

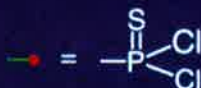
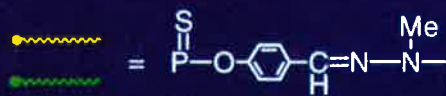
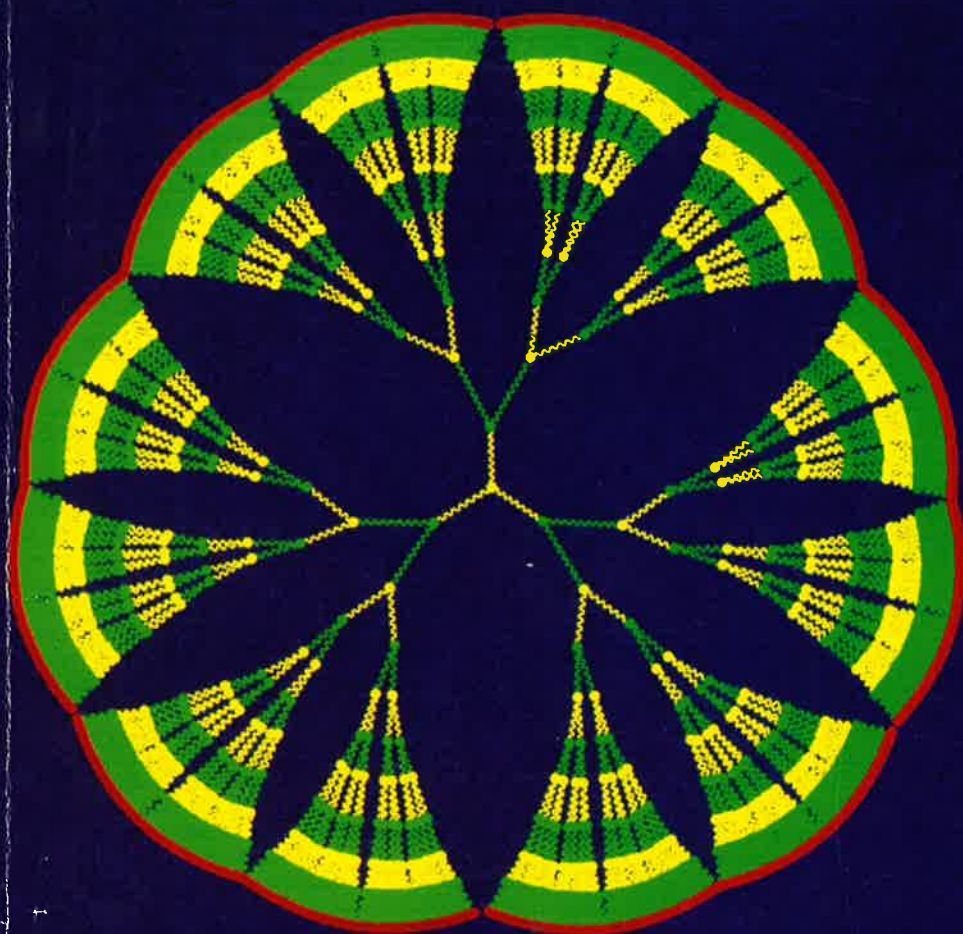
l'actualité chimique

Juin-Juillet
1996

N°4

ISSN 0151 9093

enseignement - industrie - recherche



**Dendrimer
Génération 10**

- Les métallocènes
- Les dendrimères
- Recherche et stratégie d'entreprise
- Épreuves sélectionnées des Olympiades (V)

DUNOD



S O M M A I R E

É D I T O R I A L	■ La Société Française de Chimie : une société en mouvement, par G. Montel	3
R E C H E R C H E	■ Les métallocènes, un triomphe de la chimie moderne et peut-être une révolution pour l'industrie, par R. Spitz, T. Saudemont	5
	■ Arbres moléculaires (dendrimères) phosphorés : une future forêt d'applications, par J.-P. Majoral, A.-M. Caminade	13
	■ L'activité scientifique et la langue française, par P. Deslongchamps	19
	■ Une rencontre de chimistes au plus haut niveau, par G. Ourisson, G. Solladié	24
I N D U S T R I E	■ Recherche et stratégie d'entreprise dans l'industrie chimique : 11e Carrefour des entreprises de l'industrie chimique, Paris, 15 février 1996, Compte rendu établi par G. Montel	27
	■ Réflexions à propos du 4e Forum mondial de l'industrie chimique, Paris, 25-26 avril 1996, par G. Mattioda	31
E N S E I G N E M E N T	■ Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 5 : Additifs alimentaires	33
	■ Autoformation à l'analyse organique par spectrométrie d'absorption infrarouge, par D. Cabrol-Bass, J.-P. Rabine, D. Ricard, M. Rouillard, C. Genty, B. Arnaud, A. Prigent	43
F I C H E C A T A L Y S E N ° 3 8	■ Oxydation du butane en anhydride maléique	51
H Y G I È N E - S É C U R I T É	■ La toxicochimie inorganique, par P. Baudot, M. Boisset, H. Pézerat, A. Picot	53
	■ Chronique chimiophile : La chimie par référendum et la mort des forêts, par G. O.	62
L I V R E S	■	64
H I S T O I R E D E L A C H I M I E	■ Il y a cent ans	65
E N B R E F	■	67
N O U V E A U T É S	■	71
S F C I N F O	■ Activités de la SFC	
	■ Nouvelles d'ailleurs	

I - VIII



Arbre moléculaire : représentation d'un dendrimère de dixième génération (cf. l'article de J.-P. Majoral et A.-M. Caminade, p. 13).

Index des annonceurs

Gauthier-Villars	II ^e couv.
Masson	III ^e couv.
Pollutec	IV ^e couv.
CNRS formation	p. 23
	p. 42

Rédaction

Rédacteur en chef
Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint
Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination,
réalisation, mise en page
Evelyne Girard

Comité de rédaction

G. Bram (GHDSO, Orsay)
J. Buendia (Roussel Uclaf)
P. Caro (Cité des Sciences)
M. Carréga (div. Matér. polym.)
A. Chauvel (IFP)
J.-C. Depezay (com. inter. Ens.)
J.-B. Donnet (SIM et ancien
président de la SFC)
D. Duprez (div. Catalyse)
N. El Murr (div. Chim. Anal.)
J.-P. Foulon (UDP)
J.-P. Guetté (CNAM)
B. Jacquet (SFC)
C. Jeanmart (SFC)
J.-M. Lefour (Polytechnique)
J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem)
P. Millié (div. Chimie physique)
Th. Ortega (clubs de jeunes)
R. Ouliac (Rhône-Poulenc)
G. Ourisson (ULP, Strasbourg)
A. Picot (Prévention des risques
chimiques, Gif-sur-Yvette)
M. Quarton (div. Chim. solide)
E. Samuel (div. Chim. coord.)
J.-N. Verpeaux (div. Chimie
organique)

Publication analysée ou indexée par
Chemical abstracts
la base de données PASCAL.

Édition

DUNOD Gauthier-Villars
SPES - Service des Périodiques
5, rue Laromiguière
75005 Paris
Tél. : 40 46 62 23
Fax : 40 46 62 21

Coordination éditoriale
et fabrication
J.-F. Timmel

Maquette
Andréas Streiff

Imprimerie
AGP - 28240 La Loupe

ISSN 0151 9093
Commission paritaire en cours

Publicité
Groupe Media Communication
23bis bd de la Varenne
94100 St Maur-des-Fossés
Tél. : (33-1) 41.81.01.12
Fax : (33-1) 41.81.01.50

Abonnements
SPES
BP 22
41354 Vineuil Cedex
Tél. : (33-1) 54 50 46 12
Fax : (33-1) 54 50 46 11

Prix de vente au numéro : 200 FF

La revue *Actualité Chimique* est une publication de Gauthier-Villars, société anonyme, constituée pour 99 ans au capital de 3 089 600 F. Siège social, 17 rue Rémy-Dumoncel, 75014 Paris. P.D.G. : J. Lissarrague. Actionnaire : Bordas S.A. (99,8 % des parts). Direction de la publication : J. Lissarrague.



L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de
Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,
Tél. : (33-1) 40 46 71 60
Fax : (33-1) 40 46 71 61

éditée par Dunod.

Tarifs

L'Actualité Chimique
(7 numéros par an)
1996

Particuliers/Institutions

France	1050 FF
Export	1260 FF

Etudiants*

France	420 FF
Export	630 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

Membres de la SFC

Tarif préférentiel
pour tous renseignements
contacter la SFC

© DUNOD, 1996

Tous droits réservés
Dépôt légal : août 1996

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droit, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Le monde évolue rapidement. La Société Française de Chimie fait de même. En cette période de fin d'année universitaire, il paraît opportun de dresser un tableau des changements qui interviennent, depuis quelques années, sous l'autorité du Président Marc Julia, au sein de notre Société.

Si la SFC préserve soigneusement sa mission essentielle de société savante, publiant des revues scientifiques d'un haut niveau dont la qualité s'est singulièrement affirmée au cours de ces dernières années, favorisant les rencontres scientifiques dans le cadre de ses divisions, de ses groupes spécialisés, de ses sections régionales et de son congrès, attirant les étudiants vers la chimie par le développement de ses clubs de jeunes, elle a créé en son sein, depuis deux ans, des structures et des activités nouvelles destinées à en faire une communauté plus vivante, plus ouverte sur son environnement, plus apte à rendre différents services à ses membres et à défendre les intérêts des chimistes français au sein de la communauté chimique européenne qui se constitue, parfois difficilement, mais de façon inexorable.

C'est ainsi qu'elle est en mesure aujourd'hui d'assurer, en permanence, des actions communes à l'ensemble des divisions et des sections régionales, et une communication entre ces structures internes qui faisait, reconnaissons-le, un peu défaut.

A cette fin, elle a substitué à la division Enseignement de la chimie, dont les activités étaient insuffisamment connues des membres de la Société, une commission interdivisions Enseignement, où toutes les divisions de la Société sont représentées, et où siègent également des personnalités qui ont fait la preuve, par différentes voies, de leurs compétences et de leur expérience dans ce domaine. Par cette commission,

La Société Française de Chimie : une société en mouvement

l'ensemble de la Société est à même de s'exprimer sur les différents problèmes posés par l'enseignement de la chimie, de faire des propositions, de mieux connaître les Jirec (Journée de l'innovation et de la recherche en enseignement de la chimie), et de suggérer la mise en place de moyens susceptibles de contribuer à l'amélioration de cet enseignement : il en est notamment ainsi de la création d'un serveur Internet SFC accessible à tous les enseignants du supérieur, à ceux de l'enseignement secondaire, et aux entreprises industrielles.

Dans le même esprit, le comité de rédaction de *L'Actualité Chimique* compte un représentant de chaque division, aux côtés de personnalités issues des grands organismes de recherche et de différents secteurs de l'industrie chimique ou de l'enseignement.

De la sorte, la vocation de lieu d'échanges d'information et d'idées, qui est celle de cette publication, peut se concrétiser : les représentants des divisions ont la mission de faire connaître à l'ensemble de la communauté, par des articles de spécialistes ou des mises au point, les avancées scientifiques importantes dans chacun de leurs domaines ; les représentants de l'industrie, parfois en liaison avec ceux des divisions, s'attachent à

porter à la connaissance de nos lecteurs l'évolution des productions et des procédés industriels sous tous leurs aspects ; les représentants des enseignants et des musées sont à même d'informer la communauté de l'évolution de l'enseignement et de la présentation de la chimie aux différents niveaux, des problèmes qu'elle soulève et des moyens qui seraient nécessaires.

Mais les services que la Société entend rendre à ses membres va au-delà de ces initiatives : ainsi, un service de l'emploi, destiné à faciliter l'insertion des jeunes diplômés dans l'industrie à la faveur des bonnes relations que la Société s'attache à développer avec les milieux professionnels, s'est-il mis en place. Dans un autre ordre de préoccupation, la SFC s'attache à obtenir divers avantages à ses membres, soit au plan national (dans les secteurs commerciaux et financiers notamment), soit au plan international à la faveur des relations de plus en plus étroites que la SFC établit avec les sociétés chimiques sœurs, en particulier en Europe.

