des retards de croissance ou de maturité sexuelle, des troubles du cycle menstruel ou de la gestation, en particulier, des avortements répétés dus à une sécrétion insuffisante de progestérone.
2. Le contrôle de la fertilité, par l'emploi des contraceptifs qui, pour la quasi-totalité, appartiennent à la série 19-nor dépourvue du groupe méthyl 19; ils sont souvent préparés par synthèse totale. C'est en 1956 que les célèbres expériences de Pincus ont montré que certains stéroïdes permettaient le contrôle de la fertilité humaine.

3. La cortisone et ses dérivés sont utilisés pour le traitement de nombreuses maladies allergiques et inflammatoires.

La cortisone et l'hydrocortisone, extraites des glandes corticosurrénales, ont notamment permis au Pr Hench d'effectuer un traitement spectaculaire du rhumatisme inflammatoire.

4. Des stéroïdes de synthèse, tels que la spironolactone et des composés analogues, qui sont des antagonistes de l'aldostérone, hormone naturelle, sont utilisés dans le traitement de l'hypertension.

5. Bien que les acides biliaires soient généralement utilisés comme matière première pour la préparation d'autres stéroïdes, ils peuvent également permettre la prévention et le traitement des calculs biliaires, en particulier deux d'entre eux, les acides chéno et urso-désoxycholiques.

6. Il faut signaler que la digitaline (stéroïde comportant un cycle lactonique et un groupe glycosyllé) est utilisée depuis fort longtemps pour ses effets cardio-stimulants.

7. La vitamine D, qui joue un rôle fondamental dans la fixation de calcium par les os, est préparée à partir du cholestérol. Le métabolisme de la vitamine D dans l'organisme a été étudié par les Professeurs E. Kodicek et H. F. Deluca qui ont reçu le Prix Roussel en 1974.

8. Enfin, de nouvelles perspectives thérapeutiques très prometteuses sont apparues avec le développement des antihormones. La mise au point d'antiœstrogènes, d'antiandrogènes et d'antiglucocorticoïdes ouvrent un nouveau champ d'investigation pour le traitement des cancers hormono-dépendants, de l'acné, des troubles liés à un hyperfonctionnement de la fonction corticotrope, etc. Quant aux antiprogestérones, elles devraient permettre une approche originale de la contraception.

300 nouvelles Conventions CIFRE seront attribuées en 1984

Actuellement, 380 Conventions CIFRE sont en cours et environ 300 nouvelles seront attribuées en 1984, conformément à la récente décision du Gouvernement.

Les Conventions CIFRE ont pour but de former, par la recherche, un plus grand nombre de jeunes cadres de l'industrie. Elles sont gérées par l'ANRT pour le compte du Ministère de l'Industrie et de la Recherche (Direction du Développement Scientifique et Technologique et de l'Innovation-DESTI). Les Conventions CIFRE permettent aux entreprises de faire débiter la carrière d'une plus grande partie de leurs cadres sur un poste d'ingénieur de recherche, dans le cadre d'une réelle formation par la recherche.

L'entreprise s'engage, pour sa part, à confier à un jeune ingénieur diplômé (ou titulaire du DEA), qu'elle recrute (contrat de travail à durée déterminée ou indéterminée), un travail de recherche qu'elle choisit.

Ce travail sera réalisé en collaboration directe avec un laboratoire extérieur à l'entreprise, capable de donner une véritable formation par la recherche à l'ingénieur concerné, qui y réalisera le plus souvent une large partie de ses recherches. La qualité du travail correspondant et de la formation ainsi acquise sera confirmée par la soutenance d'une thèse de Doctorat. En 1983, 48 % des Conventions CIFRE ont été attribuées à des entreprises de moins de 500 salariés dont les 2/3 sont indépendantes.

Contrat de plan 1984 pour EMC

Le Ministre de l'Industrie et le Président du Groupe EMC ont signé, le 30 avril 1984, le premier avenant au contrat de plan 1983 (200 millions de F de dotation en capital et à 200 millions de F de prêts participatifs). Ainsi, pour assurer l'exploitation optimale du gisement de potasse alsacien, les Mines de Potasse réaliseront des investissements atteignant 370 millions de F. Dans sa

branche chimie, l'EMC appuiera le redressement de l'usine de Loos, reprise à PCUK en 1983, sur un programme d'investissements de 80 millions de F de (1984 à 1986). La filiale d'alimentation animale, Sanders, poursuivra des investissements de rationalisation pour l'amélioration de sa rentabilité.

Programme quinquennal de recherche mis au point par Bruxelles

La Commission de la CEE vient d'adopter un programme de cinq ans (1985 à 1989) pour le développement de la recherche dans les biotechnologies, qui doit maintenant être soumis à l'approbation des États membres.

Ce programme, dont le coût est évalué à 88,5 millions d'écus, vise notamment à « doter la Communauté d'une infrastructure et d'une masse critique pour la recherche et la formation en biotechnologies de base, à promouvoir le transfert vers l'industrie

européenne des matériaux et connaissances issues de la biologie moderne », à développer la concertation des États membres sur les nouveaux développements » bio-technologiques.

Le programme prévoit le développement d'une « bio-informatique européenne » et le développement des activités de recherche dans les différentes disciplines biotechnologiques de base.

Il va de soi que ces sommes feront l'objet de tractations habituelles pour être allouées aux organismes de recherche qui en font la demande. Les critères d'attribution étant probablement plutôt arrêtés sur la vitesse de réaction des intéressés, que sur les domaines des investigations proposées.

Physico-chimie sous conditions extrêmes

Le vaste mouvement vers la « chimie douce », qui, essentiellement grâce aux progrès des systèmes catalytiques, conduit à opérer dans des conditions de température et de pression aussi peu éloignées que possible de la « normale », n'empêche pas certaines recherches d'être poursuivies, tout-à-fait à l'opposé, par la mise en œuvre de températures et de pressions extrêmement élevées. Les avantages de celles-ci ne sont en effet pas toujours « contournables ». Par ailleurs, les progrès technologiques rendent plus fiable et moins coûteuse l'obtention de ces conditions extrêmes : emploi de l'électricité pour la production des plasmas, compresseurs de grande capacité travaillant sous plusieurs milliers de bars. Les progrès de la métallurgie et de la conception des réacteurs permet également d'obtenir des enceintes de grandes dimensions dans lesquelles il est possible de travailler de manière tout-à-fait fiable dans ces conditions extrêmes.

Voici deux exemples industriels récents de la concrétisation de cette tendance.

1. Le polyéthylène linéaire de CdF Chimie. Alors que tous les procédés de polymérisation des oléfines apparus depuis quinze ans sur le marché travaillent sous des pressions faibles, de quelques dizaines de bars seulement, CdF Chimie a conservé le recours à des pressions élevées (supérieures à 1 000 bars) pour son nouveau polyéthylène linéaire.

A l'origine, les chercheurs de la société avaient simplement tenté, et réussi, de substituer à l'initiation radicalaire un système catalytique Ziegler dans les installations produisant le polyéthylène basse densité, ceci afin d'obtenir un polyéthylène haute densité.

Par la suite, les chercheurs de CdF Chimie, comme ceux des autres producteurs de polyoléfines, ont adapté leur procédé à la production d'un polymère de basse densité simplement en co-polymérisant l'éthylène avec un butène. Ce polyéthylène « basse densité linéaire » devrait se substituer dans une large mesure, au polyéthylène basse densité classique radicalaire car, pour un coût de production qui n'est pas supérieur, il offre des caractéristiques mécaniques nettement améliorées. Compte tenu de la fiabilité des matériels aujourd'hui disponibles, la mise en œuvre de pressions très élevées n'est pas extrêmement coûteuse énergétiquement parlant et elle intervient peu dans les coûts de production total. En revanche, la voie poursuivie par CdF Chimie peut présenter l'avantage, pour les producteurs existants, de pouvoir transformer pour un coût minimal leurs lignes de production à la nouvelle technologie.

Cette position est d'autant plus justifiée pour CdF Chimie que cette entreprise a été leader dans la réalisation des lignes de polymérisation de très grandes tailles unitaires dans les technologies classiques. Elle a, en effet, en fonctionnement des

unités capables de produire chacune plus de 150 000 tonnes/an de polyéthylène basse densité classique et elle vient de mettre en œuvre sur sa plate-forme de Dunkerque une nouvelle ligne de polyéthylène linéaire d'une capacité de 100 000 tonnes/an. C'est pourquoi de nombreux producteurs de polyéthylène conventionnel ont acquis la licence CdF Chimie.

2. La cristallisation sous pression.

Si les séparations par cristallisation fractionnées sont largement mises en œuvre en chimie fine, en revanche, les exemples de cette technologie dans le domaine des grands intermédiaires pétrochimiques est très rare, le plus important étant sans doute la séparation des isomères du xylène. Comme dans le cas de la distillation, les faibles différences de température des changements de phase des divers produits à séparer dans les conditions normales empêchent souvent d'avoir recours à cette méthode.

C'est pourquoi Sumitomo Chemical a décidé d'avoir recours à ce procédé, au moins au stade du pilote (500 tonnes/an), pour séparer le paracrésol du mélange méta-paracrésol qu'il produit à Oita par un procédé analogue à celui du phénol au cumène. Sumitomo utilisera une technologie qui a été développée par Kobe Steel qui n'est, en fait, qu'une technologie de cristallisation fractionnée sous haute pression : 2000 bars. Les opérations sont discontinues, mais avec des cycles courts de l'ordre de 2 à 5 minutes.

Avec un volume de haute pression de 1,5 litre seulement, Kobe estime qu'il est possible d'avoir une production de l'ordre de 350 tonnes/an pour 8 000 heures de fonctionnement.

Kobe Steel pense que le coût de fonctionnement de ce procédé peut être de 2 à 10 fois moins élevé que celui des procédés conventionnels. On sait qu'il est possible de construire sans difficulté des réacteurs d'un mètre cube de volume fonctionnant sous plusieurs milliers de bars. Il faudrait en outre concevoir, et ceci n'est pas impossible sans doute, un appareillage fonctionnant en continu comme ceux qui existent depuis de nombreuses années déjà pour la polymérisation de l'éthylène, pour que cette nouvelle technique voie ses possibilités largement exploitées au stade industriel.

Solvay : doublement du résultat consolidé en 1983

Solvay a réalisé un résultat net consolidé de FB 5,246 milliards sur un chiffre d'affaires en augmentation de 11,8 % à FB 199 milliards. Le groupe belge attribue cette amélioration « au contrôle des dépenses, à la rationalisation et à l'abandon d'installations ou d'activités non profitables ».

De son côté, la société chimique britannique Laporte (dans laquelle Solvay détient une participation de 21 %) a augmenté son bénéfice imposable de 50 % à £ 30,2 millions sur un chiffre d'affaires en hausse de 20 % à £ 293 millions. L'exercice 1984 a fait un départ « très encourageant ». Pour mémoire, Laporte Industries vient de se séparer de sa division titane, dont la rentabilité laissait beaucoup à désirer.

EMC a amélioré ses comptes en 1983

Entreprise Minière et Chimique a ramené sa perte nette consolidée de 129,9 millions en 1982 à environ 80 millions de francs l'année dernière. La marge brute d'exploitation a sensiblement progressé, passant de 226,5 millions en 1982 à 285 millions de francs en 1983. Le problème le plus préoccupant est celui de l'endettement qui atteint 4,8 milliards de francs. Le chiffre d'affaires consolidé hors taxes a progressé de 20,5 % à 11,4 milliards de francs. Cette augmentation se répartit de façon différente selon les secteurs d'activité du Groupe. La branche potasse a accru ses ventes de 14,3 %. Les ventes de la branche chimie ont enregistré une augmentation encore plus forte : + 31 % à structure constante, + 51,4 % compte tenu de la reprise par le Groupe EMC de nouvelles usines, principalement l'usine de Loos de PCUK depuis le 1^{er} octobre 1983, dont un programme d'investissements de 80 millions de francs sur 3 ans appuiera son redressement. Au vu des résultats du premier trimestre, EMC devrait rééquilibrer ses comptes en 1984.

Rhône-Poulenc chimie de base : diversification énergétique avec la vapeur charbon

Un important contrat vient d'être signé entre Rhône-Poulenc Chimie de base et CdF Energie, pour le compte de Sidel (nouvelle filiale industrielle de CdF Energie). Aux termes de ce contrat, Sidel livrera 350 000 tonnes/an de vapeur à l'usine Rhône-Poulenc Chimie de base de Roussillon (Isère), à partir d'une chaudière à charbon de 50 t/h qui consommera annuellement 51 000 tonnes de charbon fourni par CdF Energie.

Sidac assurera le financement de l'investissement (d'un montant de 28,8 millions de francs) et vendra de la vapeur à des conditions de prix qui permettront à Rhône-Poulenc de réaliser une économie notable, dès la première année de fonctionnement de cette installation, dont la mise en service est prévue pour l'automne 1984.

Tennessee Eastman satisfait du procédé de production à partir de gaz de synthèse

La nouvelle unité de Tennessee Eastman, qui a démarré à la fin de l'année dernière, gazéifie 900 t/j de charbon par le procédé Texaco pour produire 227 000 t/an d'anhydride acétique. Contrairement à la technologie traditionnelle fondée sur le craquage de l'acide acétique, la technologie employée ici est basée sur la réaction de l'acétate de méthyle et de l'oxyde de carbone; elle met donc en œuvre plusieurs procédés: Lurgi pour l'obtention du méthanol, Eastman pour l'obtention de l'acétate de méthyle et Halcon pour l'obtention de l'anhydride acétique. Tennessee Eastman indique que, malgré la stagnation des prix du pétrole, son procédé basé sur le charbon est compétitif. Engagée dans la chimie des C₁, la firme américaine explore d'ailleurs l'éventualité de produire d'autres dérivés oxygénés à partir de gaz de synthèse (éthylène-glycol et surtout acétate de vinyle).