Enfin, et ce n'est pas l'un des moindres aspects de l'activité actuelle de la SFC, elle s'efforce de remplir au mieux sa fonction de représentant des chimistes français dans le cadre des négociations difficiles et laborieuses qui interviennent avec les autres sociétés chimiques voisines et les organismes européens : ceux-ci se structurent en effet progressivement pour constituer les porte-parole des chimistes au niveau des instances européennes, et au niveau mondial.

Comme on le voit, notre Société s'est pleinement engagée, avec les moyens dont elle dispose, dans de multiples opérations visant à l'épanouissement de toutes les composantes de la chimie française, et à leur représentation dans les difficiles négociations internationales en cours. Son efficacité, on le comprend aisément, serait considérablement accrue si tous les chimistes français se retrouvaient en son sein, lui donnant ainsi un supplément de moyens et d'autorité qui devient de plus en plus indispensable.

Gérard Montel

Rédacteur en chef

Les métallocènes, un triomphe de la chimie moderne et peut-être une révolution pour l'industrie

Roger Spitz* directeur de recherche, Thierry Saudemont* ingénieur, doctorant

Metalloenes : are they the triumph of modern chemistry leading to an industrial revolution ?

Continuous advances in chemistry can find their utility in the ever increasing quality specifications required in every field of application. For major industrial polymers, the catalytically produced polyolefins, progresses were hampered by the complexity of heterogeneous catalytical processes. Novel coordination chemistry has triggered the generation of a new family of catalysts, namely titanium and zirconium metallocenes, which, when efficiently activated, are able to produce more well-defined and more controlled polymers, in agreement with industrial specifications. The production of novel polyethylenes has started on a small industrial scale. Two stereochemical parents of polypropylene (isotactic and syndiotactic polypropylene) and entirely new polymers such as polycycloolefins and syndiotactic polystyrene are likely to be developed. Large scale progresses are dependent on the suitability of the catalysts to modern processes and on the fine tuning of certain molecular characteristics of the resulting products.

Métallocène, polyéthylène, polypropylène, catalyse de coordination, polymérisation stéréospécifique.

Metallocene, polyethylene, polypropylene, coordination catalysis, stereospecific polymerization.

Les polymères occupent de plus en plus de place dans la vie quotidienne. Outre d'excellents rapports prix-légèreté-performance-présentation, qui leur permettent de concurrencer les matériaux traditionnels, l'une des raisons de leur succès a été la capacité de développement de produits de mieux en mieux ciblés pour leurs applications.

Les polymères du quotidien : l'exigence de qualité dans la performance économique

Il a fallu mieux connaître les relations entre structure et propriétés et perfec-

tionner des chimies de synthèse permettant de contrôler dans tous ses détails l'organisation moléculaire des chaînes pour répondre aux exigences actuelles de qualité dans une compétition à la fois technique et économique. Dans de nombreuses applications, cela permet de faire disparaître la connotation péjorative du terme matière plastique. Bien au contraire, les polymères participent aux hautes technologies et, sans eux, on ne pourrait pas faire voler les avions modernes ou la navette spatiale.

La synthèse d'un polymère représente, en terme de chimie, des exigences de sélectivité exceptionnelles s'appliquant souvent à des productions de gros tonnages. L'obtention d'une chaîne de 1 000 unités suppose que le rapport entre la vitesse de croissance de chaîne et la somme de toutes les vitesses des réactions arrêtant cette croissance soit de 1 000. Le plus souvent aucune purification ultérieure ne peut intervenir. Pour qu'un polymère thermoplastique¹ cristallise bien, il faut encore que l'arrangement

des unités soit parfaitement régulier sur des séquences très longues, plusieurs dizaines d'unités au moins, sans qu'aucun type de défaut² n'apparaisse. Ces exigences de contrôle stéréochimique sont supérieures à celles de la chimie de synthèse asymétrique et se rapprochent de la précision de la synthèse des macromolécules biologiques.

Les espèces qui amorcent la réaction produisent souvent un grand nombre de chaînes par unité engagée, qu'il s'agisse de générateurs de radicaux libres ou de catalyseurs. Dans ce dernier cas, tout le réglage de l'activité et de la sélectivité de la réaction a lieu au voisinage d'un site actif qui doit incorporer tout le message qui permet la perfection relative de la structure de la chaîne produite.

Malgré la sélectivité des réactions mises en jeu, les macromolécules sont définies par des processus aléatoires et il n'existe aucun moyen direct de synthèse permettant de faire par additions successives une chaîne de longueur parfaitement définie [1]. Ces distributions

* CPE Lyon, Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation (CNRS), bât. 308, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 72.43.17.66. Fax : 72.43.17.68.

La thèse effectuée par T. Saudemont a été financée par Elf Atochem.

peuvent être plus ou moins régulières et plus ou moins étalées. Les chaînes peuvent aussi différer par des caractéristiques plus fines : mode d'enchaînements, stéréochimie des enchaînements, nature des extrémités. Une des techniques les plus importantes de modulation des propriétés des polymères utilise la copolymérisation. Par copolymérisation de deux monomères, on peut obtenir des structures régulières (alternées, à blocs) ou au contraire statistiques. Dans ce dernier cas, les chaînes peuvent avoir les mêmes compositions moyennes ou au contraire être différentes. Les polymères synthétiques sont donc des mélanges de chaînes différentes et sont caractérisés par des moyennes³.

Les polyoléfines : les plus grands polymères du présent et du futur

Parmi les plastiques du quotidien, les polyoléfines (figures 1 et 2) représentent les plus grands volumes, que ce soit sous la forme de film d'emballage, de sac, d'ustensiles, de tuyau, d'isolant électrique, de matériaux solides⁴. Ces polymères sont issus en ligne directe de la chimie du pétrole, à partir de maillons initiaux, les alcènes : éthylène, propylène..., produits directement en grande quantité sur les sites pétrochimiques [2]. Les caractéristiques qui rendent leur usage courant associent aussi bien leur faible prix, leur inertie chimique, leurs propriétés mécaniques⁵ et leur absence de toxicité potentielle comme la facilité relative de leur mise en forme. Ces polymères ne sont pas facilement dégradables ou recyclables mais leur combustion ne produit que de l'eau et du gaz carbonique.

Au contraire d'autres monomères plus complexes, les alcènes sont des molécules très peu réactives et qui n'ont aucune tendance spontanée à polymériser. Il a d'abord fallu utiliser des conditions d'activation « aux limites » en polymérisant industriellement l'éthylène à plus de 2 500 bars vers 250 °C⁶. Le processus met en œuvre des radicaux libres très réactifs qui provoquent de nombreuses réactions secondaires. On obtient un polymère très ramifié au lieu de la chaîne régulière attendue. Avec les autres alcènes, les réactions secondaires

l'emportent et on n'obtient au mieux que des huiles.

Au début des années 50 ont été découverts plusieurs modes d'activation des alcènes par catalyse. La catalyse Ziegler seule s'est avérée capable de polymériser tous les alcènes dans des conditions douces (figure 3) et surtout de faire des polymérisations bien contrôlées. La polymérisation catalytique a connu rapidement un énorme développement industriel qui se traduit de nos jours par des productions proches de 20 millions de tonnes aussi bien pour le polypropylène isotactique que pour le polyéthylène.

Cette découverte très en avance sur les connaissances du temps a été l'une des plus importantes de la chimie du siècle. Elle a valu le prix Nobel en 1963 à Karl Ziegler, qui a découvert le catalyseur, et à Giulio Natta, qui a eu l'idée de la polymérisation stéréospécifique du propylène. Pourtant, cette catalyse présente deux caractéristiques peu satisfaisantes pour le scientifique et parfois pour l'industrie : on utilise des catalyseurs bien maîtrisés mais compliqués et mal caractérisés. Ils contiennent plusieurs espèces réactives différentes ce qui produit des polymères qui sont des

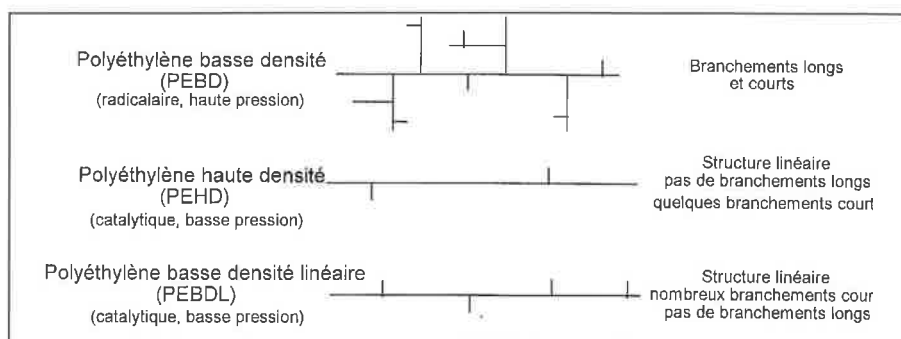


Figure 1 - Les différents polyéthylènes. Les ramifications courtes gênent la cristallisation. La baisse de la fraction cristalline du polymère entraîne une baisse de sa densité car la phase amorphe est moins compacte que le cristal. Les densités respectives sont pour les polyéthylènes basse densité de 0,92 g/cm³ et d'environ 0,96 g/cm³ pour les polyéthylènes haute densité.

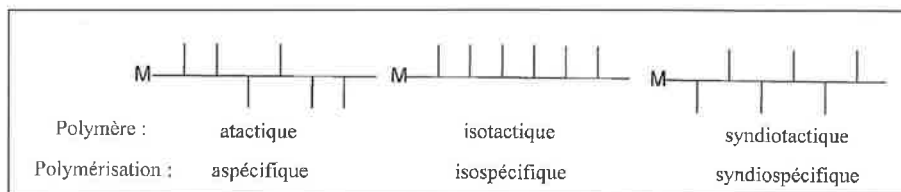


Figure 2 - Les différents polypropylènes produits par catalyse classique. A ce jour, seul le polypropylène isotactique est produit industriellement.

Catalyseur	Cocatalyseur
Chlorure de Titane III ou IV	Trialkylaluminium ou chlorure de dialkylaluminium
Mise en oeuvre le cocatalyseur est ajouté dans le milieu de polymérisation, l'activation n'est pas une étape séparée de la polymérisation.	Conditions de polymérisation • en général température 60 à 100 °C (en solution : 150-200 °C) • pression : de quelques bars à 30 bars (propylène liquide).
Procédés :	Il existe des procédés de polymérisation en suspension, en solution, en phase gaz, dans le monomère liquide (propylène), haute pression (1000 bars, éthylène).
Il existe un bon agent de transfert, l'hydrogène, capable de couper la liaison active métal-carbone en donnant un polymère saturé.	
$M-CH_2-CH_{\dots} + H_2 \rightarrow MH + CH_3CH_{\dots}$	
Catalyseurs actuels en polymérisation du propylène: 4^{ème} génération	
Catalyseurs supportés sur chlorure de magnésium contenant un modificateur de sélectivité lié : dialkylphthalate (base de Lewis interne) et une base de Lewis externe, un alkoxy silane contenant au moins 2 groupes alkoxy et 1 cycle.	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Base de Lewis interne</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Base de Lewis externe : cyclohexylméthyl diméthoxy silane</p> </div> </div>

Figure 3 - Aperçu général des catalyseurs Ziegler-Natta et présentation succincte des catalyseurs actuels.

mélanges complexes de molécules légèrement et parfois largement différentes. On atteint ainsi certaines performances qui ne seraient pas obtenues avec un produit pur, mais les performances du produit pur sont inaccessibles.

D'une catalyse très performante à grande échelle à une révolution

La recherche fondamentale avait identifié, sans les prouver totalement, différents aspects du mécanisme de la catalyse Ziegler [3] : les étapes élémentaires conduisant à la formation de la chaîne avaient été établies théoriquement par Cossee vers 1960 (figure 4), le contrôle de la stéréospécificité avait été expliqué par des expériences très astucieuses, mais indirectes, exploitant le fait que les polymères portent dans leur séquence d'enchaînements l'empreinte figée de la séquence de réaction dont ils sont issus. Cette empreinte peut être déchiffrée de façon assez fine par résonance magnétique nucléaire du ¹³C. Dans les 40 dernières années, la recherche industrielle a poussé les systèmes conventionnels de catalyse Ziegler-Natta vers une perfection relative (figure 5).