Dow « fait le forcing » dans la chimie fine, les spécialités et la pharmacie

Le groupe américain a pris une série de participations minoritaires: 8 % dans Morton-Thiokol (chimie fine, mastics et carburants de fusées), 9 % dans Millipore (systèmes de séparation) et 5,5 % dans Rozer (pharmacie).

Rhône-Poulenc consolide sa position dans les silicates

Rhône-Poulenc Chimie de Base, qui produit des silicates en Italie depuis plus de 30 ans, vient d'acquiescer l'activité silicates du groupe Montedison à Livourne en Italie. Rhône-Poulenc conforte ainsi sa position dans ce pays dont le marché des silicates, équivalent par sa taille au marché français, représente 15 % du marché européen. Rappelons que le silicate de soude, a des applications très diversifiées: détergence, fonderie, consolidation des sols, silices précipitées, métrasilicates.

Deux candidats américains à la reprise de Duolite

Une nouvelle fois, dans le secteur chimique et parachimique, la recherche d'une solution française pour la reprise d'une activité convoitée par une société étrangère a été sans résultat. Le ministère de l'Économie et des Finances va se prononcer sur le rachat de Duolite par Rohm & Haas ou Dow Chemical. Spécialisé dans la fabrication de résines échangeuses d'ions, Duolite est une filiale à 100 % de Diamond Shamrock.

Construction d'une unité d'oxyde de carbone à Toulouse

La SNPE investit 63 millions de francs à Toulouse dans un atelier de production d'oxyde de carbone destiné à la synthèse du phosgène, matière de base pour de nombreux intermédiaires de chimie fine (isocyanates, chloroformiates, chlorures d'acide, etc.). L'unité de phosgène était jusqu'ici alimentée en CO par l'usine voisine de CdF-Chimie AZF. Celui-ci était extrait par une unité ancienne au chlorure cuivreux qui sera arrêtée lors de la mise en route de la nouvelle boucle de synthèse de NH₃.

Akzo accroît sa capacité de production des acides synthétiques Kortacids

Akzo Chemie va augmenter, aux Pays-Bas, la capacité de production, en pilote, de ses nouveaux acides synthétiques monocarboxyliques ramifiés et linéaires Kortacids. Il est bon de rappeler qu'il existe deux catégories de Kortacids fabriqués par télomérisation à partir d' α -oléfines et d'anhydride acétique. La première catégorie (celle des acides dits télomères de la série T), qui est constituée de produits fortement ramifiés de haut poids moléculaire et stables vis-à-vis de la chaleur et de l'oxydation, regroupe des acides à l'état liquide ou dont le point de fusion est proche de l'ambiance. La seconde catégorie (celle des acides concrets de la série W) regroupe des produits de structure linéaire renfermant entre 22 et 30 atomes de carbone sur la chaîne principale et dont le point de fusion est plus élevé. Les acides de ces 2 catégories montrent une excellente compatibilité avec les oligomères et polymères divers. Bien que les Kortacids soient utilisés en l'état dans certaines applications, ils représentent également d'intéressants intermédiaires de synthèse car ils se comportent (à quelques détails près) comme

des acides gras conventionnels. Les dérivés ainsi obtenus conservent les caractéristiques originales des acides de base à savoir point de fusion bas ou élevé selon le cas, stabilité, compatibilité avec les polymères, etc.

Les Kortacids de la série T fortement ramifiés et leurs dérivés sont notamment utilisés pour la fabrication d'additifs et de composants de bases lubrifiantes, et pour la formulation des huiles, des graisses, des adjuvants pour polymères, des résines, des plastifiants, des auxiliaires textiles et des agents tensio-actifs. Les Kortacids linéaires de la série W sont utilisés dans les additifs pour matières plastiques, les cires, les hot-melts, les revêtements et les agents protecteurs contre l'humidité.

Acide acétique: arrêt prochain de l'unité d'Europoort (Pays-Bas)

En dépit des investissements consacrés à sa modernisation, Akzo va arrêter cette unité de 65 000 t/an qui continuait à perdre de l'argent. Fondée sur un procédé d'oxydation partielle du butane, cette unité produisait également de l'acide formique et de la méthyléthylcétone. Une décision qui confirme la supériorité des procédés ex méthanol et oxyde de carbone.

Courtaulds négocie le rachat de Cyanenka

1^{er} producteur espagnol de fibres acryliques avec une capacité de 62 000 t/an, Cyanenka a comme actionnaires majoritaires American Cyanamid et Enka. Courtaulds serait déjà parvenu à un accord de principe pour le rachat de la participation d'American Cyanamid et les négociations seraient en cours avec Enka. Une opération assez logique dans la mesure où la présence d'American Cyanamid et de Enka sur le marché européen des fibres acryliques est modeste. Elle permettrait à Courtaulds de passer de la 2^e à la 1^{re} place en Europe devant Bayer.

Rhône-Poulenc à nouveau dans le marché du sel de nylon sec

Rhône-Poulenc va reprendre la commercialisation de nylon monomère sous forme de sel sec. Un investissement, en cours de réalisation sur le site Rhône-Poulenc Chimie de Base Chalampé, permettra de répondre aux besoins de la clientèle dès la fin de l'année 1984.

Les caractéristiques intrinsèques du nylon 6.6, en particulier dans le domaine des plastiques techniques, justifient l'intérêt croissant des utilisateurs pour ce produit. Rhône-Poulenc avait abandonné il y a quelques années la production de sel de nylon sec; cette décision était liée à la rationalisation de ses unités de fabrication et à la satisfaction des besoins internes au groupe Rhône-Poulenc, en sel nylon sous forme de solution.

SNF se développe dans les polyacrylamides

Premier producteur français de polyacrylamides, SNF (Société Nouvelle Floerger) est en train de porter de 9 000 à 14 000 t/an la capacité de son usine de Saint-Étienne. Pour mémoire, la société SNF a été créée en 1978 pour reprendre les activités françaises dans les acrylates et polymères hydrosolubles de W. R. Grace et de Streichenberger (filiale de B.P.).

De nouveaux macromonomères conduisent aux copolymères séquencés aux propriétés originales

La société Sartomer, filiale d'Atlantic Richfield Company, va commercialiser un premier produit d'une série d'oligomères qui ouvrent la voie à la réalisation de nouveaux copolymères séquencés.

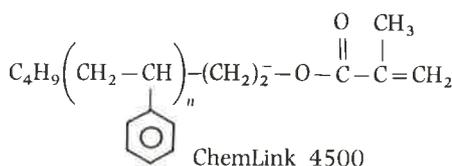
Fondé sur la technologie, brevetée, du monomère « Macromer », le nouveau Macromer ChemLink 4500 est un polystyrène, dont le poids moléculaire de 13 000 est à distribution étroite, avec un groupe méthacrylate en bout de chaîne.

De nombreux polymères séquencés peuvent être obtenus par la copolymérisation du ChemLink 4500 avec des monomères acceptant la polymérisation radicalaire ou ionique. Par comparaison avec les polymères séquencés courants, on peut mieux prévoir les propriétés et la pureté du produit est meilleure.

On peut obtenir de nombreux élastomères thermoplastiques capables de réticulation réversible. Si le squelette du copolymère est thermodynamiquement incompatible avec le groupe polystyrène du monomère, le

polystyrène se séparera et coalescera en domaines microscopiques, donnant un élastomère thermoplastique analogue aux copolymères styrène-isoprène et styrène-butadiène. Ces domaines, liés par des liaisons chimiques fortes, ont des propriétés semblables à celles des produits réticulés tout en gardant la facilité de mise en œuvre des thermoplastiques.

Plusieurs applications sont à l'étude, en particulier dans le domaine des adhésifs à haut extrait sec et des hot-melts. Les copolymères avec les esters acryliques offrent de bonnes propriétés mécaniques même pour de faibles poids moléculaires. Ils donnent des adhésifs transparents dont la viscosité à l'état fondu est assez basse pour qu'ils puissent utiliser directement le matériel de mise en œuvre des hot-melts. En tant qu'adhésifs, les copolymères séquencés du ChemLink 4500 ont, sur les copolymères de styrène, l'avantage de mieux résister aux solvants et aux huiles et de posséder une meilleure résistance thermique et aux UV.



Propriétés physiques et chimiques

Forme : granulé blanc.

Densité : 1,05 g/cm³.

Indice de réfraction : 1,59-1,60.

Poids moléculaire : 13 000.

Odeur : nulle.

Teneur en matières volatiles : < 0,5 %.

Fonctionnalité (mesurée par copolymérisation radicalaire avec les acrylates de *n*-butyle : > 90 %.

Stabilisant/inhibiteur : aucun.

Solvants : cyclohexane, benzène, toluène, méthyléthylcétone, acétate d'éthyle, chloroforme.

Un enseignement novateur : celui dispensé par l'INSA de Lyon

C'est le titre résumé du message délivré par M. Hamelin, Directeur de l'INSA de Lyon, lors de la conférence de presse organisée

par cet Institut, le 15 mai dernier dans les locaux de l'UNESCO.

Cette réunion avait pour objet de présenter le livre de M. René Boirel, intitulé : « L'avènement de l'INSA ». Cet ouvrage, édité par l'Association des anciens élèves de l'INSA, rend un hommage particulier au créateur de cet Institut scientifique : le Recteur Capelle, et décrit toutes les phases de développement de cette grande filière de formation d'ingénieurs depuis plus d'un quart de siècle.

Quelques chiffres pour mieux situer l'INSA en 1984 :

- 14 195 candidats se sont présentés au concours d'entrée des trois INSA de France (Lyon, Rennes, Toulouse), soit une progression de candidatures de plus de 30 % sur les trois dernières années. Rappelons que ces candidats sont, pour la plupart, des diplômés du baccalauréat C avec mention.

Les promotions à Lyon sont, chaque année, composées de 800 élèves. Le cycle complet des études est de 5 années. Celui-ci comporte deux années de formation générale préparatoire, suivies de 3 années de spécialisation pour lesquelles huit grandes options sont proposées aux élèves.

- Le budget de fonctionnement de l'Institut s'est élevé à 245,9 millions de francs en 1983, en augmentation de 20,3 % (en francs constants) au cours des quatre dernières années.

La part des budgets « enseignement » et « recherche » correspondent respectivement à 39 % et 39,1 % soit 83,2 millions de francs et 83,4 millions de francs, le budget recherche ayant dépassé pour la première fois celui de l'enseignement en 1983.

Citons une originalité de l'INSA de Lyon qui œuvre efficacement dans le domaine de la formation permanente, ceci à la fois par des stages courts ou des formations longues et également par des accords d'échanges qui lient cet Institut à différents établissements étrangers où s'échangent soit des étudiants, soit des chercheurs, soit des enseignants. Ces accords d'échange intéressent des établissements américains, allemands, suisses et australiens.

Les loisirs ne sont pas absents de cet Institut puisqu'une section « sports-études » a été créée il y a quatre ans et que cette année sera également mis en place un Groupe « musique-études » pour des élèves ayant une pratique musicale de haut niveau. Rappelons enfin que le Conseil d'Administration de l'INSA de Lyon est présidé par M. Le Floch-Prigent, Président Directeur général de Rhône-Poulenc S.A.

**Note à l'attention de Mmes et MM.
Les Présidents des Commissions de Chimie
du Comité National du CNRS et
du Conseil Supérieur des Universités**

Objet : publications de chimie

Comme vous le savez, depuis quelques années des revues françaises de chimie (*Bulletin de la Société Chimique de France, Journal de Chimie Physique, Nouveau Journal de Chimie, Revue de Chimie Minérale*) ont mené, sous l'égide du CNRS, et avec le soutien de la MIDIST, une politique commune. Réunions régulières des rédacteurs scientifiques, contrôle renforcé de la qualité des publications, ouverture aux articles en anglais, rationalisation du service des abonnements aux non-membres (confiée à Gauthier-Villars), tout ceci a permis de stopper une dégradation lente, de freiner les désabonnements, de « retrouver » certains auteurs éminents.

Cependant, tout reste à faire, et presque tout dépend maintenant de vous. En effet, il reste avant tout à convaincre un plus grand nombre de chimistes dont votre Commission gère la carrière, de publier un plus grand nombre de leurs meilleurs articles dans nos revues.

Il n'est pas question d'abandonner des positions fort heureusement conquises dans les revues étrangères de très haut niveau. Mais nous pouvons aisément espérer doubler le volume actuel de nos revues nationales (donc multiplier leur impact) : ceci ne ferait passer la proportion d'articles publiés à l'étranger que de 90 % à 80 % environ !

En revanche, nous vous demandons de faire le maximum pour convaincre les chimistes, dont vous examinez les dossiers, que votre Commission s'attache à juger la *qualité* de leurs publications, sans la discrimination contre les revues françaises dont les Commissions nationales ont depuis longtemps été accusées.

Pour cela, nous ne voyons qu'une solution : il est nécessaire que les membres de votre Commission et surtout vous-même soumettiez un plus grand nombre de vos meilleurs travaux aux revues françaises. Tel est le message pressant que nous vous adressons.