La catalyse par métallocènes

Une découverte tout à fait inattendue a relancé l'innovation scientifique et industrielle du domaine. Alors que la catalyse homogène avait fourni jusqu'alors des modèles de faible réactivité pour les études universitaires, Walter Kaminsky, chercheur universitaire à Hambourg dans un laboratoire de chimie industrielle, a découvert que les métallocènes⁷ (figure 6) de la colonne du titane, essentiellement les métallocènes du zirconium, activés convenablement, étaient des catalyseurs homogènes extraordinairement actifs pour la polymérisation des α-oléfines. La principale nouveauté apportée par ces nouveaux systèmes est que les espèces actives, ou du moins leurs précurseurs, sont isolables et caractérisables. *Il n'y a en principe qu'un seul type de site actif pour un catalyseur donné. Il suffit donc d'adapter et de contrôler la structure de ce complexe pour produire des poly-*

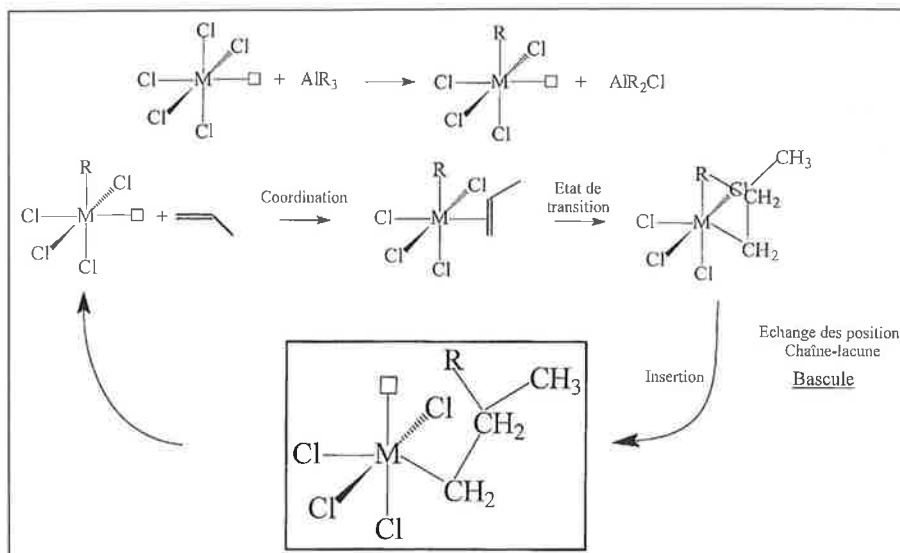


Figure 4 - Mécanisme de Cossee de polymérisation : un monomère est coordonné puis inséré sur un site actif octaédrique comportant une lacune de coordination et une liaison métal carbone.

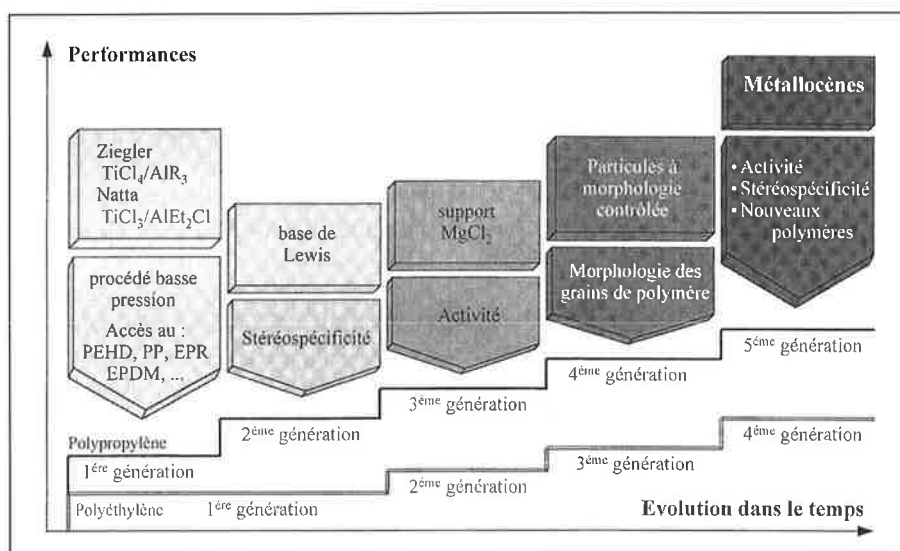


Figure 5 - Évolution des catalyseurs industriels en polymérisation du propylène et de l'éthylène. Source Hoechst AG.

• 1950 Premier métallocène : le ferrocène		
• Etudes académiques en polymérisation		
-1955-56	Premier catalyseur métallocène de polymérisation (Natta, Breslow)	
-1975-76	Premier système catalytique métallocène/MAO (Breslow, Sinn, Kaminsky)	
• Recherche métallocène en polymérisation		
-1983	Premier catalyseur industrialisable basé sur des métallocènes substitués/MAO	
-1983	Premier métallocène à contrôle de tacticité, polypropylène isotactique (1)	
-1983	Utilisation d'un mélange de métallocènes pour le contrôle de la DMM	
-1984	Métallocène permettant l'obtention de polypropylène syndiotactique (2)	
-1986	Catalyseurs métallocènes supportés	
-1987	Catalyseurs métallocènes basés sur des anions non coordonnés	
-1989	Mono-cyclopentadiényl métallocène (3)	

Figure 6 - Métallocènes : généralités et évolution des catalyseurs de polymérisation. DMM : distribution des masses moléculaires.

mères parfaitement définis. Ces catalyseurs sont plus faciles à étudier que les catalyseurs hétérogènes qui sont des mélanges complexes et la variété des structures possibles permet de faire des produits inaccessibles par la catalyse industrielle actuelle.

Pourquoi cela fonctionne : l'activation des catalyseurs métallocènes par le méthylaluminoxane (MAO)

Le titanocène (dicyclopentadiényldichlorotitane) a été mis en œuvre comme catalyseur Ziegler depuis les années 50. La réaction obtenue avec des activateurs classiques comme le chlorure de diéthylaluminium est si lente qu'elle permet de mettre en évidence, au bénéfice des seules études théoriques, les étapes d'insertion de l'éthylène. Ce système ne polymérise que l'éthylène. Par condensation⁸ du triméthylaluminium et de l'eau, on obtient des produits oligomères contenant 10 à 20 aluminiums par molécule et que l'on appelle du nom général de méthylaluminoxanes ou méthylaluminoxanes. Ces composés gardent une proportion importante de liaisons métal-carbone ce qui les rend aptes à jouer certains des rôles du cocatalyseur de la catalyse Ziegler, en particulier le rôle d'alkylation [4]. Sinn et Kaminsky se sont rendus compte que ces composés gardent une proportion importante de liaisons métal-carbone ce qui les rend aptes à jouer certains des rôles du cocatalyseur de la catalyse Ziegler, en particulier le rôle d'alkylation [4]. Sinn et Kaminsky se sont rendus compte que ces composés sont des activateurs du titanocène et, comparés aux cocatalyseurs traditionnels, augmentent la vitesse de polymérisation de l'éthylène de plusieurs ordres de grandeur. En passant au zirconocène, on gagne de nouveaux ordres de grandeur et on obtient surtout une performance comparativement élevée en polymérisation du propylène en adaptant la structure du complexe. En éthylène, comme en propylène, les réactions à température moyenne (de l'ambiante à 70 °C) sont susceptibles de produire près de 1 000 tonnes de polymère par kg de zirconium en une heure avec une pression de quelques bars à quelques dizaines de bars de monomère.

Des explications théoriques de cette activation préexistaient [5]. En présence d'un activateur capable d'alkyler, le zirconocène échange d'abord un chlore (Cl) contre un alkyl de l'activateur, puis perd un ligand Cl ou alkyl pour former une espèce chargée, un cation Zr^+ , la charge moins étant portée par l'activateur qui forme un anion. L'espèce cationique,

acide de Lewis, est insaturée en coordination et peut donc coordiner un monomère par sa double liaison riche en électron, ce qui permet d'entrer dans la première étape du mécanisme de polymérisation (figure 7). L'intermédiaire formé est très instable d'où une très grande vitesse de réaction⁹. En théorie, tous les activateurs capables de former l'intermédiaire cationique pourraient être performants. Ce n'est pourtant pas le cas car, si l'activateur porte des ligands capables de recomplexer le cation, ceux-ci entrent en compétition avec le monomère et bloquent le site. Cela se produit avec les cocatalyseurs classiques, trialkyl-aluminiums, chlorure de dialkylaluminium ce qui explique les médiocres performances observées. La démonstration a été faite en utilisant des activateurs de la famille du bore susceptibles de former des anions non coordinants : les perfluorophénylboranes qui conduisent aux mêmes performances que le MAO. En ce qui concerne ce dernier composé, les raisons de ses performances restent mal expliquées. On sait qu'il faut des concentrations très élevées, souvent plus de 1 000 atomes d'aluminium par atome de zirconium. Le MAO est un mélange pas très bien défini d'espèces linéaires ou cycliques. On peut imaginer que seules certaines structures en cage, en faible proportion, sont activantes.

De la réactivité à la sélectivité : une démonstration de virtuosité

La stéréochimie des catalyseurs métallocènes

La situation des connaissances en chimie organométallique au début des années 80 n'était plus celle des années 50. Le développement de la chimie de coordination fournissait les outils de synthèse contrôlée des catalyseurs de la nouvelle famille. Les théoriciens de l'école de Natta avaient établi les conditions de symétrie¹⁰ du site actif qui permettent la production de polypropylène isotactique : il faut un site actif orienté par les ligands pour guider la coordination du monomère et permettre son insertion avec un placement défini du méthyle latéral. Comme on pouvait l'attendre de la présence de ligands identiques tournant librement, le catalyseur de Kaminsky polymérise le propylène en un polymère totalement irrégulier. En combinant les principes et les outils disponibles, Brintzinger et Ewen ont créé des catalyseurs contrôlant la polymérisation stéréospécifique du propylène pour faire du polypropylène isotactique (1984) et du polypropylène syndiotactique (1985).

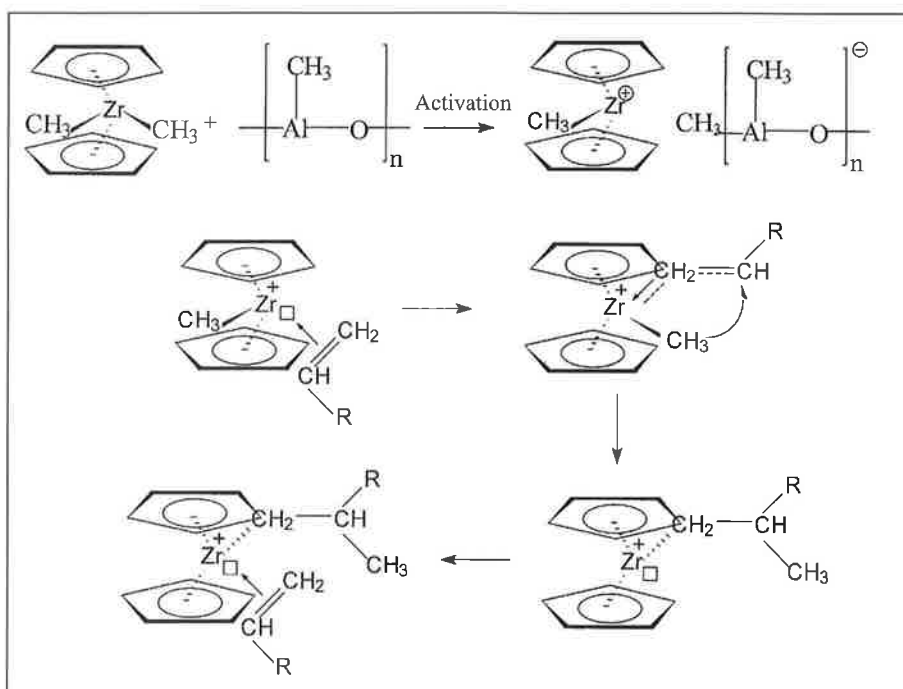


Figure 7 - Activation et première insertion sur un catalyseur métallocène. Les étapes de la polymérisation sont les mêmes que dans le mécanisme de Cossee, mais la géométrie du site actif est différente.

Le polypropylène isotactique

Le site actif du métallocène « ordinaire » est achiral car il y a libre rotation des ligands. Si l'on rend le ligand asymétrique par substitution, la rotation est un peu gênée ce qui fait apparaître un peu de régularité quand on polymérise à très basse température. Pour forcer le contrôle de la réaction, il faut interdire la rotation par un lien rigide, une « anse » reliant des ligands orientés. Cela se traduit par un complexe dit stéréorigide qui peut exister sous plusieurs formes isomères dont certaines ont des plans miroirs et d'autres non (figure 8). En l'absence d'éléments de symétrie, la coordination du monomère peut être guidée sélectivement. On voit alors la condition de la polymérisation isotactique : l'environnement de l'insertion doit être le même à chaque étape, puisque la configuration obtenue est identique. Le « message » est transmis par des interactions d'encombrement stérique qui empêchent le monomère qui se coordine de se placer de façon non désirée. La qualité du guidage dépend ainsi de l'encombrement stérique des ligands. Plus il y a contrainte stérique, moins un placement irrégulier sera permis et plus les séquences régulières du polymère seront longues. La traduction immédiate dans les propriétés du polymère sera un point de fusion élevé, celui-ci se reliant à la taille des cristallites qui dépend de la longueur des séquences régulières.

La démarche qui permet le progrès des catalyseurs revient donc à la mise en place d'une espèce de portillon de contrôle d'accès du monomère. Ce portillon est défini par la longueur et de la rigidité du lien attachant les ligands, ce qui règle l'angle d'ouverture du complexe. Il dépend aussi de la structure des ligands, en particulier du volume encombré dans l'espace [6]. En modifiant le placement du monomère, ces paramètres vont jouer non seulement sur la sélectivité de la réaction, mais aussi sur l'activité en perturbant un certain nombre de réactions secondaires qui gênent la polymérisation¹¹. Le bilan global est souvent étonnant (figure 9) : en encombrant stériquement l'accès du propylène, on augmente la vitesse de polymérisation ou sa réactivité en copolymérisation avec l'éthylène.

La progression des catalyseurs a été

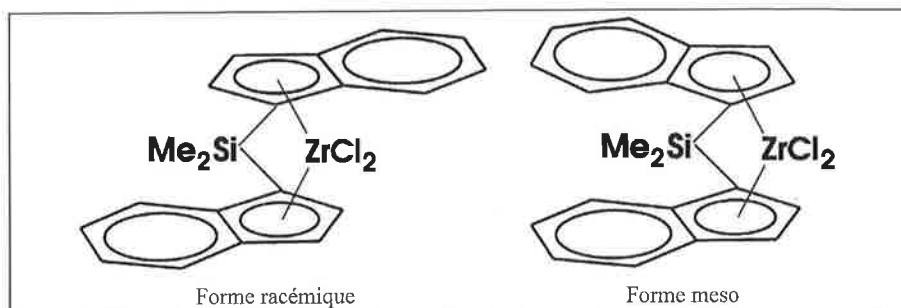


Figure 8 - Les deux géométries possibles d'un complexe ponté ne sont pas équivalentes. Seul le complexe racémique produit du polypropylène isotactique car il existe deux faces opposées de coordination sur le complexe activé et le monomère qui se coordine est dans le même environnement sur les deux faces.

	Catalyseurs conventionnels		
Productivité (KgPP/mmol métal)	20	80	880
Masse moléculaire (g/mol)	900 000	15 000	920 000
Point de fusion (°C)	162	125	161

Figure 9 - Évolution schématique des catalyseurs métallocènes pour la production de polypropylène isotactique. On voit que les performances récentes (1992) semblent reproduire les catalyseurs conventionnels.

remarquable et conduit à un compromis spectaculaire d'activité et de sélectivité. Les ligands de type cyclopentadiényl se prêtent bien à des substitutions de toutes sortes. La démarche de progression des catalyseurs s'étend sur 10 ans. Elle a mis en œuvre beaucoup d'éléments de chimie classique et parfois aussi des techniques fines de séparation. Les progrès ont été arrachés difficilement. Le premier catalyseur de Brintzinger mis en œuvre à basse température conduisait à un point de fusion du polypropylène d'environ 125 °C pour une longueur de séquence régulière de 25 unités. Les catalyseurs les plus performants développés récemment peuvent être utilisés à des températures plus réalistes et ont gagné 35 °C en point de fusion du polymère. On s'est ainsi rapproché du point de fusion de 165 °C environ du polypropylène issu de la catalyse classique. En même temps, le polymère a gagné en longueur de chaîne pour mieux mimer le produit commercial. Il en reste cependant différent par son homogénéité en distribution des masses moléculaires.

Le polypropylène syndiotactique

En utilisant une géométrie impliquant une symétrie différente, il est possible de forcer les insertions successives du monomère dans des configurations opposées. On utilise à cet effet une rupture différente de la symétrie du métallocène en choisissant de ponter deux ligands franchement différents dont l'un est encombrant et l'autre non. L'explication, que nous ne détaillerons pas, de la sélectivité syndiotactique n'est pas simple puisqu'il faut générer une succession de configurations opposées du monomère. Le polymère résultant s'enroule en hélices régulières et peut ainsi cristalliser. Les séquences restent courtes, environ 25 unités avec le catalyseur de Ewen. Au contraire de la catalyse isospécifique, les 10 années écoulées n'ont guère vu de progrès et il semble bien que John Ewen a d'emblée découvert le « bon » catalyseur. Le polypropylène syndiotactique est un nouveau polymère thermoplastique qui ne s'est pas encore développé et il n'est pas

certain qu'il ait un avenir, non seulement parce que sa synthèse n'est pas parfaitement maîtrisée, mais aussi parce qu'il pourrait avoir un défaut grave pour les applications industrielles : il cristallise un peu lentement pour les exigences actuelles du moulage à cadence élevée.

Vers de nouveaux polymères, une anticipation de l'avenir

Il apparaît avec le recul que la grande découverte de Kaminsky était non seulement le catalyseur mais son activateur, le méthylaluminoxane (MAO). A partir du catalyseur ont été produits d'abord le polyéthylène, le polypropylène atactique puis ses homologues cristallins. Le catalyseur permet aussi la polymérisation des cyclooléfines sans ouverture de cycle donc sans référence à la tension de cycle. Le processus d'activation a été mis à profit pour préparer différents polymères, le principal étant le polystyrène syndiotactique qui est préparé à partir d'un complexe monocyclopentadiényle. Cette recherche a produit une explosion dans les efforts consacrés par l'ensemble des grands industriels de la chimie, mais a aussi suscité un immense intérêt dans une multitude de laboratoires universitaires s'intéressant à la catalyse et à la chimie de coordination.

Les polycyclooléfines issues de la catalyse métallocène (polycyclopentène, polynorbornène) (figure 10) sont des macromolécules très rigides du fait de la présence des cycles dans le squelette même de la chaîne. De tels polymères gardent leur rigidité à haute température. Ils se caractérisent par un compromis exceptionnel de propriétés optiques (transparence, fort indice de réfraction) et de propriétés mécaniques. Leur application est tournée vers des secteurs techniques comme le vidéo disque laser.

Le polystyrène syndiotactique est un polymère obtenu par des catalyseurs un peu différents, tels que le cyclopentadiényltrichlorotitané activé par le MAO. C'est un thermoplastique de haute performance thermique puisqu'il ne fond qu'à 270 °C grâce à la régularité parfaite de l'alternance des noyaux aromatiques de part et d'autre de la chaîne.

De nombreuses autres applications sont actuellement en développement ou

en germe. Deux des « limitations » initiales des catalyseurs métallocènes sont directement exploitables. La première limitation tient à ce que les métallocènes non ansés polymérisent le propylène en oligomères de masse limitée à quelques milliers de daltons au maximum. Ces oligomères sont terminés par une double liaison réactive qui permet le greffage chimique de nombreuses fonctions et donc de propriétés diverses, de tensioactif, d'adhésif ouvrant la voie à une nouvelle classe d'additifs pour peintures, encres, vernis. La seconde limitation vient de la difficulté à obtenir des séquences régulières sans défauts. On peut jouer volontairement de cette propriété en laissant assez de mobilité au complexe pour qu'il puisse adopter des conformations alternativement stéréospécifiques ou non pendant le temps très court de croissance d'une chaîne [7]. Cela permet de contrôler les propriétés de polymères à la frontière de l'élastomère et du thermoplastique donnant ainsi naissance à une nouvelle famille d'élastomères issus directement du propylène seul.

Le futur de la catalyse métallocène dans les grandes polyoléfines industrielles

C'est dans le domaine du polyéthylène et du polypropylène que se trouvent les plus grands enjeux économiques et la plus forte résistance au développement de la nouvelle catalyse. La catalyse métallocène part avec un avantage et plusieurs handicaps. L'avantage tient au caractère parfaitement contrôlé du complexe actif et à sa capacité de produire souvent une seule composition de polymère. Les handicaps liés à la limitation de stéréospécificité sont ou seront rapidement levés par la recherche. Le prix élevé du cocatalyseur, associé à des concentrations importantes, est une difficulté plus sérieuse car le prix de l'ensemble des composants de la catalyse Ziegler classique rapporté au tonnage produit est très faible, quelques dizaines de centimes par kilogramme de polymère, et laisse peu de marge de manœuvre. On peut imaginer que la recherche trouvera dans un avenir pas trop lointain une solution à ce problème.

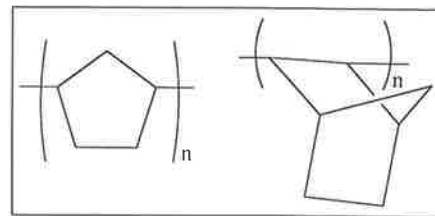


Figure 10 - Polycyclopentène et polynorbornène. La polymérisation par catalyse métallocène procède par ouverture de la double liaison et non par ouverture de cycle. Le polymère est donc saturé.

Il reste deux difficultés majeures à surmonter pour rendre les systèmes totalement exploitables.

L'avantage d'avoir un site unique est essentiel dans certaines applications [8]. Dans le cas des copolymères de l'éthylène avec les α -oléfines, cela va se traduire par un produit homogène qui n'aura pas, au contraire des polyéthylènes linéaires de basse densité, de fraction extractible par solvant ou susceptibles d'exsuder ou de faire adhérer les films entre eux¹². Il n'y aura pas de fraction fondant à haute température et la soudabilité sera plus facile. Enfin, les films seront plus transparents. Cela ouvre la voie à des copolymères plus riches en α -oléfine, les polyéthylènes de très basse ou ultrabasse densité ($d < 0,90$) qui ont des caractéristiques de porosité aux gaz remarquables et donc un avenir en emballage. C'est par ces propriétés que se sont ouverts, au début des années 90, les premiers marchés pour les premiers polyéthylènes issus de métallocènes produits industriellement par Dow et Exxon. On peut citer le film de protection des grands brûlés qui exploite la perméabilité, l'imputrescibilité, l'absence d'adhésion et la résistance au déchirement. Dans le cas du polypropylène, la résistance au choc à basse température implique de la même façon des copolymérisations parfaitement contrôlées. On admet ainsi que les performances mécaniques ultimes du polypropylène pourraient être atteintes grâce à la catalyse métallocène.

Les polymères thermoplastiques sont en général transformés en mettant en œuvre une fusion dans une extrudeuse¹³ qui exploite le caractère particulier, viscoélastique, de la rhéologie des polymères à l'état liquide. Les polymères sont des fluides non newtoniens dont la viscosité diminue sous l'influence du cisaillement¹⁴. Cet avantage est essentiel pour la

transformation puisqu'il abaisse la viscosité des polymères de hautes masses moléculaires. Il tend à s'atténuer quand la distribution des masses moléculaires devient plus étroite ce qui est le cas dans la catalyse métallocène du fait de l'unicité du site actif. La viscosité du polymère restant élevée, on est alors limité en masses moléculaires et donc en propriétés mécaniques. Par contre, l'absence d'élasticité permet un moulage précis et garantit la stabilité dimensionnelle des pièces moulées, essentielle pour les pièces de grande dimension. Le compromis n'est pas facile à trouver. Une adaptation du parc des machines de transformation pourra être nécessaire.