Le Président du Conseil
d'Administration du CNRS :

C. FRÉJACQUES

Le Directeur Général du CNRS :

P. PAPON

Le Directeur du Département
Chimie du CNRS :

M. FAYARD

Le Directeur Général
Enseignements Supérieurs
et de la Recherche

J.-J. PAYAN

Le Directeur de la Recherche :

B. DECOMPS

Le Consultant pour la Chimie :

R. GUILLAUMONT



Cahiers du quaternaire
N° hors série
PALÉOCLIMATS
Journées de Bordeaux (mai 1983)

- données astronomiques sur les causes actuelles des variations saisonnières de climats et cycles climatiques
- méthodes appliquées à la caractérisation de paramètres climatiques et paléoclimatiques
- reconstitutions paléoclimatiques pour des périodes géologiques anciennes
- paléoclimats du quaternaire

(17 communications, résumés français-anglais)

21 × 29; 252 p.; dos collé
40 fig.; 13 tabl.; 1 cart.; 19 pl. fig.
ISBN 2-222-03385-3; 130 F
Co-édition: Éditions du CNRS -
Éditions de l'I.G.B.A.

Cahiers de micropaléontologie
1983-3

**ASSOCIATIONS
PALYNOLOGIQUES DÉFINIES
DANS LE TRIAS
LANGUEDOCIEN (FRANCE):
INTERPRÉTATION
STRATIGRAPHIQUE**

Josette Taugourdeau-Lantz
• 73 espèces de spores et pollens déterminées dans les sédiments triasiques • établissement d'une zone palynologique • 4 zones reconnues ont pu être datées de l'Anisien moyen au Carnien inférieur

21 × 27; 36 p.; dos collé
1 tabl.; 1 cart.; 2 pl. fig.; 7 pl. phot.
h.t.
ISBN 2-222-03450-7; 38 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS
15 quai Anatole France 75700 Paris



Recherche en didactique
de la physique:
Les actes du premier atelier
international
**RESEARCH ON PHYSICS
EDUCATION:**
Proceedings of the first
international workshop
La Londe-Les-Maures, 1983

- présentation et bilan des principales tendances et résultats essentiels en matière de recherche sur l'enseignement et l'apprentissage de la physique dans un cadre scolaire universitaire ou extra-scolaire

(8 cours et 12 ateliers français-anglais et 32 séminaires dont 23 en anglais)

15 × 21; 672 p.; broché
132 fig.; 25 tabl.; 1 phot.
ISBN 2-222-03360-8; 250 F

LE PAIN ET L'OLIVE
Aspects de l'alimentation
en Tunisie
Annie Hubert

- inventaire des aliments
- techniques de transformation et de consommation
- évolution de la cuisine depuis l'Antiquité
- pour une étude comparative des effets de l'alimentation sur le cancer du rhino-pharynx

17 × 25; 156 p.; dos collé
3 fig.; 2 cart.; 6 phot.
ISBN 2-222-03442-6; 60 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS
15 quai Anatole France 75700 Paris



**STRUCTURE DES SYSTÈMES
NON LINÉAIRES**
Jean-Paul Gauthier

- résultats fondamentaux et techniques principales de la théorie du contrôle des systèmes non linéaires, d'un point de vue géométrique: variétés différentiables, gouvernabilité, observabilité et observateurs, stabilisation, découplage

16 × 24; 308 p.; broché; 150 F
ISBN 2-222-03429-0

**STELLAR ATMOSPHERIC
STRUCTURAL PATTERNS**
Richard N. Thomas

- les observations d'étoiles anormales permettent d'élaborer quelques aspects d'une modélisation empirique et théorique de certaines régions de l'exo-photosphère
- différentes sortes de photosphères ainsi reconnues ne sont pratiquement pas thermiques

21 × 28; 404 p.
42 fig.; 19 tabl.; 6 phot.
relié: ISBN 2-222-03402-7; 160 F
broché: ISBN 2-222-03403-5;
100 F
Coédition: Editions du CNRS -
NASA

Rappel:

The sun as a star
broché: ISBN 2-222-02980-5;
100 F
relié: ISBN 2-222-02981-3; 160 F

B Stars with and without emission
lines
broché: ISBN 2-222-03103-6;
100 F
relié: ISBN 2-222-03090-0; 160 F

The A-Stars
broché: ISBN 2-222-03321-7;
100 F
relié: ISBN 2-222-03370-5; 160 F

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS
15 quai Anatole France 75700 Paris

- **Assemblées générales**
- **GAMS**
- **Société Française de Chimie**
- **Société de Chimie Industrielle**

Assemblées générales

Le 17 avril 1984, se sont tenues, à Paris, les Assemblées générales de la Société Chimique de France, de la Société de Chimie physique et de la Société Française de Chimie. Les deux premières avaient essentiellement pour but la dissolution de chacune des Sociétés. La troisième, première Assemblée générale de la Société Française de Chimie, devait, en particulier, permettre l'approbation de ses statuts et de son règlement intérieur. On trouvera ci-dessous les procès-verbaux de ces réunions.

Assemblée générale de la S.C.F.

Présent :

MM. J. Metzger, Président de la S.C.F.
F. Fauvarque, Vice-Président.
M. Chérest, Secrétaire général.
P. Poirier, Trésorier.
MM. Angerand, Ben Aim, Billon, Bonnier, Boullé, Bourdon, Fréjacques, Lavalou, Pentenero, Perreau, Potier, Privat de Garilhe, Rigny, Rivail, Schaal, Troyanowsky, Wahl.

Pouvoirs : ont été reçus :

- 837 Pouvoirs en blanc.
 - 107 Pouvoirs nominatifs (dont 17 non validés, les détenteurs des pouvoirs n'étant pas présents à l'Assemblée).
 - 103 Pouvoirs nuls car incomplètement remplis.
- Soit un total de 1 047 Pouvoirs dont 927 validés.

La présente Assemblée générale fait suite à l'Assemblée générale du 2 avril 1984 qui n'avait pu délibérer valablement, le quorum n'ayant pas été atteint. La présente Assemblée générale a été convoquée par lettre du 15 décembre 1983 pour une réunion à la Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7^e), avec l'ordre du jour suivant :

1. Dissolution de la Société Chimique de France.
2. Dévolution des biens de la Société Chimique de France à la Société Française de Chimie.
3. Désignation de deux commissaires chargés de la liquidation des biens de la Société Chimique de France (le Conseil propose MM. F. Fauvarque et P. Poirier).
4. Désignation d'un mandataire pour représenter la S.C.F. dans toutes les opérations d'ordre administratif liées à l'application des points précédents (le Conseil propose M. F. Fauvarque).

La séance est ouverte à 14 h 40. L'Assemblée est informée du nombre de pouvoirs reçus.

Le Président J. Metzger rappelle que cette Assemblée générale est importante et grave; elle est l'aboutissement d'une série d'efforts, déployés depuis plusieurs années, afin de réunir les chimistes dans une société savante plus forte et plus représentative. Cela a certainement demandé des sacrifices et des renoncements de la part de ceux qui se sont impliqués dans les sociétés savantes existantes, mais, malgré ces difficultés, notre Conseil, dans sa séance du 11 octobre 1983 a décidé de franchir une étape décisive en convoquant cette Assemblée générale avec à son Ordre du Jour, la dissolution de la S.C.F., après 127 années au service de la communauté des chimistes. Si nous quittons cette « grande dame », peut-être avec un peu de tristesse, c'est avec l'espoir que son œuvre se continuera et s'amplifiera avec la naissance de la Société Française de Chimie. Le meilleur gage de cette perspective est certainement le multicolloque S.F.C. 84., qui se tiendra à Nancy en septembre.

L'Assemblée est alors invitée à se prononcer sur les points de l'Ordre du Jour.

1. *Dissolution de la Société Chimique de France :*
la dissolution de la S.C.F. est adoptée à l'unanimité des voix moins une abstention.

2. *Dévolution des biens de la Société Chimique de France à la Société Française de Chimie :*

ces biens constitués d'immeubles et de capitaux proviennent de dons et de legs. Les responsables successifs de la S.C.F. ont eu à cœur de préserver le capital légué par les généreux donateurs. Ce capital peut permettre à la Société de faire face aux graves imprévus et lui assurer une certaine pérennité.

La dévolution est adoptée à l'unanimité.

3. *Désignation de deux commissaires chargés de la liquidation des biens de la Société Chimique de France :*

l'Assemblée approuve la désignation de MM. F. Fauvarque et P. Poirier à l'unanimité moins trois abstentions.

4. Désignation d'un mandataire pour représenter la S.C.F. dans toutes les opérations d'ordre administratif liées à l'application des points précédents :

L'Assemblée approuve la désignation de M. F. Fauvarque à l'unanimité moins une abstention.

L'ordre du jour étant épuisé, le Président J. Metzger remercie les personnes présentes et clôt la séance à 14 h 55.

Le Secrétaire Général

M. Chérest

Le Président

J. Metzger

Assemblée générale de la S.C.P.

La séance est ouverte à 15 heures 30 par M. Paul Rigny, Président de la Société de Chimie physique, à la Maison de la Chimie, salle Jean Gérard.

Le Président rappelle que l'Assemblée générale du 2 avril n'a pas réuni le quorum nécessaire, et que la présente Assemblée, convoquée conformément aux statuts, peut délibérer valablement.

Sont présent :

Mmes Labeyrie, Odiot.

MM. Angerand, Ben Aim, Billard, Bonnier, Bourdon, Bratos, Fauvarque, Fréjacques, Georgoulis, Gravelle, Metzger, Niclause, Oudar, Pentenero, Pham Van Huong, Poilblanc, Potier, Rigny, Rivail, Schaal, Silber, Troyanowsky, Viovy.

211 pouvoirs ont été reçus, dont 5 non utilisables car établis aux noms de membres qui ne sont pas présents; 206 pouvoirs sont valables, dont 172 en blanc au nom du Président de la Société.

Le Président rappelle que notre Assemblée est la conclusion du processus d'unification amorcé il y a trois ans. Les décisions qui vont être proposées à l'Assemblée n'ont pas pour objet réel de traduire la disparition de la Société de Chimie physique, mais son entrée dans un ensemble plus vaste, qui a vocation à rassembler très largement les chimistes et les membres de disciplines connexes, qui ont avec la chimie des liens étroits.

La Société Française de Chimie, dont les statuts seront soumis à l'approbation de ses membres, est l'héritière aussi bien de la Société de Chimie physique que de la Société Chimique de France : les deux sociétés fondatrices ont pour objectifs de maintenir le meilleur de leurs traditions et, grâce à une structure qui les aura rapprochées, d'étendre les actions qu'elles ont conduites jusqu'à présent.

L'ordre du jour comporte les points suivants :

1. Dissolution de la Société de Chimie physique.
2. Dévolution des biens de la Société de Chimie physique à la Société Française de Chimie.
3. Désignation d'un commissaire chargé de la liquidation des biens de la Société de Chimie physique.
4. Désignation d'un mandataire pour représenter la Société de Chimie physique dans toutes les opérations d'ordre administratif liées à l'application des décisions ci-dessus.

Le Président, puis le Secrétaire général, rappellent que la Société de Chimie physique est destinée à devenir la Division de Chimie physique de la Société Française de Chimie. Le Conseil de cette Division conservera une structure très proche de celle de l'actuel Conseil de la Société de Chimie physique, et sera élu selon des règles très comparables.

Au cours de la discussion qui suit, il est précisé que les liens établis entre la Société de Chimie physique et les autres groupements européens de Chimie physique, ainsi qu'avec des sociétés françaises et des organismes internationaux, seront intégralement maintenus.

L'Assemblée approuve alors à l'unanimité la proposition de

dissolution de la Société de Chimie physique.

L'Assemblée approuve également à l'unanimité la proposition de dévolution, à la Société Française de Chimie, des biens de la Société de Chimie physique.

M. Constantin Georgoulis, Trésorier de la Société, est proposé comme commissaire chargé de la liquidation des biens de la Société de Chimie physique. L'Assemblée approuve cette proposition à l'unanimité moins une abstention.

M. Clément Troyanowsky, Secrétaire général de la Société, est proposé comme mandataire pour représenter la Société de Chimie physique dans les opérations de caractère administratif liées à l'application des décisions que l'Assemblée vient de prendre. L'Assemblée approuve cette proposition à l'unanimité moins une abstention.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 16 heures 15.

Le Secrétaire général

C. Troyanowsky

Le Président

P. Rigny

Assemblée générale de la S.F.C.

La séance est ouverte à 16 h 30, à la Maison de la Chimie, par M. Claude Fréjacques, Président de la Société Française de Chimie. Le Président rappelle que l'Assemblée générale du 2 avril 1984 n'a pas réuni le quorum nécessaire : la présente Assemblée, convoquée conformément aux statuts en vigueur, peut délibérer valablement.

Les membres présents sont au nombre de 43 :

Mmes Labeyrie, Odiot.

MM. Angerand, Ben-Aim, Billard, Bonnier, Boullé, Bourdon, Braidy, Bratos, Chérest, Corset, Dehand, Dao Nguyen Quy, Fauvarque, Fillet, Fréjacques, Garcia-Fernandez, Gauguin, Georgoulis, Girard, Gravelle, Lavalou, Marquet, Metzger, Niclause, Oudar, Pentenero, Pillot, Pham Van Huong, Poilblanc, Potier, Privat de Garilhe, Priou, Rigny, Rivail, Scartazzini, Schaal, Silber, Tasma, Troyanowsky, Viovy.

Pouvoirs :

Reçus : 768.

Nuls : 63.

Exprimés : 705 (dont 598 en blanc au nom du Président de la Société Française de Chimie).

Le Président remercie ensuite les membres présents et indique les grandes lignes d'action de la Société Française de Chimie qui doit trouver un dynamisme accru dans le rapprochement de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie physique.

L'animation scientifique, confiée à M. Troyanowsky, fera un effort particulier sur le plan régional et lancera une campagne en faveur des jeunes scientifiques.

La politique des publications scientifiques animée par M. Chérest sera adaptée aux conditions nouvelles. Elle s'attachera notamment à accroître la diffusion de nos publications tout en poursuivant l'effort de promotion de leur qualité par une sélection rigoureuse. Le lancement d'un organe de liaison interne sera étudié.

L'ordre du jour comportait :

1. Approbation des statuts de la Société Française de Chimie.
2. Approbation du règlement intérieur de la Société Française de Chimie.
3. Acceptation de la dévolution, au profit de la Société Française de Chimie, des biens de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie physique.
4. Désignation de deux mandataires chargés de représenter la

Société Française de Chimie dans toutes les opérations d'ordre administratif liées à l'application des décisions ci-dessus.
5. Questions diverses.

Le Président, puis le Secrétaire général, exposent les principes généraux des nouveaux statuts soumis à l'approbation des membres.
L'Assemblée approuve à l'unanimité le projet de statuts.

Le projet de règlement intérieur est également présenté, notamment pour expliquer les différences de structures et de règles de financement pour les Divisions, les Sections régionales et les Groupes spécialisés.
L'Assemblée adopte, à l'unanimité, le projet de règlement intérieur.

L'acceptation de la dévolution des biens des Sociétés parentes à la Société Française de Chimie est approuvée à l'unanimité.

M. Pierre Fillet et M. Pierre Poirier, respectivement Secrétaire général et Trésorier de la Société Française de Chimie, sont proposés au vote de l'Assemblée en qualité de mandataire pour représenter ladite Société, dans les démarches d'ordre administratif, rendues nécessaires pour l'application des décisions approuvées par l'Assemblée.
M. Pierre Fillet est désigné à l'unanimité moins une abstention.
M. Pierre Poirier est désigné à l'unanimité moins une abstention.

Le Secrétaire général
P. Fillet

Le Président
C. Fréjacques.

GAMS

Réunion de la Commission « Spectroscopie photoélectronique (ESCA) et de spectrométrie Auger »

Cette réunion se tiendra le **jeudi 18 octobre 1984**, au siège du GAMS, 88, boulevard Maiesherbes, Paris (8^e). Elle aura pour thème : *Exemples d'applications en analyse quantitative industrielle* »
Les personnes désirant présenter une communication à cette

Journée sont invitées à bien vouloir s'adresser, le plus rapidement possible, au Président de la Commission ESCA, M. le Professeur Tran Minh Duc, Institut de Physique Nucléaire, Université de Lyon-I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.
Tél. : (78) 89.81.24, poste 31.14.

Journées d'études sur les aérosols

Les « Premières Journées d'études sur les aérosols » auront lieu les **8 et 9 novembre 1984**, à Paris. Le programme est le suivant :

Jeudi 8 novembre 1984,

● 9 h 15, Introduction et présentation des Premières Journées d'études sur les aérosols, par M. Martin (CNRS, École Polytechnique, Palaiseau; Président de la Commission « Analyse des particules », Groupe Aérosols du GAMS).

Physique et chimie des aérosols

- 9 h 30 : *Les aérosols : caractéristiques physiques et spécificité*, par M. A. Renoux (Université Paris XII).
- 10 h 15 : *Physique et dynamique de l'aérosol atmosphérique*, par M. G. Madelaine (CEA, Fontenay-aux-Roses).
- 10 h 55 : Pause.
- 11 h 10 : *Chimie des aérosols*, par M. G. Mouvier (Université Paris VII).
- 11 h 50 : *Calcul du comportement et des aérosols dans une enceinte ou un circuit*, par M. A. L'Homme (CEA, Fontenay-aux-Roses).
- 12 h 30 : Déjeuner.

Météorologie

- 14 h : *Traitement statistique de la granulométrie des aérosols*, par M. J.-C. Guichard (IRCHA, Vert-le-Petit).
- 14 h 40 : *Météorologie optique des aérosols*, par M. G. Gouesbet, (INSCI, Rouen).
- 15 h 20 : *Adéquation des techniques de mesure des aérosols aux*

problèmes pratiques, par Mme C. Tiret (Centre d'Étude du Bouchet, Vert-le-Petit).

- 16 h : Pause
- 16 h 15 : *Diverses applications du LIDAR à l'étude des aérosols*, par M. J.-L. Gaumet (Météorologie Nationale, Magny-les-Hameaux).
- 16 h 55 : *Production et mesure d'aérosols calibrés*, par M. D. Boulaud, (CEA, Fontenay-aux-Roses).

Vendredi 9 novembre 1984

Applications

- 9 h 30 : *Pollution particulière à l'émission*, par M. Bouscaren (Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique, Paris).
- 10 h 10 : *Filtration des aérosols*, par M. P. Sigli (Société Sofiltra, Courbevoie).
- 10 h 50 : Pause
- 11 h 05 : *Salles à empoussièrement contrôlé : applications à la micro-électronique*, par M. H. Thébault (IBM, Corbeil).
- 11 h 45 : *Les grandes maladies humaines liées aux aérosols*, par M. J. Bignon (Université Paris XII).
- 12 h 25 : *Conclusions sur les Premières Journées d'études sur les aérosols*, par M. A. Renoux (Université Paris : XII).

L'inscription à ces Journées sera gratuite pour les Membres du GAMS, et fixée à 200 F H.T. (soit : 237,20 F T.T.C.) pour les trois demi-journées pour les non-membres.

Renseignements : GAMS, 88, boulevard Maiesherbes, 75008 Paris.
Tél. : (1) 563.93.04 +.

Réunion commune des Commissions « Chromatographie » et « Spectrométrie de masse »

Ces Commissions organisent les 11 et 12 décembre 1984, à l'Institut National Agronomique, 16, rue Claude-Bernard, Paris (5^e), deux Journées consacrées aux : « *Récents développements de la chromatographie et de la spectrométrie de masse dans les domaines biochimique et pharmacologique.* »

Cette manifestation comportera des conférences plénières et des communications orales, ainsi que des séances d'affichage sur l'utilisation de la Chromatographie à haute performance en phase gazeuse ou liquide, et de la spectrométrie de masse, comme techniques d'isolement, de caractérisation et de dosage de substances d'intérêt biologique dans les milieux naturels.

Les personnes désirant présenter une communication dans le cadre de ces journées sont priées de bien vouloir faire parvenir au GAMS, 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris, un résumé de leur exposé d'une cinquantaine de lignes, avant le 1^{er} octobre 1984.

Pour tout renseignement concernant l'organisation scientifique de ces journées, s'adresser à, M. Philippe Devaux, Centre de Recherches Roussel UCLAF, 102, Route de Noisy, 93230 Romainville Cedex, Tél. : (1) 843.93.10, p. 30-37 ou à M. J.-P. Thénot, Synthélabo-LERS, 23/25, avenue Morane Saulnier, 92360 Meudon-la-Forêt. Tél. : (1) 630.21.27.

Société Française de Chimie

Division Chimie analytique

Actualités de chimie analytique

Organisées par le professeur F. Pellerin et Mme D. Baylocq de l'Université de Paris-Sud (Centre d'Études Pharmaceutiques, U.E.R. de chimie thérapeutique) sous le patronage de la Division, les Actualités 1984 auront lieu, le mercredi 3 octobre 1984, au Centre d'Études Pharmaceutiques de l'Université de Paris-Sud 1, rue J. B. Clément à Châtenay-Malabry sur le thème : *Automatisation; informatisation et techniques nouvelles en chimie analytique organique.*

- 9 h 30, Professeur F. Pellerin : présentation.
- 9 h 45, Mme D. Baylocq (Maître Assistant au Centre d'Études Pharmaceutiques de l'Université de Paris-Sud; Laboratoire de chimie analytique) : *Dérivation des groupements fonctionnels et applications à la chromatographie en phase liquide.*
- 10 h 30, Professeur de Jong (Université de Leyden, Pays-Bas) : *Techniques et méthodes d'optimisation et d'informatique dans les laboratoires d'analyse pharmaceutique.*
- 11 h 15, P. Chaillot (Chef du Services Produits, Technicon Industrie) : *L'analyse par réflexion dans le proche infrarouge : une nouvelle technique rapide, précise, fiable de contrôle appliquée à l'industrie pharmaceutique.*

12 h 30 : Déjeuner (Inscription obligatoire avant le 15 septembre 1984).

- 14 h, Professeur P. Levillain (Faculté des Sciences Pharmaceutiques de Tours, Laboratoire de chimie analytique) : *Spectrophotométrie dérivée : intérêt, limites et applications à l'analyse des médicaments.*
- 14 h 45, C. Marmonier (Chef du Service de chromatographie en phase gazeuse, Perkin-Elmer) : *Les traitements de données en chromatographie : derniers développements.*
- 15 h 30, A. Foucault (Docteur ès-sciences, Laboratoire de chimie analytique E.S.P.C.I., Paris) : *Chromatographie d'échanges de ligands : étude d'hydrolysats et de mélanges polypeptidiques complexes.*

Inscription et frais de participation : adresser les inscriptions avant le 15 septembre 1984 à Mme D. Baylocq, Laboratoire de chimie analytique, Centre d'Études Pharmaceutiques, 1, rue J. B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry (seules les personnes inscrites pourront participer au déjeuner).
Règlement par chèque (300 francs) à l'ordre de : Actualités de chimie analytique.

Colloque national sur le fluor et les matériaux fluorés

Le Colloque national sur « *Le fluor et les matériaux fluorés* » se tiendra, les 15, 16 et 17 novembre 1984, dans les locaux de l'Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, à Talence près de Bordeaux.

Les thèmes du colloque englobent différents aspects de la chimie du fluor ainsi que l'élaboration, la caractérisation et les propriétés des matériaux fluorés et leurs applications biologiques et industrielles, en particulier les suivants :

1. L'ion fluoronium et les milieux superacides.
2. Les super-oxydants fluorés.
3. Les lasers et les fibres optiques.
4. Les matériaux fluorés inorganiques.

5. Les matériaux fluorés organiques.
6. Les bio-matériaux fluorés.

Le programme scientifique comporte des conférences et des communications orales et par affiches.

Les Actes du Colloque seront imprimés en un fascicule spécial dont la parution est prévue pour fin janvier 1985.

Les propositions de communications, avec un résumé d'une page pleine portant le titre et le nom des auteurs, doivent être parvenues avant le 1^{er} juillet 1984.

D'ores et déjà, les conférences suivantes sont retenues :

- *Électrochimie du fluor*, par M. Chemla (Paris).
- *Nouveaux apports de la Résonance Magnétique Nucléaire du fluor*, par J.-J. Delpuech (Nancy).
- *Radiolyse pulsée dans les milieux fluorés*, par D. Martin et B. Hickel (CEN Saclay).
- *L'ion fluoronium et la protonation*, par P. V. Huong (Bordeaux).
- *Nouvelles voies de synthèse en milieux superacides*, par J.-C. Jacquesy (Poitiers).
- *Fonctionnalisation de per-fluor-iodoalcanes*, par A. Comeyras (Montpellier).
- *Les aldolases*, par D. F. Biellmann (Strasbourg).
- *Oxy-fluorides as extreme electronegative ligands*, par K. Seppelt (Berlin).
- *Les nouveaux matériaux fluorophosphates*, par P. Vast, G. Palavitt (Lille).
- *Les fibres optiques fluorées*, par B. Boutevin, A. Rousseau, Y. Pietrasanta, G. Rigal (Montpellier).
- *Les tensio-actifs perfluorés*, par A. Cambon (Nice).
- *Nouveaux matériaux aéronautiques : les α -fluoroacrylates et leurs polymères*, par C. Wakselman, J. P. Lampin, H. Molines, A. Nonat, T. Nguyen, G. Vignal (CERCOA et IRChA Paris-Thiais).
- *Les inhibiteurs d'enzymes fluorés*, par P. Bey (Merrell International Strasbourg).

- *Les fluorocarbures comme substituts de l'hémoglobine pour le transport des gaz respiratoires*, par J. Riess (Nice).
- *Le fluor et son incidence sur l'émail dentaire*, par T. T. Ly (Bordeaux).

L'inscription au colloque est gratuite mais obligatoire avant le 1^{er} octobre 1984.

Le programme, le fascicule des résumés et le livre de textes des conférences et communications sont fournis uniquement sur commande au prix global de 180 F (+ 20 F de frais d'envoi) avec chèque à l'ordre de la « Société Chimique de France-Bordeaux » avant le 1^{er} octobre 1984.*

La réservation payée des deux repas de midi (50 F \times 2) du 15 et du 16 novembre et du repas du Colloque du 16 novembre au soir (150 F) se fera aussi avant le 1^{er} octobre.

Pour toute correspondance et renseignement, s'adresser à M. Pham V. Huong, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : (56) 80.84.50, poste 254.

Division Chimie organique

Journées de chimie organique 1984

Palaiseau les 12, 13 et 14 septembre

Les Journées de chimie organique se dérouleront dans les locaux de l'École Polytechnique, à Palaiseau (près d'Orsay).

Elles comportent :

- Neuf conférences générales.
- Huit communications orales (durée 1/2 heure, discussion comprise).
- Une soixantaine de communications par affiches qui seront présentées dans le grand hall de l'École (en trois séances).