Les polyéthylènes produits industriellement à partir de métallocènes ne posent pas ce problème car il est apparu que moyennant un choix très astucieux du catalyseur, les chaînes longues insaturées se copolymérisent un peu par activation de leur double liaison, donnant naissance à des polymères à ramifications très longues dont le comportement rhéologique est très satisfaisant.

Un dernier handicap des catalyseurs métallocènes est lié aux procédés industriels. En effet, les procédés modernes fonctionnent sans solvants et sont adaptés à des composants de catalyseurs solides. Cela permet de contrôler la granulométrie du polymère formé ce qui est essentiel pour le bon fonctionnement des unités et pour la mise en œuvre ultérieure du produit. Les catalyseurs ont atteint un grand degré de perfection permettant de faire fonctionner des unités de très gros tonnage, jusqu'à

300 000 tonnes/an sur une seule ligne. Les procédés sans solvants sont favorisés par un ensemble de considérations techniques, économiques et écologiques. Tout cela condamne *a priori* la catalyse homogène. Les métallocènes ont été utilisés au départ sur des unités anciennes travaillant en solution. Leur avenir implique la capacité de les transformer en catalyseurs solides, ce qui ne va pas sans difficultés [9]. La performance s'effondre souvent, mais là aussi les progrès sont une question de temps et de nombreuses techniques permettant de faire fonctionner les nouveaux catalyseurs dans les mêmes conditions que les catalyseurs conventionnels sont en cours d'expérimentation.

L'avenir

L'avenir des métallocènes en catalyse de polymérisation est certain. Deux questions restent posées : combien de temps faudra-t-il pour un développement important, pourront-ils remplacer les catalyseurs conventionnels ? Bien que le consensus soit loin d'être établi, on peut affirmer que les pesanteurs qui s'opposent à la progression de cette nouvelle catalyse restent importantes et que si l'on peut prévoir à 10 ans que plusieurs millions de tonnes de polyoléfines seront produites par cette catalyse, cela ne représentera que quelques pour cent de la production totale de polyoléfines. La catalyse classique a donc encore plus d'une décennie de domination en perspective. Elle semble pourtant condam-

née à long terme par incapacité d'évoluer beaucoup. On sait que la résistance au progrès sera moindre pour de nouveaux produits que pour une amélioration de produits anciens. La gamme des nouveaux polymères paraît prometteuse mais se heurte aux barrières économiques qui se dressent actuellement face à toute nouveauté.

Le véritable défi pour la recherche réside dans le développement de catalyseurs capables de polymériser des monomères qui ne soient pas de simples hydrocarbures. Quelques exemples apparus dans les dernières années, mettant en œuvre des catalyses par complexes de coordination de terres rares, du rhuthénium ou du palladium et du nickel [10] (figure 11), font penser que dans un avenir plus ou moins lointain on verra fonctionner des catalyseurs capables de polymériser de façon contrôlée des monomères polaires et même capables de polymériser en émulsion dans l'eau. C'est dans cette direction que l'on peut pressentir ce que sera l'enjeu de la recherche en catalyse de polymérisation du début du prochain siècle.

Notes

- 1 Un polymère thermoplastique est solide à la température d'utilisation, mais peut être fondu lors d'une opération de mise en forme telle que le moulage.
- 2 Les défauts peuvent concerner la chimie de l'arrangement successif des unités : quel atome se lie à quel autre, ou les configurations c'est-à-dire la stéréochimie de leur placement relatif.
- 3 Les plus importantes sont les masses molaires moyennes, définies par les différents moments de la distribution des masses molaires des chaînes. Le premier moment est la masse molaire moyenne en nombre M_n , définie en divisant la masse d'une collection de chaîne par le nombre de chaînes, le deuxième moment est la moyenne en masse M_w . Il est obtenu en affectant chaque chaîne d'un coefficient représentant sa fraction de masse dans la masse totale du polymère. Le rapport M_w/M_n est un indice caractéristique de la distribution dit indice de polymolécularité. Il est toujours supérieur à 1.
- 4 Jouets, pare-chocs, mobilier de jardin, semelles de ski, etc.
- 5 Les propriétés mécaniques des polyoléfines sont en général excellentes. Les fibres à haut module de polyéthylène peuvent concurrencer, à bas prix, les fibres de carbone dans les applications

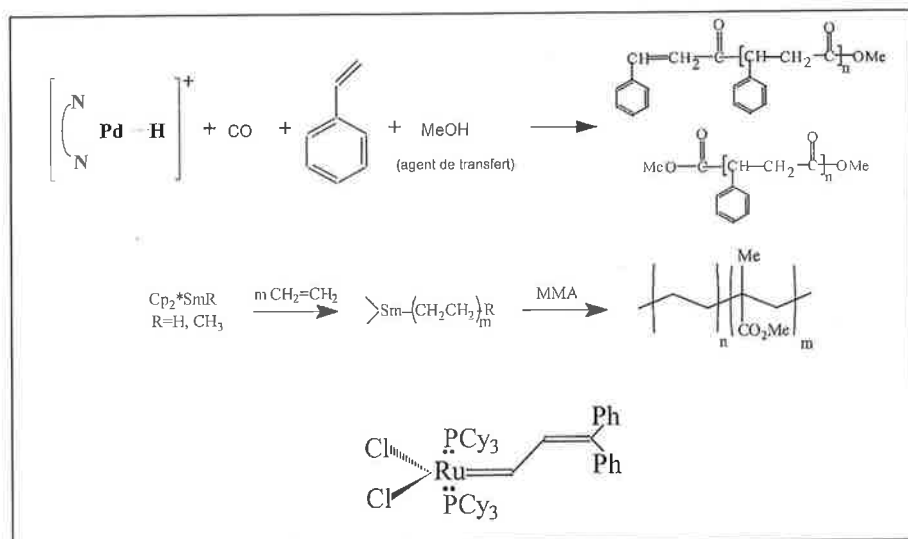


Figure 11 - Exemples de catalyseurs permettant la polymérisation de monomères polaires.

d'équipement sportif où l'exigence de tenue thermique est limitée.

- 6 Le polyéthylène radicalaire s'est développé comme isolant pour le radar au début de la seconde guerre mondiale.
- 7 Le cyclopentadiène peut être fixé par un lien covalent à de nombreux métaux. Cette fixation est stabilisée par la complexation sur le métal des deux doubles liaisons de la molécule. Il s'agit donc d'un ligand à 5 électrons. Les composés organométalliques comportant deux ligands cyclopentadiényl présentent une structure de type sandwich. Ils sont appelés métallocènes, sont souvent très stables et parfois manipulables sans précautions particulières.
- 8 Le triméthylaluminium est un réactif gazeux qui brûle à l'air et explose avec l'eau. On peut effectuer la réaction à basse température ou en introduisant l'eau sous forme de sels hydratés. La condensation dégage du méthane et produit un composé soluble dans les hydrocarbures aromatiques quand la condensation reste limitée. Cette préparation, comme la mise en œuvre du produit est dangereuse mais bien maîtrisée dans l'industrie.
- 9 Dans le langage de la chimie de coordination, le zirconocène est un complexe stable à 16 électrons (1 par chlore, 5 par cyclopentadiényl et 4 pour le métal au

degré d'oxydation IV). Sous sa forme cationique activée, le complexe a 14 électrons et est donc très réactif. On peut noter que ce n'est pas la charge positive portée par le métal qui joue un rôle en elle-même puisque les métallocènes de terres rares qui ont 14 électrons sont capables de polymériser sans activateur. La liaison métal-carbone où s'insère le monomère n'est pas très polarisée.

- 10 Le site doit être chiral. Il peut avoir des coordinats identiques, mais il ne se superpose pas avec son image dans un miroir.
- 11 Certaines réactions secondaires peuvent impliquer la participation d'une deuxième molécule de métallocène dont l'approche deviendra difficile du fait du double encombrement.
- 12 Ce que chacun aura eu l'occasion de constater en ouvrant un sac de polyéthylène au supermarché.
- 13 Il s'agit d'un écoulement forcé par la rotation d'une vis sans fin dans un fourreau qui permet le mélange intime des additifs (stabilisants, pigments et charges) avec le polymère.
- 14 Simplement parce que les chaînes initialement enchevêtrées s'alignent sous la contrainte exercée et donc se désenchevêtrent.

Références

- [1] Billmeyer F.W., in : *Textbook of polymer science*, John Wiley & Sons Eds, New York, **1984**.
- [2] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley-Interscience, New York, **1985-1990**.
- [3] Corradini P., in : *Comprehensive Polymer Science*, vol 4, *Chain Polymerization*, part II, (Sir Geoffrey Allen, Ed.), Pergamon Press, **1988**, p. 40.
- [4] Bliemeister J., Hagendorf W., Harder A., Heitmann B., Schimmel I., Schemdt E., Schnuchel W., Sinn H., Tikwe L., von Thienen N., Urlass K., Winter H., Zarncke O., in : *Ziegler Catalysts* (G. Fink, R. Mülhaupt, H.H. Brintzinger, Eds), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1995**, p. 57.
- [5] Eisch J. J., Pombrik S.I., Zheng G.X., *Organometallics*, **1993**, 12, p. 3856.
- [6] Spaleck W., Aulbach M., Bachmann B., Küber F., Winter A., *Macromol. Symp.*, **1995**, 89, p. 237-247.
- [7] Waymouth R. M., Coates G.W., *Science*, **1995**, 267, p. 222.
- [8] Montana A.A., Floyd J.C., *Hydrocarbon Processing*, **1994**, 3(3), p. 57-62.
- [9] Soares J.B.P., Hamielec A.E., *Polymer Reaction Engineering*, **1995**, 3(2), p. 131-200.
- [10] Sen A., *Adv. Polym. Sci.*, **1986**, p. 73/74

SFC 97

Congrès de la Société Française de Chimie
8 -12 septembre 1997
Bordeaux

Arbres moléculaires (dendrimères) phosphorés : une future forêt d'applications

Jean-Pierre Majoral* *docteur*, Anne-Marie Caminade* *docteur*

Phosphorus molecular trees (dendrimers) : a coming forest of applications

Access to a large number of neutral or charged phosphorus containing dendrimers is reported. Attention is focused on the decisive contribution of phosphorus in different areas such as construction of dendrimers up to the highest known generations (11 and 12) or surface multifunctionalisation.

Dendrimères, phosphore, multifonctionnalisation, surface métallique

Dendrimers, phosphorus, multifunctionalisation, metallic surface.

Le chimiste pendant des décennies a dû se « contenter » de mettre sa créativité au service de la compréhension des phénomènes régissant la réactivité particulière de molécules simples (et non simplistes) de type monomère.

L'élaboration de systèmes linéaires cycliques, les études mécanistiques poussées, la connaissance approfondie d'un élément donné (la richesse du tableau périodique lui fournissant une source quasi inépuisable d'expériences à réaliser), etc. ont constitué l'essentiel de ses préoccupations. Petit à petit, le besoin de créer des objets sophistiqués, plus esthétiques s'est fait plus pressant et a pu pendant longtemps être assouvi avec le développement spectaculaire d'une chimie macrocyclique donnant naissance à une infinie variété de macrocycles, cryptands, sphérands, coronands, etc. aux applications variées. Puis, vint l'ère de la supramolécularité qui permet de jouer sur une infinité de formes, d'assemblages, de structures, de molé-

cules, par affinité, par reconnaissance moléculaire. La chimie des empreintes moléculaires était née.

Parallèlement à l'essor de la supramolécularité, une nouvelle science, celle des dendrimères ou arbres moléculaires suscite depuis peu un intérêt considérable [1]. Pourquoi une telle fascination ? Peut-être parce que ces molécules géantes sont esthétiquement plaisantes, peut-être parce que l'on retrouve à travers la genèse de ces macromolécules certaines merveilleuses constructions de la nature (on pense ici, par exemple, aux coraux), mais certainement aussi parce que le chimiste trouve ici l'occasion de mettre son imagination non seulement au service de la connaissance et de « l'utile » (les applications) mais également au service de la science pour l'art.

Définition

Les dendrimères sont des molécules fractales aussi appelées arbres moléculaires, arborols ou molécules cascades. Ces noms évoquent bien la structure de ces composés constitués d'arborescences divergeant à partir d'un cœur central, et construits étape par étape, génération après génération. Il s'agit d'une toute nouvelle famille de macro-

molécules de structure parfaitement définie. Les dendrimères sont donc des polymères monodisperses, arborescents, multifonctionnalisés (*schéma 1*).