Renseignements généraux

Comité organisateur

J. F. Normant, Président de la Division Chimie organique.
A. Marquet, Vice-Présidente.
J. Besseyre, Secrétaire.

Accès

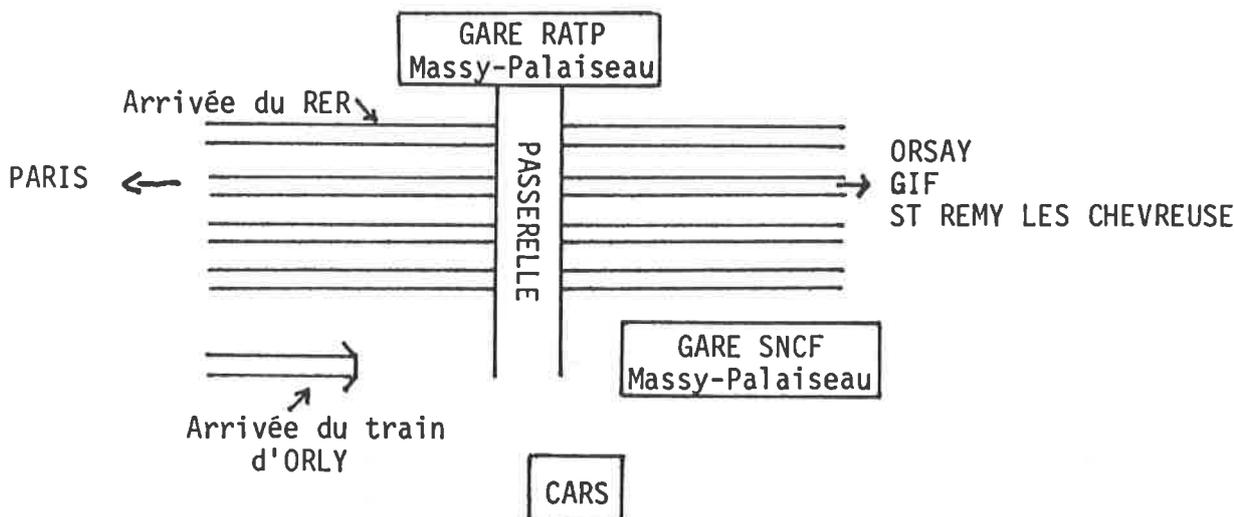
Par la route (voir les 2 plans)

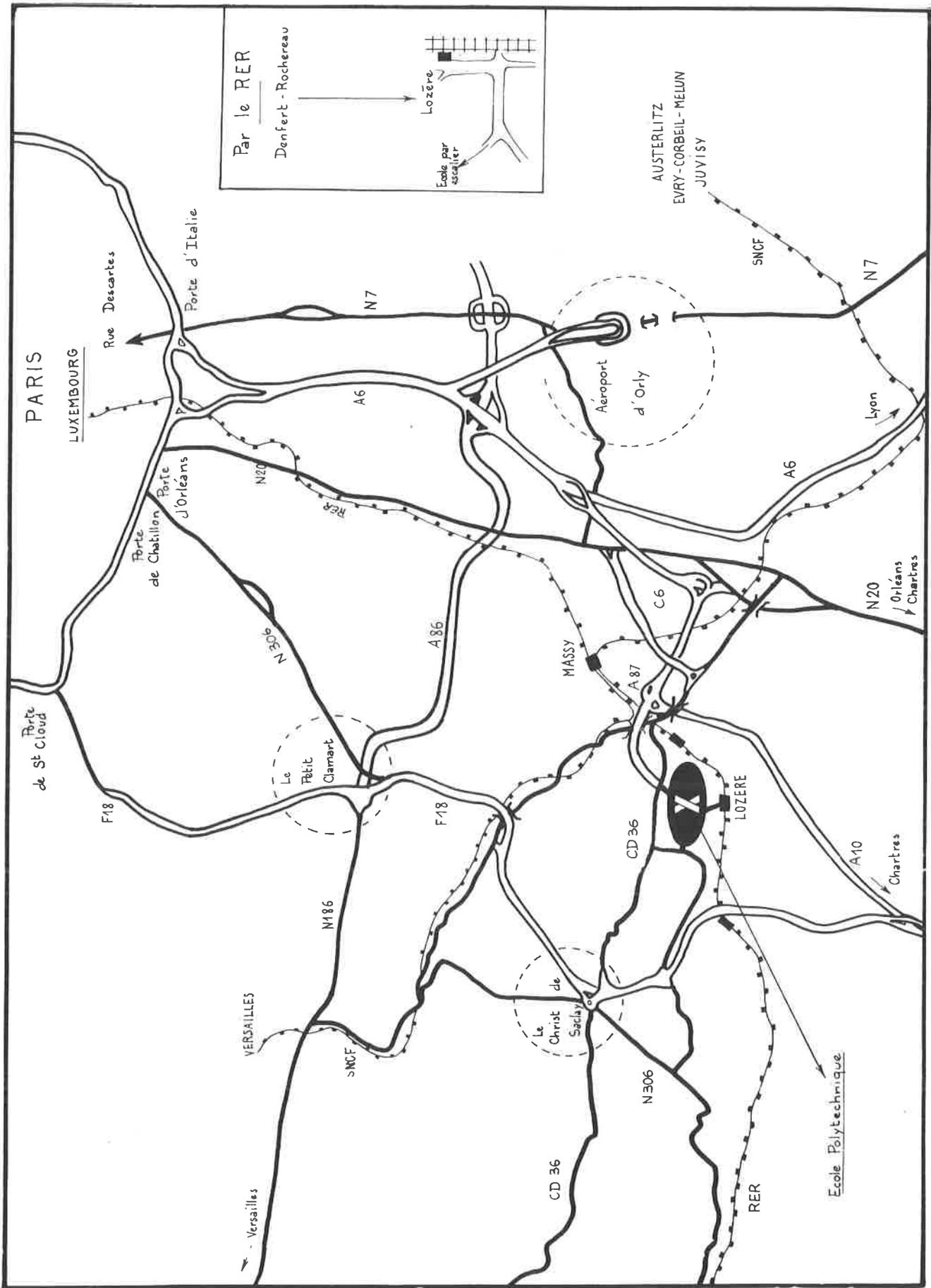
- Arrivant de Paris par l'autoroute A 6 : prendre l'embranchement Orléans-Chartres, puis direction Versailles.
- Arrivant de Paris par la route F 18 : au Christ de Saclay, prendre la direction Palaiseau.
- Arrivant de province par l'autoroute A 10 : prendre la F 18 direction Paris Ouest, quitter la F 18 au Christ de Saclay, direction Palaiseau-École Polytechnique.
- Arrivant de province par l'autoroute A 6, prendre après Chilly-Mazarin la sortie direction Versailles.

Par le R.E.R.

Deux possibilités sont offertes aux participants empruntant la ligne de métro R.E.R. :

- A Massy-Palaiseau, une ligne de cars (APTR n° 76-04) assure la liaison Massy (gare RATP), École Polytechnique (Laboratoire terminus) et retour. La fréquence de circulation est d'un départ





toutes les 20 minutes de 7 h à 9 h et de 16 h à 19 h, et toutes les 40 minutes de 9 h à 16 h. (Durée du trajet environ 20 minutes).
 ● A Lozère, un chemin piétonnier (situé en face du passage à niveau) relie la station Lozère (R.E.R.) à l'École Polytechnique. Ce chemin (très utilisé) comporte un long escalier pour accéder au plateau; le trajet est de 15 à 20 minutes de marche.

Hébergement

L'hébergement est assuré exclusivement à la Maison des Clubs UNESCO, 43, rue de la Glacière, 75013 Paris (Tél. : (1) 336.00.63).

Accueil secrétariat

Un secrétariat permanent se tiendra dans le hall de l'École Polytechnique, les 12, 13, 14 septembre, de 9 h à 18 h.

Restauration

Les repas seront servis au restaurant self-service de l'École à partir de 13 heures.

Les tickets seront vendus par le secrétariat des Journées.

Conférences générales

- D. Arigoni : *Réactions d'insertion d'oxygène et de soufre par des systèmes biologiques : études stéréochimiques.*
- Y. Ban : *Novel Synthetic Approaches to the Biologically Active Heterocycles.*
- R. Carrié : *Exemple d'utilisation des azides en synthèse organique. Réactions d'amination et d'alkylamination.*
- E. Corey : *Recent Ventures in Synthesis.*
- F. Mathey : *Le phosphore monovalent complexé comme analogue des carbènes singulets.*
- R. U. Lemieux : *La Reconnaissance Biologique au niveau moléculaire.*
- J. P. Pète : *Photoréductions et réductions dans l'hexaméthylphosphotriamide.*
- J. Salaun : *Les cyclopropanols et la synthèse organique.*
- G. Stork : *Progrès et problèmes en synthèse organique.*

Horaires des conférences et communications

Mercredi 12 septembre	Jeudi 13 septembre	Vendredi 14 septembre
9 h 15 Ouverture	9 h 30 F. Mathey	
9 h 30 10 h 30 E. Corey		9 h 30 10 h 30 R. U. Lemieux
11 h 12 h J. Salaun	11 h 12 h 30 3 communications orales	11 h 12 h 30 3 communications orales
Remise des prix	13 h 30 Débat sur la vie de la Division	
14 h 15 15 h 15 Communications par affiches	14 h 15 15 h 15 Communications par affiches	14 h 15 15 h 15 Communications par affiches
15 h 30 16 h 30 2 communications orales	15 h 30 16 h 30 Y. Ban	15 h 15 16 h 30 J. P. Pete
17 h 18 h R. Carrié	17 h 18 h D. Arigoni	17 h 18 h G. Stork

Communications orales

Mercredi 12 septembre

15 h 30, E. Borredon, M. Delmas, A. Gaset (Toulouse) : *Réactions en milieu hétérogène solide-liquide faiblement hydraté : synthèse de nouveaux époxydes polysubstitués.*

16 h, R. Pascal, M. Lasperas, J. Taillades et A. Commeyras (Montpellier) : *Hydrolyse catalytique des α -amino-amides en présence de formaldéhyde en solution aqueuse tamponnée neutre. Parallèle avec la catalyse enzymatique.*

Jeudi 13 septembre

11 h, E. Guittet (Gif-sur-Yvette) : *Quelques exemples d'applications de nouvelles séquences RMN (1D et 2D) à des problèmes concrets.*

11 h 30, A. Cuer, G. Dauphin (Clermont-Ferrand) : *Biotransformation d'un antibiotique inophore carboxylique : la grisorixine.*

12 h, R. Jacquier, J. Verducci (Montpellier) : *Nouvelle synthèse de la Tentoxine.*

Vendredi 14 septembre

11 h, W. Smadja, G. Ville, G. Cahiez (Paris) : *Phénylation d'alcools allyliques acycliques.*

11 h 30, R. Beugelmans, J. Chastanet, G. Negròn, G. Roussi (Gif-sur-Yvette) : *Ylures d'azométhines non stabilisés : formation et utilisation en synthèse.*

12 h, R. Z. Andriamialisoa, N. Langlois, Y. Langlois (Gif-sur-Yvette) : *Synthèse totale de la vindoline.*

Communications par affiches

Mercredi 12 septembre à 14 h 15

1. Nitration sélective de composés aromatiques activés à l'aide de cyclohexadiénones, par J. Roussel, A. Guy, M. Lemaire et J. P. Guetté (Paris).

2. Préparation d'alkylarylcarbinols par oxydation benzylique à l'aide de la dichloro-2,3-dicyano-5-6-parabenzquinone (DDQ), par M. Bouquet, A. Guy, M. Lemaire et J. P. Guetté (Paris).

3. Oxydation douce au bichromate de pyridinium. Modifications exaltant son intérêt synthétique, par S. Czernecki, C. Georgoulis et K. Vijayakumaran (Paris).

4. Nouvelle voie d'accès aux énaminosters cycliques, par P. H. Lambert, M. Vaultier et R. Carrié (Rennes).

5. Synthèse stéréosélective d' α -méthyl β -hydroxy α' -vinylcétones par aldolisation contrôlée, par R. Bloch et L. Gilbert (Orsay).

6. Nouvelle approche énantiomérique et diastéréosélective de sucres par aldolisation stéréocontrôlée, par G. Revial et J. d'Angelo (Paris).
7. Préparation de γ -lactones 4,5-disubstituées, polyoxygénées, par Ch. Alexandre, M. A. Chlyeh et F. Rouessac (Le Mans).
8. Le (-)-(S)-p-toluène sulfinat de menthylé : sa réactivité avec les acétylures de lithium, par Ch. Maignan, A. R. Guessous et F. Rouessac (Le Mans).
9. Synthèse asymétrique de l'acide amino-2 oxo-8 époxy-9,10 (2S,9S) décanoïque, caractéristique de cyclopeptides naturels, par H. Ranirisheno, R. Lazaro, Ph. Viallefont et R. Jacquier (Montpellier).
10. Réactions de quelques énamines avec un cyclopropène électrophile : nouveaux analogues chrysanthémiques, cycloadditions et agrandissements de cycles, par H. Kempf, M. Miesch et M. Franck-Neumann (Strasbourg).
11. Déshydratation et réarrangement spécifique de cyclanols tertiaires induits par $FeCl_3$ anhydre dispersé sur silice en milieu sec, par A. Fadel et J. Salaun (Orsay).
12. Ène-réactions catalysées par les argiles. Synthèse de γ -butyrolactones, par J. F. Roudier et A. Foucaud (Rennes).
13. Préparation et réactivité d'isothiocyanates d'aryle (ou alkyl) thioimidoylé, par G. Morel, E. Marchand, C. Haquin et A. Foucaud (Rennes).
14. Préparation simple des esters α -aminoéthylphosphoniques β -chlorés, par D. Carniato, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang et F. Le Goffic (Thiais-Paris).
15. Freons : substitution $S_{RN}1$ induite sous pression, par C. Wakselman et M. Tordeux (Thiais).
16. Étude stéréochimique et applications de phosphinates chiraux préparés à partir de (+) chloramphénicol, pour la préparation de phosphinates et d'oxydes de phosphine optiquement actifs, par S. Juge et Y. Legras (Paris).
17. Stéréochimie et applications du réarrangement classique de Michaelis-Arbuzov pour la préparation de phosphinates et d'oxydes de phosphines optiquement actifs, par S. Juge, C. Charrier et Y. Legras (Paris).
18. Utilisation d'un phosphonite cyclique pour la synthèse asymétrique d'oxyde de phosphine tertiaire, par S. Juge et Y. Legras (Paris).
19. Synthons chiraux dérivés d'acides aminés. Application à l'obtention d' α -hydroxy esters énantiomériquement purs, par M. Larchevêque et Y. Petit (Paris).
20. Additions d'imines chirales sur les oléfines électrophiles : nouvelle méthode de création de centres quaternaires chiraux, par M. Pfau, G. Revial, A. Guingant et J. d'Angelo (Paris).
21. Synthèse asymétrique à l'aide de nucléofuges chiraux. Méthylation énantiomérique de la glycine, par L. Duhamel, J. Jamal Eddine et J. Y. Valnot (Rouen).
22. Utilisation de vinylogues d'hémiacétals pour la synthèse de composés dicarbonylés 1,5, par M. Fomani, L. Hennequin, J. M. Poirier, C. Vottero et P. Duhamel (Rouen).
23. Élimination carbanionique β' d'esters carboxyliques, par C. Aubert, J. P. Bégue et J. F. Biellmann (Thiais, Strasbourg).

Jeudi 13 septembre 1984 à 14 h 15

1. Transformation microbiologique du lapachol par *Beauveria sulfurescens*, par L. David, J. Ch. Gayet et H. Veschambre (Clermont).
2. Approches d'antibiotiques de type carbapénèmes, par F. Dumas et J. d'Angelo (Paris).
3. Réactions de Diels et Alder utilisant des crotonates comme diénoophiles. Application à la synthèse d'alkaloïdes du groupe de l'indole, par C. Ferroud, G. Révial et J. d'Angelo (Paris).
4. Approches d'anthracyclines par réaction de Diels et Alder sous haute pression, par A. Guingant, G. Colin de Cerdère et J. d'Angelo (Paris).
5. Synthèse stéréosélective de l'acide 1R 3S (CIS). Chrysanthémique par voie microbiologique, par D. Buisson *, R. Azérad *, G. Révial et J. d'Angelo (Orsay *, Paris).
6. Synthèse totale de la (\pm) spectaline et de la (\pm) spectalinine, par E. Brown et M. Paterne (Le Mans).
7. Synthèses totales des (\pm)- α et (\pm)- β conidendrines et de l'éther méthylique du (\pm)- β -conidendral, par R. Dhal, Y. Nabi et E. Brown (Le Mans).

8. New syntheses of 5,6,7,8-tetrahydro-4H-thieno (2,3-d) azepine, par D. Fréhel, A. Badorc, M. Péreillo et J. P. Maffrand, (Sanofi-Toulouse).
9. Synthèse d'isomères de position du PAF acéther, par C. Broquet (Paris).
10. Condensation inhabituelle d'un pyrrole et d'un benzaldéhyde encombré, par A. Lecas, J. Levisalles, Z. Renko et E. Rose (Paris).
11. Amino-cyanation du di-O-isopropylidène-1,2,3,4- α -D-galactohexodialpyranose-1,5. Application à la synthèse de la lincosamine, par S. Czernecki et A. Dieulesaint (Paris).
12. Synthèse de la (\pm) N benzyl deséthyl-20 aspidospermidine, par J. C. Gramain, H. P. Husson * et Y. Troin (Clermont-Ferrand, Gif-sur-Yvette *).
13. Nouvelles synthèses de dérivés pyrétriques au départ de pyrazolénines, par H. Miesch et M. Franck-Neumann (Strasbourg).
14. Thiazolo(5,4b) et (4,5c) pyridines; nouvelle voie d'accès, par A. Couture et P. Grandclaudon (Lille).
15. Acides L- β -fluoroglutamiques thréo et érythro. Synthèse et interaction avec la glutamate décarboxylase d'*Escherichia coli*, par A. Vidal-Cros, M. Gaudry et A. Marquet (Paris).
16. Biosynthèse de la biotine : les thiols sont-ils des intermédiaires lors de la formation des liaisons C-S-C ? par F. Frappier, G. Guillermin, M. Azoulay, S. Coustal et A. Marquet (Paris).
17. Synthèse de guanosines modifiées par des amines aromatiques cancérigènes, par B. Robillard, M. F. Lhomme et J. Lhomme (Lille).
18. Synthèse et études spectroscopiques d'hétérodimères acridine-purine, par J. F. Constant et J. Lhomme (Lille), J. E. Anderson (Londres).
19. Réactivité de substances cancérigènes : rupture de la liaison N-O d'esters d'hydroxylamines, par M. Demeunynck, N. Tohme, M. F. Lhomme et J. Lhomme (Lille).
20. Synthèse de pipéridines polyfonctionnelles via régression d'énamines hétérocycliques, par P. Duhamel, M. Kotera et T. Monteil (Rouen).
21. Réactions des esters α -acétyléniques avec les nucléobases et les acides nucléiques, par M. Olomucki, P. Roques, J. Y. Le Gall et S. Colinart (Paris).
22. Nouvelle voie d'accès aux spirovétivanes, par G. Balme (Villeurbanne).

Vendredi 14 septembre 1984 à 14 h 15

1. Comparaison de l'intervention des résines échangeuses d'ions et des celluloses greffées dans la préparation de dérivés thiocyaniques et isothiocyaniques, par C. Catusse, R. Catusse, R. El Gharbi et A. Gaset * (Sfax, Toulouse *).
2. Réactions en milieu hétérogène solide-liquide faiblement hydraté : synthèse de nouveaux esters α,β -éthyléniques, par Z. Mouloungui, M. Delmas et A. Gaset (Toulouse).
3. Synthèse efficace d'esters des acides pyridine-carboxyliques par CTP solide-liquide sans solvant, par J. Barry, G. Bram et A. Petit (Orsay).
4. Alkylations régiosélectives d'un anion ambident : benzoylation et allylation du β -naphthoate en « milieu sec » par G. Bram, A. Loupy, J. Sansoulet et F. Vaziri-Zand (Orsay).
5. Influence du solvant sur la sélectivité, par M. F. Ruasse et A. Argile (Paris).
6. Influence de fortes concentrations en DMSO sur la variation de l'exaltation de réactivité de nucléophiles dans les mélanges eau-DMSO, par Ch. Minot (Orsay), M. Laloi-Diard et F. Terrier (Paris).
7. Substitution d'amines diénaïliques par des organomagnésiens, par N. V. Bac, Y. Fall et Y. Langlois (Gif-sur-Yvette).
8. Application des organolithiens allyliques, chlorés à la synthèse d'aza-1 bicyclobutanes substitués, par B. Mauzé et L. Miginiac (Poitiers).
9. Catalyse homogène : synthèse de phénylacétylène (métal) tricarbonylé, par D. Villemin (Paris).
10. Réactivité inattendue du diphenyléther chrome tricarbonylé vis-à-vis des carbanions, par J. C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose et E. Rose (Paris).
11. Étude de la lithiation d'arène chrome tricarbonylé, par J. C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose et E. Rose (Paris).
12. Conversion des sulfones en dérivés carbonylés, par J. B. Baudin, M. Julia et C. Rolando (Paris).
13. Application des réactifs allyliques fonctionnalisés en synthèse organique, par P. Knochel et J. F. Normant (Paris).

14. *Coupage de liaisons C-O par $R_2CuLiBF_3$* , par A. Ghribi, A. Alexakis et J. F. Normant (Paris).
15. *Oxydations bio-mimétiques des phénols catalysées par le cuivre : mécanismes et nouveaux procédés synthétiques*, par P. Capdevielle et M. Maumy (Paris).
16. *Décarboxylations oxydantes cupro-catalysées*, par O. Toussaint, P. Capdevielle et M. Maumy (Paris).
17. *Photo-oxydation de silanes allyliques en présence de palladium*, par J. Cossy, J. Muzart et A. Riàhi (Reims).
18. *Alkylation de nitroesters catalysée par des complexes du palladium (O)*, par J. P. Genet et D. Ferroud (Paris).

19. *Synthèse d'alcools et d'éthers diéniques fonctionnels et chiraux*, par R. Grée, M. Laabassi, P. Mosset et R. Carrié (Rennes).
20. *Trimérisation de l'isoprène catalysée par des complexes de Ni^0 et Ni^{II}* , par G. Mignani et D. Morel (Rhône-Poulenc Saint-Fons).
21. *Régiosélectivité de l'addition des éthioliates de composés thiocarbonylés avec les énonés*, par P. Metzner et R. Rakotonirina (Caen).
22. *Électrosynthèse d'acides aryl-2 propioniques à partir de CO_2 et des chlorures $ArCH(CH_3)Cl$, catalysée par des complexes du nickel, synthèse d'anti-inflammatoires*, par J. F. Fauvarque, A. Jutand et M. François (Paris-Nord).

Les conférenciers

D. Arigoni.



Y. Ban



Robert Carrié.

R. Carrié est né le 4 décembre 1928. Il a effectué ses études à l'Université de Rennes et obtenu l'Agrégation de sciences physiques en 1953, a exercé pendant trois années comme Professeur de l'Enseignement du Second Degré et a été nommé Assistant à l'Université de Rennes en 1956. Il a obtenu sa thèse de Doctorat d'État en 1962 (thèse préparée sous la direction du Professeur Le Moal). Il est professeur depuis 1970.

Ses domaines de recherches concernent la chimie des dipôles 1,3 et des ylures envisagée sous les aspects mécanistiques et synthétiques. Actuellement il s'intéresse à l'utilisation des dipôles 1,3 dans le but de mettre au point de nouvelles méthodes de synthèses plus sélectives (étude de problèmes de chimiosélectivité, diastéréosélectivité ou énantiosélectivité).

E. J. Corey.

E.J. Corey est né en 1928. Après un Doctorat au M.I.T. en 1950, il devient Assistant Professeur en 1953 à l'Université d'Illinois, puis Professeur à Harvard en 1959 et Sheldon Emery Professor en 1965. L'intense activité du Professeur Corey s'est traduite par plus de 500 articles traitant de sujets très variés, allant de la mise au point de réactifs simples et sélectifs (diimide, carbamions méthyl sulfynyle, méthylure de



diméthylsulfoxonium, thionocarbonates, cuprates, lactonisations...) à la protection sélective de nombreuses fonctions... jusqu'aux synthèses de molécules complexes : stéroïdes, alcaloïdes, prostaglandines et, plus récemment, une série de synthèses de leucotriènes et analogues.

Le Professeur Corey s'est, en outre, intéressé à la synthèse de molécules complexes à l'aide d'ordinateur.

Pour ne pas énumérer la multitude de distinctions dont il a fait l'objet, citons le Prix Tetrahedron (1984) couronnant sa créativité.



R. U. Lemieux.



François Mathey

François Mathey est né le 4 novembre 1941 à Paris. Il est ancien élève de l'École Polytechnique (1961-1963) et a obtenu son Doctorat d'État en 1971. Sa carrière s'est déroulée à l'Institut National de Recherche Chimique Appliquée (IR-ChA), de 1964 à 1980, puis à la Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE). Il dirige le Laboratoire commun CNRS-SNPE de Thiais (L.P. 0001, chimie du phosphore et des métaux de transition) depuis 1980. Il est l'auteur ou le co-auteur d'environ 170 publications et de 22 brevets. Ses recherches ont porté essentiellement sur la chimie organique du fluor, du phosphore et sur les complexes phosphorés des métaux de transition.



J. P. Pète.

J. P. Pète est né le 22 novembre 1937; il obtient le diplôme d'Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg en 1961. Entré au CNRS, il prépare une thèse de doctorat (1966) sur le mécanisme de réactions d'élimination sous la direction du Professeur J. Levisalles. Après un stage postdoctoral d'une année au Canada (Professeur Paul de Mayo) sur le mécanisme de la cycloaddition photochimique

d'alcènes sur les énones, et un court séjour à l'Université de Nancy, il est nommé en 1969 Professeur à l'Université de Reims; il y dirige actuellement le Laboratoire de photochimie (ERA n° 688).

Le Professeur Pète est auteur ou co-auteur d'environ 70 publications scientifiques. Ses thèmes de recherches concernent la recherche de nouvelles réactions sélectives utiles en synthèse et, plus particulièrement, l'application de la photochimie à la synthèse organique, l'activation de molécules simples par les métaux de transition.



Jacques Salaun.

Jacques Salaun, né en 1938, est Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Caen depuis 1962. Il entre alors au CNRS et prépare, sous la direction du Professeur Jean-Marie Conia, une thèse de Docteur-Ingénieur (1965) puis de Doctorat d'État (1967) sur l'étude conformationnelle et la régression de cycle des α -bromocyclobutanones. Il effectue, en 1968, un stage postdoctoral chez le

Professeur S. Masamune à l'Université d'Edmonton (Canada) où il participe à l'étude du système [10] annulène et deux autres stages

chez le Professeur M. Hanack dans les Universités de Saarbrücken (1974) et de Tübingen (1976) où il étudie les cations vinyliques. Maître de Recherche depuis 1975 dans le Laboratoire des carbocycles (ERA 316) à l'Université de Paris-Sud à Orsay, il est auteur ou co-auteur d'une quarantaine de publications et de deux revues.