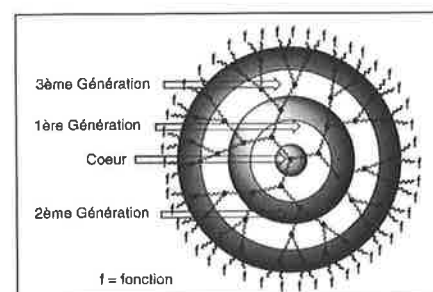


Schéma 1 - Dendrimère de 4e génération.

L'intérêt croissant suscité par ces molécules vient de leurs propriétés potentielles dues à la présence de cavités internes et surtout d'un grand nombre de fonctions à la périphérie et éventuellement à l'intérieur des cavités.

Synthèse

Dès 1941, P. J. Flory avait imaginé et préparé un nouveau type de macromolécules : des molécules ressemblant à des polymères linéaires de par la formation d'un réseau infini de branches, mais différant des polymères parce qu'obtenues sans aucune réaction parasite inter- ou intramoléculaire lors du processus

* Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex. Tél. : 61.33.31.23. Fax : 61.55.30.03. E.mail : majoral@lcc.toul.lcc-toulouse.fr

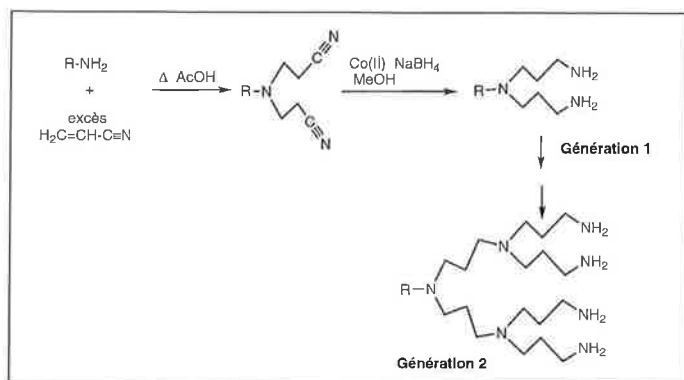


Schéma 2 - Synthèse du premier dendrimère (méthode divergente).

d'arborescence [2]. Ce nouveau concept a pris forme en 1978 avec la première synthèse de dendrimère par F. Vögtle [3] et s'est surtout développé avec les travaux de D. A. Tomalia [4].

Il existe deux grandes méthodes de synthèse de dendrimères : les synthèses divergentes (appliquées entre autres par Vögtle et Tomalia) et les synthèses convergentes.

Synthèse divergente

La préparation du dendrimère procède par la répétition d'une séquence réactionnelle du cœur vers la surface, le nombre de fonctions terminales à la périphérie croissant de façon très rapide au fur et à mesure des générations. C'est le type de synthèse le plus couramment utilisé et qui est illustré sur les schémas 2 et 3.

Synthèse convergente

Comme son nom l'indique, cette méthode consiste en une construction, de la périphérie vers le cœur, de fragments dendritiques appelés dendrons qui sont rattachés lors d'une étape finale à un

cœur plurifonctionnel. Ce mode de synthèse ne fait intervenir qu'un nombre limité de sites réactionnels à chaque génération. J. M. J. Fréchet et coll. [5] ont proposé les premiers cette préparation (schéma 4) qui permet, en outre, d'orienter le choix du type de dendrons à rattacher au cœur plurifonctionnel en vue du contrôle du nombre et du placement des groupements fonctionnels de la surface mais aussi des groupements internes du dendrimère à synthétiser. Notons, néanmoins, que les contraintes stériques au niveau du cœur s'avèrent des facteurs très limitants quant à l'obtention de dendrimères de générations élevées, à l'inverse de la synthèse divergente où la seule limite expérimentale de croissance des dendrimères n'est fonction que de la limite théorique d'encombrement.

De nombreux dendrimères organiques, inorganiques, ont ainsi été préparés par ces méthodes,

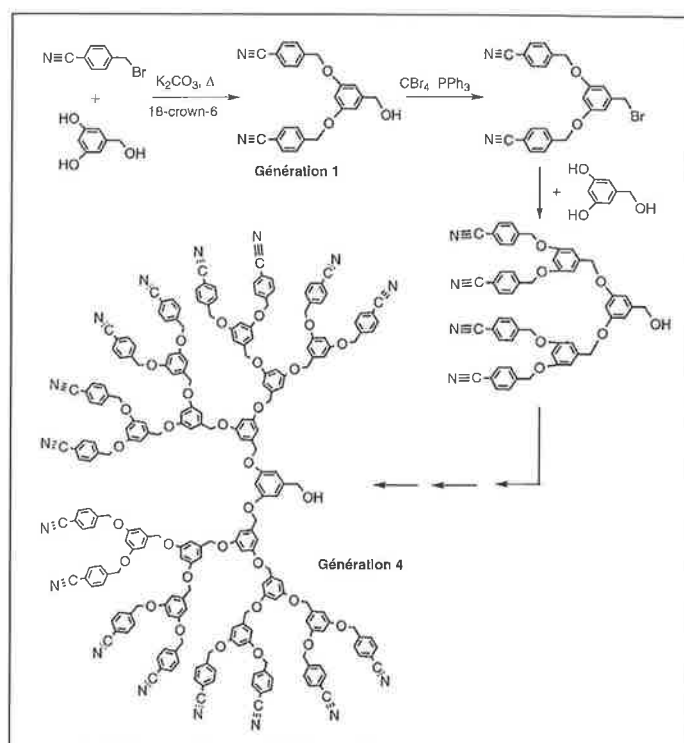


Schéma 4 - Méthode convergente.

tion de sites métalliques dans la structure même des arbres moléculaires peut s'effectuer également selon les deux modes de synthèse précités autour de cœurs organiques ou métalliques. Ces synthèses donnent accès à des dendrimères homométalliques où tous les métaux constitutifs sont identiques [6] et à des dendrimères hétérométalliques [7] (schéma 5).

L'apport du phosphore

Les dendrimères contenant des hétéroéléments tels que le silicium ou le phosphore sont rares comparés aux nombreux dendrimères organiques existants. Nous passerons rapidement en revue, ci-après, les différentes méthodes d'accès à des dendrimères phosphorés avant de montrer tout l'intérêt de l'utilisation du phosphore, non seulement pour la construction du dendrimère, mais également pour toute une série de modifications que l'on peut apporter quant à la structure de ces macromolécules afin de les adapter à des applications données. K. Rengan et R. Engel ont préparé les premiers dendrimères polycationiques tels que des dendrimères polyphosphoniums [8]. Les ions phosphonium sont incorporés au niveau du cœur et à chaque jonction par une méthode divergente. La faible solubilité

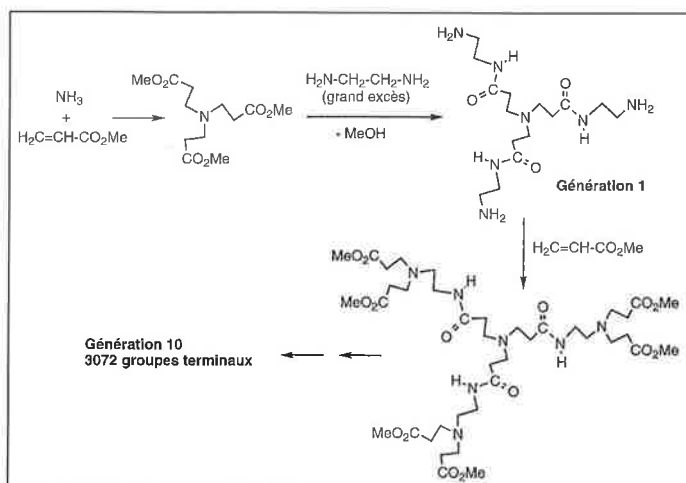


Schéma 3 - Autre exemple de synthèse divergente.

[1]. L'introduc-

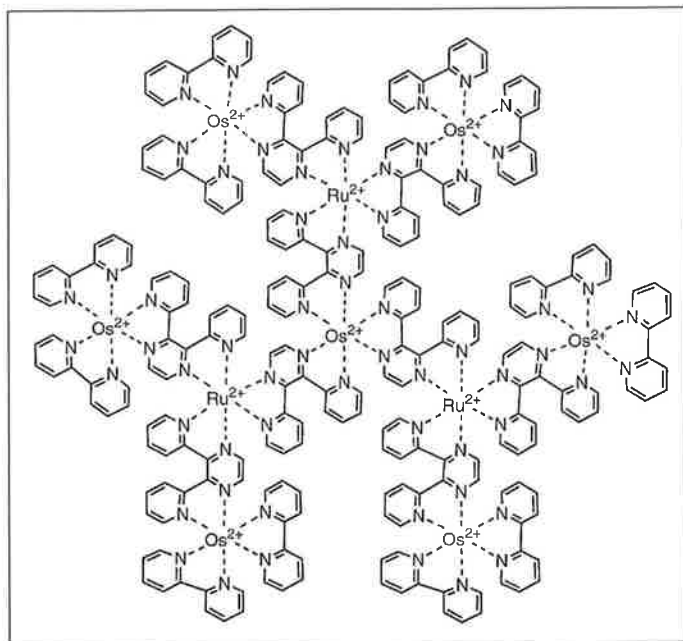


Schéma 5 - Dendrimère hétérométallique.

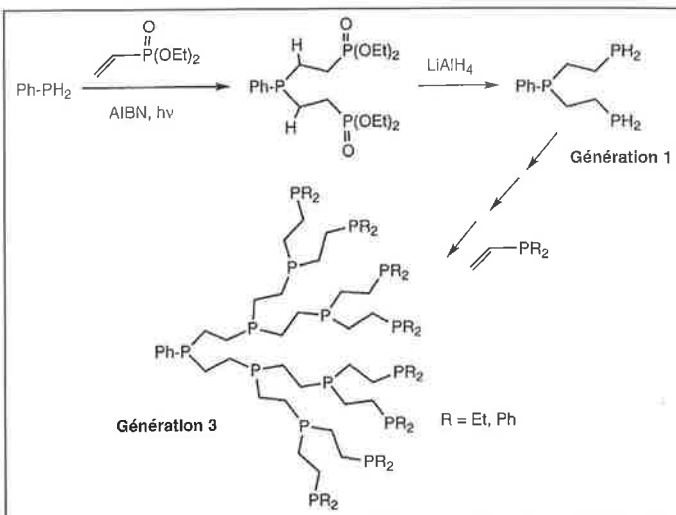


Schéma 8 - Dendrimère à fonctions et extrémités phosphines.

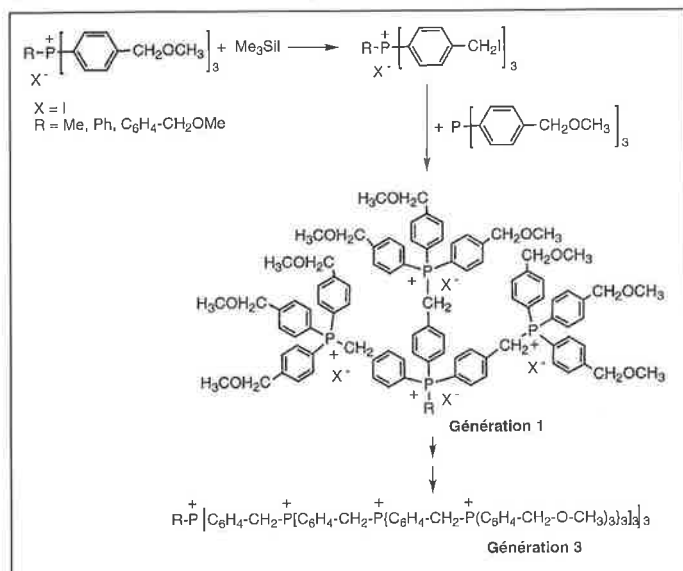


Schéma 6 - Synthèse d'un dendrimère de type phosphonium.