Ses thèmes de recherche concernent la préparation et la réactivité de synthons cyclopropaniques et cyclobutaniques : oxaspiropentane, hémiacétal de la cyclopropanone, vinyl-1 cyclopropanols, cyclobutènes, cyclobutanones...; les extensions et régressions de cycle : $C_3 \rightarrow C_4$, $C_3 \rightarrow C_5$ et $C_4 \rightarrow C_3$; les cycloadditions [2 + 2]; la synthèse totale des composés naturels; les réactions thermiques; la chimie des ions carbéniums; les réactions spécifiques induites par les acides de Lewis; les réactions sur silice en milieu sec.



Gilbert Stork.

Gilbert Stork est né à Bruxelles (Belgique) en 1921. Après un Baccalauréat à Paris, il obtient son PhD à l'Université du Wisconsin (1945) chez le professeur Mc Elvain. Nommé Assistant Professeur à l'Université de Harvard (1948), puis Professeur à l'Université de Columbia (1955), il devient « Professeur Eugene Higgins » en 1967.

Le Professeur Stork est auteur de plus de 200 publications.

Les thèmes principaux de sa recherche sont :

- la formation régio et stéréospécifique de liaisons C—C, l'alkylation régiospécifique d'énolates de cétones et d'aldéhydes,
- la synthèse totale de produits naturels : cédrol, progestérone, lycopodine, yohimbine, lupéol (10 centres d'asymétrie), prostaglandines, corticostéroïdes... mettant en jeu des approches fondamentales et des concepts nouveaux.

Parmi ses anciens élèves, plus d'une centaine sont des universitaires répartis dans le Monde.

La notoriété du Professeur Stork a fait l'objet de très nombreux Prix et Distinctions.

- leur réactivité avec les agents nucléophiles (essentiellement la triphényl phosphine, réaction d'amination, synthèse d'imines et d'énamines cycliques) seront exposées. Diverses autres possibilités synthétiques utilisant des réactions d'amination et d'alkylation seront présentées.

E. Corey : *Recent ventures in Synthesis.*

R. U. Lemieux : *La reconnaissance biologique au niveau moléculaire.*

Les caractéristiques structurales d'oligosaccharides qui s'associent d'une manière hautement spécifique avec des protéines réceptrices (lectines et anticorps monoclonaux) ont pu être établies par la synthèse de divers sucres modifiés (monodéoxy en particulier) et des études d'inhibition. Outre ces informations, la détermination par R.M.N.-¹H des conformations privilégiées des oligosaccharides et leur rationalisation par des calculs « HSEA » permettent d'avancer des conclusions définitives quant à la nature physique de ces réactions d'association. Ces phénomènes impliquent généralement l'interaction de surfaces complémentaires, chacune terminée par des groupes polaires qui interagissent en une région située à la périphérie du site récepteur. La zone topographique essentielle est localisée au niveau de surfaces faiblement polaires pouvant inclure, pour l'oligosaccharide, des groupes hydroxyles

Résumés des conférences

D. Arigoni : *Réactions d'insertion d'oxygène et de soufre par des systèmes biologiques : étude stéréochimique.*

Yoshio Bani : *Novel Synthetic Approaches to the Biologically Active Heterocycles*

The insertion of carbon monoxide into vinyl halides bearing the secondary amines with catalytic amount of Pd(OAc)₂ and PPh₃ was realized to give four, five, six and seven membered lactams carrying α -methylene groups in fairly good yields. The reaction was applied with success to the syntheses of pyrrolizidine, indolizidine and 1,4-benzodiazepine derivatives, which include the antibiotics such as anthramycin, SEN-215 and tomaymycin. Electro- and photo-chemical reactions applied to the syntheses of alkaloids and antibiotics will be also discussed.

R. Carrié : *Exemple d'utilisation des azides en synthèse organique. Réactions d'amination et d'alkylation.*

Diverses possibilités synthétiques des azides le plus souvent fonctionnalisés, possibilités utilisant :

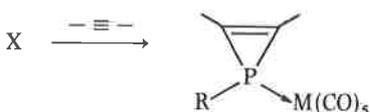
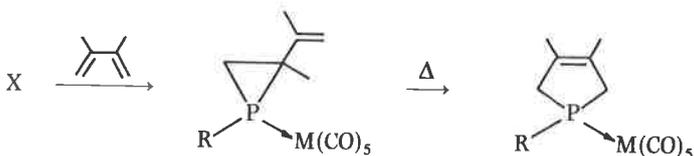
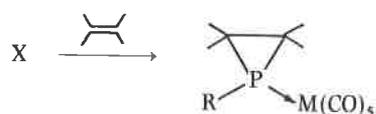
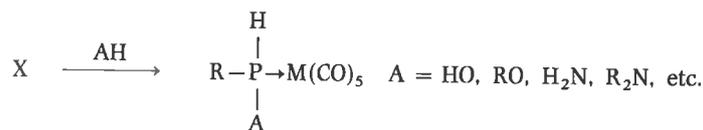
- leur réactivité avec les agents électrophiles (synthèse de diaziridines),
- la transposition des nitrenes correspondants (synthèse de déhydro-aminoacides et dérivés),

impliqués dans des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Le complexe ainsi obtenu, en accord avec Salem, 1964, est le siège d'attractions de Van der Waals multiples entre les surfaces complémentaires, globalement plus favorables que dans le cas où elles sont individuellement en contact d'une phase aqueuse. Nous suggérons, dans ce dernier cas, que l'établissement de liaison hydrogène entre les molécules d'eau entraîne vraisemblablement une plus grande séparation des atomes concernés. Nous proposons que le rôle du groupe polaire hydraté à la périphérie du site de combinaison consiste à protéger une cavité hydrophobe contre des associations non spécifiques, rôle que l'on peut envisager comme un effet de barrière. Sans aucun doute, l'exigence des interactions polaires, tant au niveau de la structure que de la configuration, contribue largement aux spécificités de ces associations. Cette caractéristique apparaît largement répandue dans les phénomènes de reconnaissance moléculaire. Il semble clair maintenant que la Nature utilise les glycolipides et les glycoprotéines pour permettre le fonctionnement dans les fluides biologiques aqueux de surfaces moléculaires faiblement polaires et spécifiquement contrôlées, essentielles à l'orchestration des processus de la Vie.

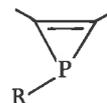
F. Mathey : *Le phosphore monovalent complexé comme analogue des carbènes singulets.*

Les carbènes et les nitrènes sont connus depuis longtemps et sont régulièrement utilisés comme outils synthétiques en chimie organique. Les phosphinidènes R-P sont, au contraire, mal connus et n'ont jamais donné lieu jusqu'à présent à des utilisations crédibles en chimie organophosphorée. Nous décrivons, dans cette conférence, la conception et la synthèse de générateurs de complexes terminaux de phosphinidènes [RP → M(CO)₅] (M = Cr, Mo, W). La chimie de ces espèces s'est avérée très riche. Les principales réactions découvertes peuvent être schématisées comme suit :

avec X = [RP → M(CO)₅]



Vis-à-vis des oléfines et des diènes conjugués, le comportement des phosphinidènes terminaux est très semblable à celui des carbènes singulets (rétention de la stéréochimie des oléfines, additions 1,2 sur les diènes). De nombreuses retombées en chimie organophosphorée sont, d'ores et déjà, acquises y compris la préparation des premiers phosphirènes trivalents connus



J. P. Pète : *Photoréductions et réductions dans l'hexaméthylphosphortriamide.*

La photolyse dans l'hexaméthylphosphortriamide (HMPT) permet de réduire des groupements très difficilement réductibles tels que les esters carboxyliques. Ces réductions impliquent un transfert électronique du HMPT au substrat. Il existe donc une analogie de réactivité entre la photolyse dans le HMPT et les réductions par les métaux dissous.

Le rôle du HMPT dans les photoréductions et dans les réductions par les métaux dissous sera discuté. De plus, sur diverses applications synthétiques, on montrera l'intérêt particulier de la méthode photochimique de réduction.

J. Salaun : *Les cyclopropanols et la synthèse organique.*

Homoénols redonnant facilement, en milieu acide ou basique, les cétones tautomères après rupture de la liaison C₁ → C₂ du cycle, les cyclopropanols sont, en fait, des intermédiaires de synthèse très utiles. Ainsi, lorsqu'ils sont porteurs en α d'un centre déficient en électrons (C^{δ+}, N^{δ+}, ...) ils se réarrangent spontanément en cyclobutanones ou β-lactames.

Les vinyl-1 cyclopropanols, quant à eux, peuvent subir, au choix, soit une extension de cycle C₃ → C₄ par addition d'électrophiles ou simple chauffage, soit après O-silylation une extension de cycle C₃ → C₅. Ce réarrangement thermique vinylcyclopropane - cyclopentène, facilité par la présence du groupe siloxy, conduit alors de façon régiospécifique à un éther d'énol silylique de cyclopentanone.

L'éthoxy-1 cyclopropanol ou hémiacétal de la cyclopropanone et l'hydroxy-1 cyclopropanecarboxaldéhyde, devenus aisément accessibles, sont de véritables synthons qui permettent de préparer divers vinyl-1 cyclopropanols fonctionnalisés, aptes à subir ces réarrangements. Quelques schémas de synthèse totale de produits naturels cyclopentaniques, présentant un intérêt biologique ou autre, prouvent que les cyclopropanols, dont certains sont également des précurseurs biosynthétiques ou des inhibiteurs d'enzymes, constituent un outil très efficace.

G. Stork : *Progrès et problèmes en synthèse organique. Résumé non parvenu.*

Plis cachetés

La S.F.C. a enregistré les plis cachetés suivants :

Le 22 mars 1984, de Rhône-Poulenc Spécialités chimiques, sous le numéro 1980.

Le 26 mars 1984, de Rhône-Poulenc, sous le numéro 1981.

Le 24 avril 1984, de Rhône-Poulenc-Films (MM. Eyraud et Grosjean) sous le numéro 1982.

Le 30 avril 1984, de Rhône-Poulenc Recherches, sous le numéro 1983; et de Rhône-Poulenc Spécialités chimiques, le numéro 1984.

Forum international de la chimie Europe/États-Unis

Chimistes, chefs d'entreprises : nouveaux défis, nouvelles aventures industrielles pour quel avenir ?

19-20 septembre 1984, Paris

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^{er} Forum international de la chimie Europe/États-Unis.

Ce forum, organisé par la Société de Chimie Industrielle et *Informations Chimie*, est placé sous le patronage de la Fédération Française de Chimie.

Il se tiendra, les 19 et 20 septembre 1984, à la Maison de la Chimie à Paris (28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris).

La traduction simultanée (français/anglais et anglais/français) sera assurée les deux jours de la manifestation.

Programme

Mercredi 19 septembre

8 h 30, ouverture et présentation du Forum par M. le Professeur A. Horeau, Membre de l'Institut, Président de la Fédération Française de Chimie, et M. J. Lucas, Directeur général d'*Informations Chimie*.

Débats animés par M. P. Meutey.

Session A, patronnée par l'Institut de l'Entreprise et l'Association des Anciens Élèves de l'E.N.S.C.P.

Président : M. F. Périgot, Président de l'Institut de l'Entreprise, Président-Directeur général d'Unilever France.

Quelles leçons à tirer du passé pour l'avenir de la chimie ? par le Prof. Laferrère, Chaire de géographie économique, Université de Lyon III.
La physico-chimie des interfaces et les technologies nouvelles, par le Prof. J. B. Donnet, Directeur du Centre de recherches physico-chimiques des surfaces solides, Université de Haute-Alsace.

L'avenir du médicament, par M. F. Guinot, Directeur général adjoint de Rhône-Poulenc Santé, Directeur de la Stratégie de la recherche et du développement.

Le futur de l'agrochimie, par M. J. Martel, Directeur des recherches chimiques, Roussel Uclaf.

Le futur de la chimie dans l'électronique, par M. J.-Cl. Dubois, Directeur scientifique, Département de chimie, Thomson CSF.

Le nucléaire et la chimie des nouveaux matériaux, par M. J. Megy,

Directeur de la Division de Chimie appliquée et retraitement des déchets, Commissariat à l'Énergie Atomique.

12 h 30, déjeuner.

Session B, patronnée par l'Institut de l'Entreprise et l'Association des Anciens Élèves de l'E.N.S.C.P.

Président : M. F. Périgot, Président de l'Institut de l'Entreprise, Président-Directeur général d'Unilever France.

14 h 15, *Les difficultés des choix et des décisions dans l'industrie chimique actuelle*, par R. Sautier, Directeur général Chimie, Groupe Elf-Aquitaine, Président-Directeur général de Sanofi.

L'importance de l'énergie électrique pour l'avenir de la chimie, par J. Guilhamon, Directeur général d'Électricité de France.

Les défis de la physique et de la chimie dans l'industrie informatique, par Y. Poupon, Directeur général des Services techniques d'I.B.M. France.

16 h 15, pause.

Session C, patronnée par l'Union des Industries Chimiques.

Président : J.-Cl. Achille, Président de l'Union des Industries Chimiques.

17 h, présentation par M. Jean-Claude Achille, Président de l'Union des Industries Chimiques.

L'Europe industrielle face à la crise, par Michel Albert, ancien Commissaire général au Plan, auteur de « Un pari pour l'Europe ».

18 h 15, cocktail.

Judi 20 septembre

Session D, patronnée par *Informations Chimie* et la Société de Chimie Industrielle et avec le concours de la Section américaine de la Société de Chimie Industrielle.

8 h 30, ouverture par M. le Professeur L. Denivelle, Président de la Société de Chimie Industrielle.

Présentation par J. W. L. Monkman, Président de la Section américaine de la Société de Chimie Industrielle.

The impact of electronics on management and communication, par A. F. Giacco, Chairman, Président et Chief Executive Officer, Hercules Inc.