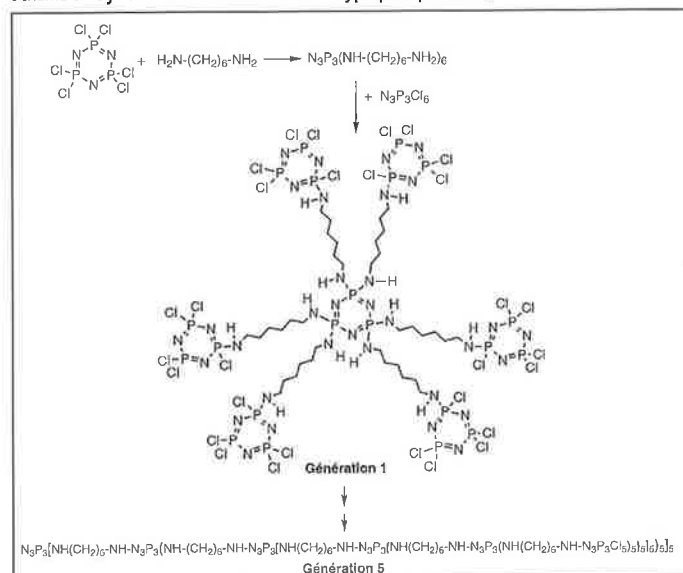


Schéma 7 - Dendrimère « dandelion ».

des macromolécules obtenues ne permet pas l'accès à des dendrimères au-delà de la troisième génération (schéma 6).

J.-F. Labarre et coll. ont exploité la réactivité des sites P-Cl de l'hexachlorocyclotriphosphazène vis-à-vis des amines primaires en milieu basique pour proposer la synthèse de dendrimères jusqu'à la cinquième génération [9] (schéma 7).

D. L. DuBois et coll. obtiennent des « petits » dendrimères à motifs phosphine par la répétition d'une séquence de deux étapes selon un mode divergent autour d'un cœur phénylphosphine [10] (schéma 8). Les complexes correspondants de ces dendrimères avec

[Pd(CH₃CN)₄(BF₄)₂] montrent une activité catalytique pour la réduction électrochimique de CO₂ en CO.

On signalera enfin la préparation de dendrimères constitués d'acides nucléiques contenant des groupements phosphate obtenus par une méthode convergente sur support solide [11] (schéma 9).

Nous avons mis au point plusieurs méthodes de synthèse de dendrimères phosphorés soit par une succession de trois étapes pour former chaque génération (schéma 10) [12] soit par répétition d'une séquence de deux réactions [13].

Cette dernière méthode (schéma 11) est la plus performante actuellement connue dans le domaine de l'hétérochimie. Les deux réactions de cette séquence sont quantitatives et les sous-produits de réaction (NaCl et eau) sont faciles à éliminer. Nous avons actuellement conduit cette synthèse jusqu'à la douzième génération (12 288 fonctions terminales, masse moléculaire supérieure à 3 000 000) sans problème de solubilité. Cette 12e génération est la limite à la fois théorique et pratique pour cette famille de dendrimères. En effet, l'étape suivante conduit à une surface trop encombrée pour observer des réactions totales et le produit résultant est totalement insoluble. Ce dendrimère de 12e génération la plus élevée connue à ce jour et, certainement, une des plus grosses molécules d'architecture définie qui ait jamais été synthétisée. L'apport du phosphore ne se limite pas à l'établissement de ce « record » puisqu'il permet aussi un suivi rigoureux de la

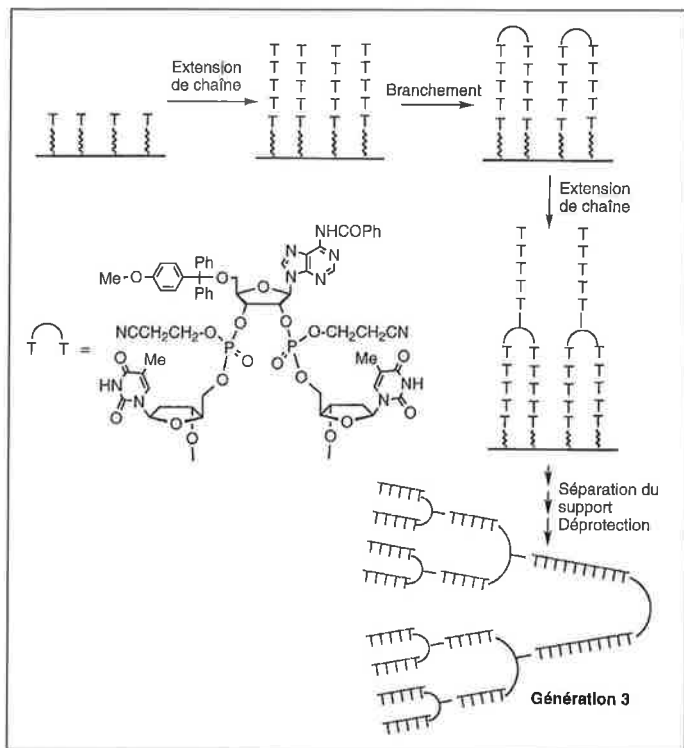


Schéma 9 - Synthèse sur support.

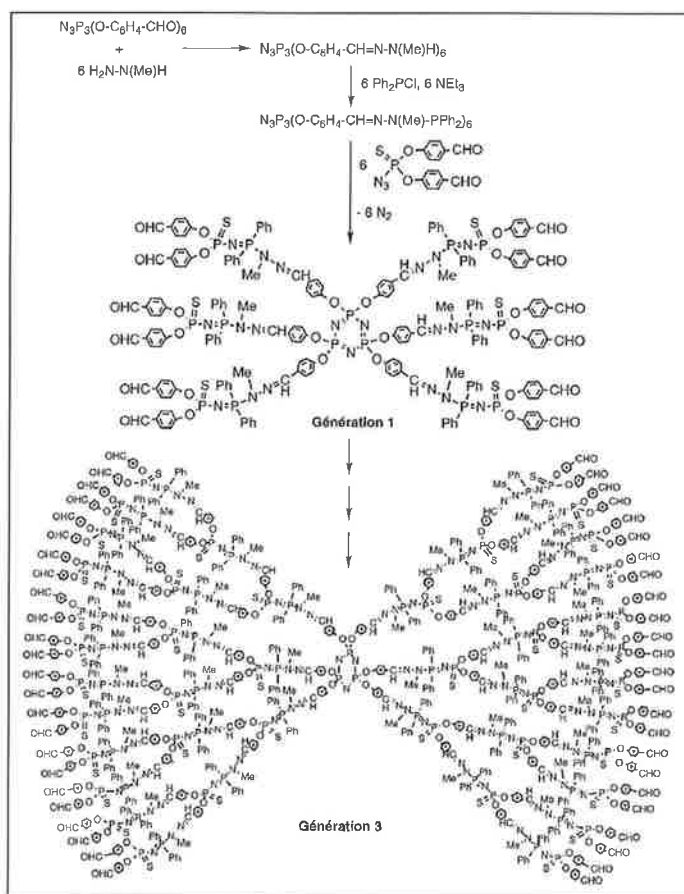


Schéma 10 - Dendrimère à cœur cyclotriphosphazène.

réaction étape après étape, génération après génération, par RMN de ^{31}P , les déplacements chimiques observés (et les intensités des signaux) étant différents d'une génération à l'autre. De plus, le

cœur hexachlorocyclotriphosphazène ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) permet de doubler le nombre de fonctions terminales par rapport à un cœur trifonctionnel à nombre de générations égal. On a ainsi la possibilité de

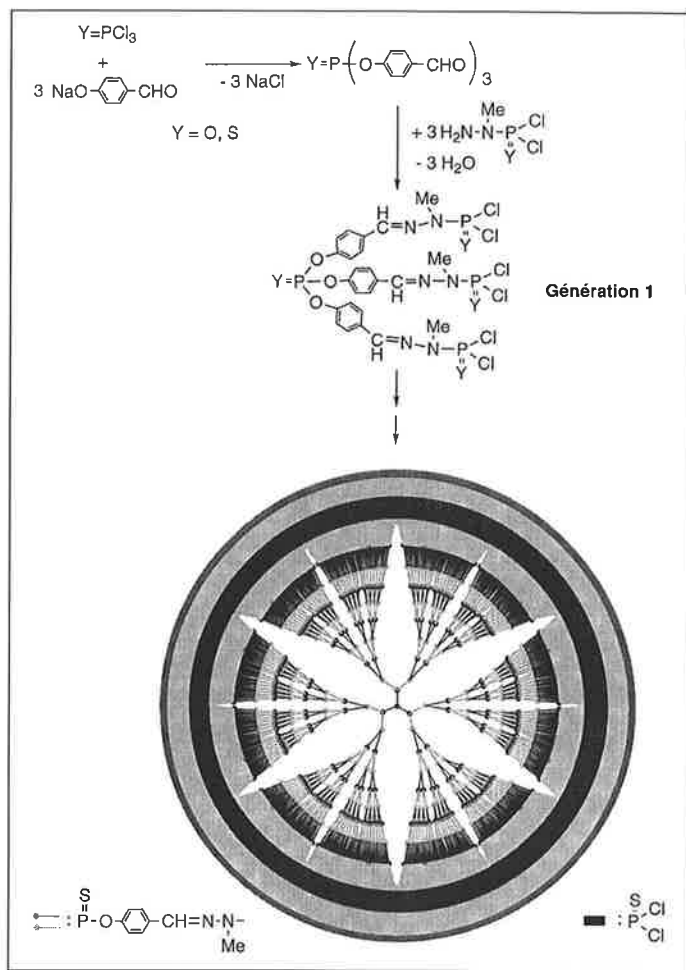


Schéma 11 - Génération 12.

fait de pouvoir jouer sur la nature des groupements phosphorés à chaque génération (groupements à motifs $\text{P}=\text{S}$, $\text{P}=\text{O}$, $\text{P}=\text{Se}$, etc.) apporte un élément supplémentaire de contrôle lors de l'élaboration de ces macromolécules.

Des modifications peuvent également être effectuées au niveau du cœur du dendrimère. C'est ainsi, par exemple, qu'un

créer à façon des dendrimères de structures différentes : structures « choux-fleur », sphérique, bolaforme, etc.

Les dendrimères phosphorés permettent également, pour la première fois, le greffage en surface de séries de quatre ou cinq fonctions différentes et compatibles entre elles ouvrant ainsi le champ d'application de ces molécules géantes. Ceci tient à la différence de réactivité des deux liaisons phosphore-chlore des motifs terminaux $\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$). La monosubstitution d'une liaison $\text{P}-\text{Cl}$ par motif PXCl_2 peut être sélectivement effectuée et suivie par RMN ^{31}P . On passe ainsi à un système multi-trifonctionnel puis, par réactions successives, à des systèmes multi tétra- ou pentafonctionnalisés (schéma 12).

Cette stratégie permet le greffage en périphérie d'un grand nombre de groupements et notamment de groupements phosphine, phosphite, phosphinite, phosphate, etc. La présence de fonctions phosphine (plus de 3 000) permet de fixer en surface par réaction de complexation divers métaux (or, platine,

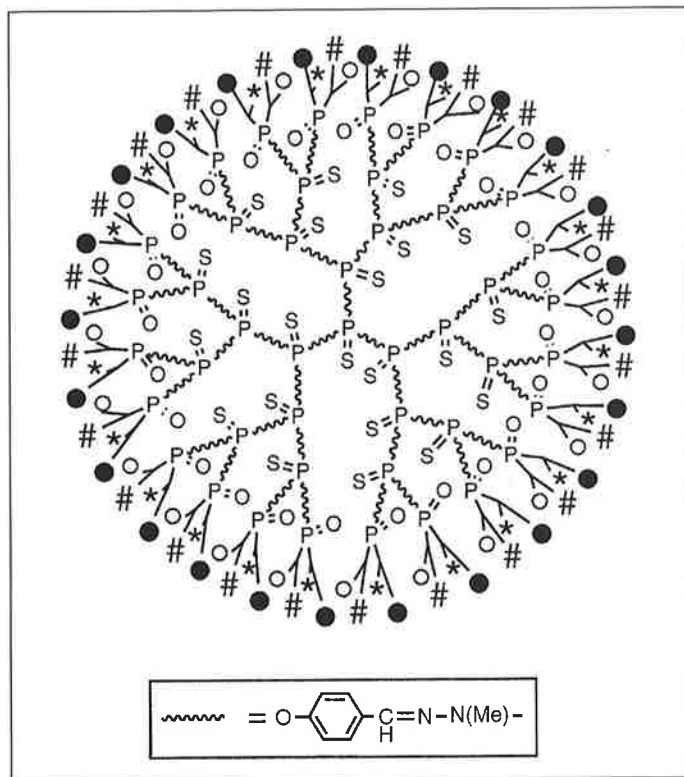


Schéma 12 - Représentation d'un dendrimère tétrafonctionnalisé.

fer, tungstène, palladium, rhodium, ruthénium, etc.). Certains de ces complexes pourraient avoir d'intéressantes propriétés catalytiques. Le greffage aisé d'or a permis un suivi de l'augmentation de la taille de ces dendrimères par visualisation par microscopie électronique (figure 1).