Maintaining state of the art technology in a slower growth environment, par H. F. Tomfohrde, Executive Vice President, Union Carbide.

Environmental concern and economical realities closing the perception gap, par R. W. Lundeen, Chairman, Dow Chemical Company.

The world's changing chemical industry. Geopolitical, economic and technological influences, par W. G. Simeral, Executive Vice President, Du Pont de Nemours.

12 h 30, déjeuner.

14 h 15, *Developments and changes in the world-wide pharmaceutical industry*, par G. D. Laubach, Président, Pfizer Inc.

Developments in the production of specialty chemicals, par H. Schramek, Administrateur, Ciba Geigy SA.

Rapports entre l'innovation technologique dans le domaine de la chimie et les autres domaines industriels, par M. Schimberni, Président du CEFIC, Président de Montedison.

Le mariage de la chimie avec l'électronique : une aubaine pour les chimistes, par G. Roques, Président de l'Association des Anciens Élèves de l'E.N.S.C.P., Président-Directeur général de Kodak Pathé France.

Changing company shape. Managing the shift from commodities to specialties, par P. G. Harvey, Executive Director, ICI, UK.

Some major changes in the research strategies of the chemical industry, par le Prof. H. Harnisch, Director corporate Research, Hoechst AG.

18 h, clôture.

Renseignements

Renseignements et inscriptions : Société de chimie industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75005 Paris. Tél. : (1) 555.69.46.

Droits d'inscription : 3 320 F (T.V.A. 520 F incluse). Ils

comprennent :

- le libre accès à la salle de la Conférence,
- la remise de la liste nominative des participants,
- un badge,
- les déjeuners et pauses-boissons des 19 et 20 septembre 1984,
- le cocktail du 19 septembre.

Bulletin d'inscription : page 73 du numéro de mai 1984.

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 :

- Hôtel PLM Saint-Jacques : Single 500 F, Double 580 F (petit déjeuner compris),
- Hôtel de l'Académie : Single 350 F, Double 440 F (petit déjeuner compris),
- Hôtel Vaneau : Single 231 F, Double 247 F (petit déjeuner compris).

Bulletin d'hébergement : à demander à la Société de Chimie Industrielle : Tél. : (1) 555.69.46.

Centre de Perfectionnement Technique

(Organisme de formation continue de la Société de Chimie Industrielle)

Stage d'étude : **Télécommunications. Évolution actuelle des systèmes de télécommunication. Comment ils permettent à la bureautique et à la télématique de prendre place dans l'entreprise** (pour ingénieurs, chefs de bureaux d'études et techniciens confirmés), 11 au 13 septembre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Stage d'étude : **Problèmes de l'eau. Traitement des effluents industriels. 1^{er} partie : Caractéristiques des effluents industriels. Aspects réglementaires. Les grandes méthodes de lutte. I. Les procédés physico-chimiques**, 18 au 20 septembre 1984. 2^e partie : **Les procédés biologiques**, 16 au 18 octobre 1984 (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Stage d'étude : **Prévention des pollutions atmosphériques émises par les installations industrielles** (pour ingénieurs, cadres et techniciens supérieurs), 25 au 28 septembre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Stage d'étude : **Réduction des bruits et des vibrations industriels**, avec la collaboration de la Mission Bruit du Secrétariat d'Etat à l'Environnement et à la qualité de la vie et du Groupement des Acousticiens de la Langue Française (pour ingénieurs et techniciens supérieurs), 1^{er} au 5 octobre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Stage d'étude complémentaire : **Formation générale en chimie** (pour auditeurs de niveau correspondant, en moyenne, à la seconde), 8 au 12 octobre 1984, Paris (Hôtel Arcade, 2, rue Cambronne, 75016 Paris).

Stage sur les études d'impact pour l'implantation d'installations industrielles (pour ingénieurs et cadres), avec la collaboration du Secrétariat d'Etat à l'Environnement et à la qualité de la vie (pour ingénieurs et cadres), 9 au 11 octobre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

- Recueil des communications (en anglais) orales et par affiches :

3^e Congrès international

Informatique et génie chimique,

19-21 avril 1983, Paris,

Prix des recueils (deux vol.) : 600 F, t.t.c.

- Recueils des communications :

13^e Conférence internationale des Arts Chimiques

Colloque 1 : Les aciers spéciaux dans le transport et le stockage des produits chimiques et pétroliers,

Colloque 2 : Nouvelles techniques de fractionnement des mélanges. Le développement des procédés en 1983.

Colloque 3 : Problèmes actuels dans les techniques de fermentation,

Prix des recueils (1, 2 et 3) : 200 F t.t.c. chacun.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,
28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris
Tél. : (1) 555.69.46.

+ frais de port (par avion pour les pays non européens).

Stage d'étude : Pollution de l'air à l'intérieur des locaux industriels. Contrôle, prévention, traitement, économie d'énergie dans le chauffage et la climatisation, législation, 23 au 25 octobre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Stage d'étude : Méthodes de conception des automatismes industriels et emploi des automates programmables, avec le concours de l'Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique (pour ingénieurs et cadres), 12 novembre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris) et 13 et 14 novembre 1984, Saint-Ouen (Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique, 3, rue Fernand-Hainaut, 93407 Saint-Ouen).

Stage d'étude : Pollution de l'eau par l'azote et le phosphore. Bilan, conséquences, traitements et coût (pour ingénieurs, cadres et techniciens supérieurs), 14 au 16 novembre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Stage d'étude : la propriété industrielle. Une arme stratégique. Pour la recherche, le développement, la défense et la conquête des marchés; comment n'être ni contrefacteur, ni contrefait, avec le

patronage de l'Institut National de la Propriété Industrielle, la Compagnie Nationale des Conseils en Brevets d'Invention et l'Association Française des Spécialistes en Propriété Industrielle de l'Industrie (pour spécialistes, directeurs et responsables), 20 au 22 novembre 1984, Paris (hôtel Arcade, 2, rue de Cambronne, 75015 Paris).

Stage d'étude : Principes et applications de la lyophilisation, 26 au 29 novembre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Stage d'étude : Applications industrielles des lasers (pour dirigeants des entreprises, cadres et techniciens supérieurs), 4 au 6 décembre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Stage d'étude : La bureautique (pour cadres ou assimilés), 11 au 12 décembre 1984, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Renseignements : Centre de Perfectionnement Technique, 9, avenue Alexandre-Maistrasse, 92500 Rueil-Malmaison. Tél. : (1) 749.79.13.

Fédération Européenne du Génie Chimique

ISCRE 8

Le 8^e Symposium international sur le génie de la réaction chimique, ISCRE 8, aura lieu du 10 au 13 septembre 1984 à Edimbourg (Écosse). C'est la 299^e manifestation de la Fédération Européenne du Génie chimique. Elle est organisée par l'Institution of Chemical Engineers.

Thèmes des sessions : écoulement multiphase, dynamique de stabilité, procédés industriels, polymérisation, génie biochimique, catalyse, désactivation, lits fixes, lits fluidisés, nouveaux procédés et nouvelles techniques, hydrométallurgie, distribution du temps de séjour moyen, combustion fluidisée, formation continue.

Renseignements : Mr D. B. Firth, the Institution of Chemical Engineers, 12 Gayfere Street, London SW1P 3HP, Grande-Bretagne.

Symposium international de génie chimique aux hautes pressions

Organisé par le VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, ce Symposium, qui est la 311^e manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique, se tiendra à Erlangen (R.F.A.), du 8 au 10 octobre 1984. Langues du Symposium : anglais et allemand.

Renseignements : M. K. O. Schaller, VDI-GVC, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1.

5^e Conférence internationale de chimie pour la protection de l'environnement

Appel aux communications : les résumés des communications soumis au Comité scientifique devront parvenir avant le 31 octobre 1984. Thèmes de la Conférence : procédés physico-chimiques et aspects de la chimie et du génie chimique dans le milieu aquatique, avec quelques exposés sur les aspects microbiologiques, la pollution de l'air et les déchets solides.

La Conférence aura lieu à Louvain (Belgique), du 10 au 13 septembre 1985.

Renseignements : K.VIV, Jan van Rijswijcklaan 58, B-2018, Antwerpen, Belgique.

6^e Conférence internationale sur les grandes usines chimiques

Appel aux communications : Les personnes qui désirent soumettre une communication sont priées de faire parvenir leur résumé avant le 30 septembre 1984. Thèmes retenues : utilisation rationnelle de l'énergie; conception de l'unité, analyse et simulation; nouveaux procédés dans les industries de raffinage, chimiques et pétrochimiques; analyse du procédé; les tendances de l'approvisionnement; nouvelles technologies; mise au point de catalyseurs dans les procédés importants. Langue du congrès : anglais.

Cette Conférence se tiendra à Anvers (Belgique), du 9 au 11 octobre 1985.

Renseignements : K.VIV, Jan van Rijswijcklaan 58, B-2018, Antwerpen, en Belgique.

Sommaire de la revue *Analisis*

Vol. 12, n° 4, avril 1984

Spectroscopie photoacoustique et photothermique de la matière condensée, par D. Fournier.

Cette mise au point décrit les principes et les applications analytiques les plus remarquables de la spectroscopie photoacoustique et photothermique.

L'optimisation multiparamètres assistée par l'ordinateur en chromatographie en phase liquide, par J.-P. Bounine, G. Guiochon. La méthode C.A.M.P.O. permet de réaliser toutes les combinaisons d'optimisation simultanée de quatre critères d'appréciation de la qualité chromatographique, en utilisant jusqu'à six des variables les plus couramment employées en CPL.

Kinetic reaction-rate determination of Cu(II) based in its catalytic action on the aerial oxidation of ascorbic acid by use of a simple monitored thermometric technique, par F. Grases, R. Forteza, J.-G. March. Cet article décrit une méthode cinétique pour le dosage de traces de Cu(II) (0,1-2 ppm) basée sur l'oxydation de l'acide ascorbique par l'oxygène atmosphérique.

Étude comparée du dosage des bromures dans les végétaux par chromatographie en phase gazeuse et par ionométrie, par P. Nangniot, R. Agneessens, L. Zénon-Roland, M. Berlemont-Frennet. La reproductibilité des deux méthodes, estimée sur la base du calcul de l'écart type, est de 2,3 % pour l'ionométrie et de 5,3 % pour la CPG.

Études spectroscopiques de charbons. Analyses qualitatives infrarouge et Raman, par M. Guiliano, G. Mille, J. Kister, H. J.-M. Dou.

Le but recherché est d'obtenir, le plus rapidement possible, des informations sur le taux d'aromaticité, la présence de plus ou moins d'hydrogènes non aromatiques, la présence de groupes fonctionnels variés.

Préparations automatisées sur colonnes analytiques en chromatographie en phase liquide. Application aux substances naturelles: anéthole, vanilline, stéroïdes, par M. C. Iatrides, J. Artaud, M. Derbesy. Trois exemples d'applications ont été retenus pour vérifier la fiabilité de la technique.

Utilisation de la spectrométrie d'émission avec un plasma induit par haute fréquence pour l'analyse du thorium, de l'yttrium et de l'uranium dans l'acide phosphorique contenant des teneurs élevées en fer, chrome et zirconium, par J. L. Imbert, J. M. Mermet.

Les auteurs décrivent la démarche adoptée pour essayer de résoudre et de comprendre les interférences spectrales et les problèmes de nébulisation rencontrés.

Étude comparative des dosages de silice et d'alumine dans les silicates par spectrométries d'émission en milieu argon, de fluorescence X et d'absorption atomique, par L. A. Voïnovitch, J. P. Degre, J. Louvrier, N. Musikas.

Pour les dosages de ces deux éléments majeurs des silicates, l'ICP et la SFX permettent d'obtenir des résultats très voisins des valeurs de référence.

Dosage du fer dans le ferrocène et quelques dérivés par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme, par P. Brossier, C. Moïse. Note de laboratoire.

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.

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

Compagnie Française Goodyear Division Chimie

recherche pour son
Centre Technique Européen
un

ingénieur chimiste
Chef du Laboratoire d'Analyses

- Vous aimez résoudre les problèmes techniques complexes au sein d'une équipe pluridisciplinaire.
- Vous utilisez les méthodes traditionnelles d'analyse ou les techniques instrumentales récentes les plus appropriées au résultat recherché.
- Vous avez exercé durant plusieurs années la responsabilité d'un laboratoire dans l'industrie chimique.
- Vous pratiquez quotidiennement l'anglais et l'informatique dans votre travail.

Adresser lettre manuscrite et C.V. à M. le Directeur du Centre Technique, Compagnie Française Goodyear - B.P. 31 - 91941 LES ULIS Cedex.

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** : collection Tetrahedron Letters, 1971 à 1977. Prix à débattre. Tél. : (7) 830.26.40.

● **Offre d'emploi** : le Professeur A. Ghorbel, Doyen de la Faculté des Sciences de Tunis

envisage de recruter sur la Coopération franco-tunisienne, à partir de la rentrée 84, un ingénieur en instrumentation ayant eu, de préférence, une expérience dans le domaine de la réparation du matériel scientifique. Le candidat qui aura un salaire équivalent à 1,8 fois la partie de sa paye en France soumise à retenu pour pension, verra la moitié de ce salaire payé en France. Les dossiers sont à envoyer au nom du Doyen de la Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis.

Table des annonceurs

J.C.R.	Couv. II	S.C.F.	12-58-75-98
S.P.I.	4	GILSON	54
VARIAN.	6-Couv. IV	TECATOR.	63
ECDIN	9	C.N.R.S.	82

Les modules Varian pour la CPL

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

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

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

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

La chromatographie intelligente de Varian



LC/841001/AC


varian **varian**

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

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

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