Les réactions de surface ne sont pas limitées aux essais de multifonctionnalisation ou de complexation ; elles peuvent être aisément adaptées pour des besoins particuliers (optique non linéaire, diagnostic par imagerie médicale, capteurs chimiques...) et suivies par RMN du phosphore.

La réactivité, l'accessibilité des fonctions terminales restent toujours très

élevées quel que soit le nombre de générations. Ceci peut être illustré, par exemple, par le greffage de 48 unités éther-couronnes sur un dendrimère de quatrième génération (schéma 13).

Applications

Certaines des applications que l'on peut attendre des dendrimères, en général, et des dendrimères phosphorés, en particulier, sont déjà apparues en filigrane ci-avant et découlent de leurs propriétés (solubilité, monodispersité, moments dipolaires élevés, existence de cavités internes, présence de fonctions variées en périphérie, etc.).

Les cavités internes éventuellement

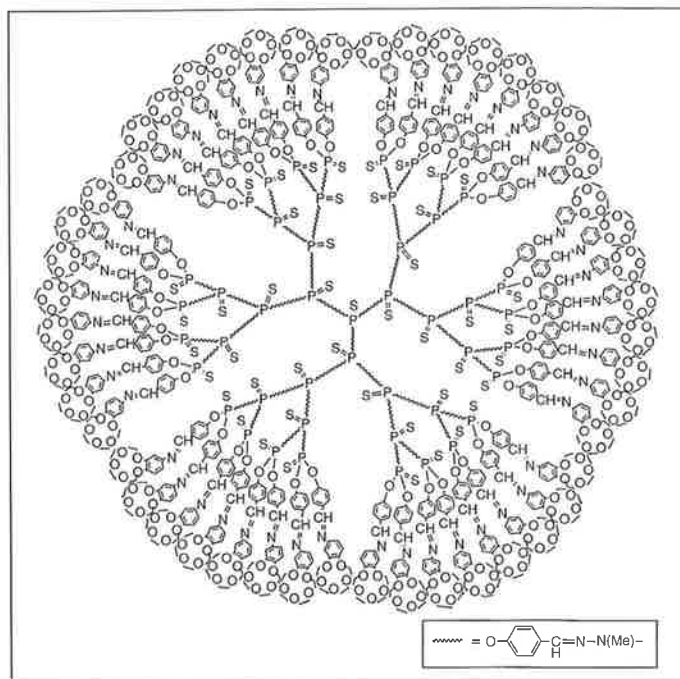


Schéma 13 - 48 éthers-couronnes en surface d'un dendrimère de génération 4.

fonctionnalisées pourraient être utilisées (et même ont déjà été utilisées) [14] pour le piégeage de diverses substances, gazeuses (capteurs chimiques pour la détection de gaz toxiques) chargées, actives (libération lente de produits actifs en pharmacologie s'il n'y a pas de problèmes de toxicité...). Certaines applications des micelles, des vésicules, pourraient être étendues aux dendrimères à cavités hydrophobes (réactions chimiques dans l'eau mais à l'abri de l'eau).

Il est probable que les propriétés les plus intéressantes viendront de la présence d'un grand nombre de fonctions à la surface des dendrimères. On citera :

- **la catalyse** : les dendrimères ayant des métaux en surface pourraient combiner certains avantages de la catalyse homogène (solubilité) et de la catalyse hétérogène (grande surface de contact),
- **l'optique non linéaire** : greffage de groupements donneurs et de groupements accepteurs susceptibles d'induire une forte susceptibilité du 2e ordre,
- **les adhésifs**,
- **l'imagerie médicale**, scintigraphie (piégeage d'éléments radioactifs),
- **la biochimie** : tests de diagnostic,
- **la chimie organique** : greffage de superbases (phosphorées ou non).

On peut imaginer toute une technologie des polymères, de certains matériaux appliquée aux dendrimères, ces derniers

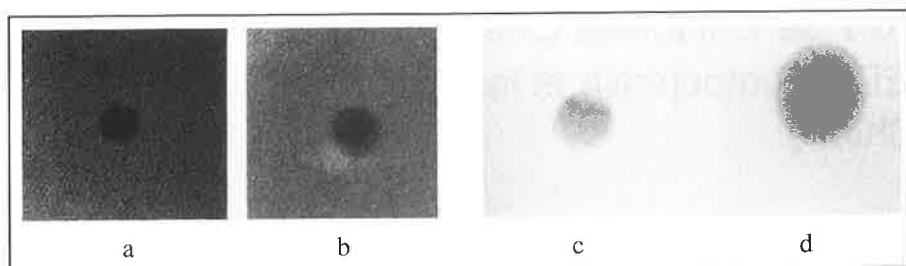


Figure 1 - Photographies de dendrimères phosphorés recouverts d'or obtenues par microscopie électronique à haute résolution (300 kV).

- a : Génération 3, cœur N_3P_3 , 48 P \rightarrow Au-Cl, \varnothing 60 ± 5 Å
 b : Génération 4, cœur N_3P_3 , 96 P \rightarrow Au-Cl, \varnothing 75 ± 5 Å
 c : Génération 5, cœur N_3P_3 , 192 P \rightarrow Au-Cl, \varnothing 90 ± 5 Å
 d : Génération 10, cœur S = P, 3072 P \rightarrow Au-Cl, \varnothing 150 ± 5 Å

ayant des topologies et des propriétés mécaniques distinctes de celles des polymères classiques.

Ce ne sont là que quelques exemples d'applications des arbres moléculaires, les années à venir devraient en confirmer certaines mais aussi en faire apparaître de nouvelles dans presque toutes les disciplines de la chimie mais aussi en biologie et en physique. On aborde ici de plain-pied le domaine des nanotechnologies.

Références

- [1] Quelques revues et articles sur les dendrimères :
- a) Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard III W.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, p. 139 ;
 - b) Meikelburger H.B., Jaworek W., Vögtle F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, p. 1571 ;
 - c) Tomalia D.A., Durst H.D., in *Topics in Current Chemistry*, vol. 165 (Ed.: Weber E.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1993**, p. 193 ;
 - d) Ottaviani M.F., Bossmann S., Turro N.J., Tomalia D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, p. 661 ;
 - e) Fréchet J.M.J., *Science*, **1994**, 263, p. 1710 ;
 - f) Issberner J., Moors R., Vögtle F., *Angew. Chem.*, **1994**, 106, p. 2507 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, p. 2413 ;
 - g) Moorefield C.N., Newkome G.R., in *Advances in Dendritic Molecules*, vol. 1 (Ed.: Newkome G.R.), JAI Press, Greenwich CT, États-Unis, **1994**, p. 1 ;
 - h) Caminade A.-M., Majoral J.-P., *Main Group Chemistry News*, **1995**, 1, p. 14 ;
 - i) Ardoin N., Astruc D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, p. 876.
- [2] Flory P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, p. 3083, p. 3091, p. 3096 ; *ibid* **1952**, 74, p. 2178.
- [3] Buhleier E., Wehner W., Vögtle F., *Synthesis*, **1978**, 78, p. 155.
- [4] Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard W.A. III, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, p. 138 et références incluses.
- [5] Hawker C.J., Fréchet J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, p. 7638 ; Hawker, C.J., Fréchet J.M.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, p. 1010 ; Hawker C.J., Fréchet J.M.J., *Macromolecules*, **1990**, 23, p. 4726.
- [6] Moulines F., Gloaguen B., Astruc D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 28, p. 458 ; Valério C., Gloaguen B., Fillaut J.L., Astruc D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, p. 101 et références incluses.
- [7] Juris A., Balzani V., Campagna S., Denti G., Serroni S., Frei G., Gùdel H.U., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, p. 1491.
- [8] Rengan K., Engel R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, p. 1084 ; Rengan K., Engel R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1991**, p. 987 ; Engel R., Rengan K., Chan C.S., *Heteroatom Chemistry*, **1993**, 4, p. 181.
- [9] Sournies F., Crasnier F., Graffeuil M., Faucher J.P., Labarre M.-C., Labarre J.-F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 578 et références incluses.
- [10] Herring A.M., Steffey B.D., Miedaner A., Wander S.A., DuBois D.L., *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, p. 1100 et références incluses.
- [11] Hudson R.H.E., Damha M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, p. 2119.
- [12] Galliot C., Prévoté D., Caminade A.-M., Majoral J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 5470.
- [13] a) Launay N., Caminade A.-M., Lahana R., Majoral J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, p. 1589 ;
- b) Launay N., Caminade A.-M.; Majoral J.-P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 3282 ;
- c) Slany M., Bardaji M., Casanove M.J., Caminade A.M., Majoral J.-P., Chaudret B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 9764 ;
- d) Launay N., Galliot C., Caminade A.-M., Majoral J.-P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, p. 1149 ;
- e) Launay N., Slany M., Caminade A.-M., Majoral J.-P., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, p. 3799.
- [14] Jansen J.F.G.A., De Brabander van den Berg E.M.M., Meijer E.W., *Science*, **1994**, 32, p. 1226.

Photochimie 94

Ce supplément au numéro 7 de *L'Actualité Chimique* (décembre 1994) a été réalisé par le Club EDF Photochimie et le groupe Photochimie de la Société Française de Chimie.

211 p., 180 F, disponible à la SFC.

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75007 Paris.

Tél. : (1) 40.46.71.60. Fax : (1) 40.46.71.61.

L'activité scientifique et la langue française

Pierre Deslongchamps* professeur

Scientific activities and the French language

This article is a testimony of the author, a French-Canadian organic chemist on the topic of science in relation with the use of the french language. Starting from his own experience as a university professor and researcher, he presents his opinion concerning the place of French in relation with English in university teaching, in primary scientific publications, and in publications describing the new orientation of science while taking into account the development of the scientific culture on a more general basis. In that respect, he points out the importance of developing new means of communication for the French international scientific community. Finally, he expresses his opinion about the use of English and French as spoken languages in academic, industrial and governmental laboratories in Quebec, the bastion of the North American French culture.

Français, science, enseignement, publication, culture.

French, science, teaching, publication, culture.

Nous publions ci-dessous le texte de la conférence d'ouverture présentée le 19 mars 1996, à Montréal,

par le Professeur Pierre Deslongchamps au Colloque sur : « Le français et les langues scientifiques de demain », organisé par l'ACFAS (Association Canadienne Française pour l'Avancement des Sciences), le Conseil de la Langue Française et la Société Royale du Canada. Monsieur P. Deslongchamps, professeur à l'université de Sherbrooke (Québec, Canada), y propose une déontologie qui nous paraît particulièrement pertinente en matière d'usage du français (et de l'anglais) dans les publications

scientifiques. Il a été le premier canadien élu à l'Académie des sciences au titre d'associé étranger, le 6 mars 1995.

Quand j'ai reçu cette invitation, au mois d'octobre dernier, juste avant le référendum, à venir prononcer la conférence d'ouverture de ce congrès sur la langue française et la science, j'ai bien failli répondre par la négative à la lettre de M. Godbout, directeur de l'ACFAS. Je me suis d'abord dit : « *Mais qu'est-ce que je peux bien raconter d'intelligent, d'un tant soit peu original, qui puisse intéresser un groupe de spécialistes de cette question, réunis pendant deux jours pour en discuter d'une manière détaillée et approfondie ?* » En effet, il faut bien admettre qu'étant professeur-chercheur spécialisé en chimie organique, mes centres d'intérêts sont éloignés du sujet du congrès.

Par la suite, je me suis surpris à penser que si l'on prenait la peine de m'inviter, c'était peut-être parce qu'on aimerait connaître l'opinion franche d'un scientifique qui a connu du succès dans sa carrière professionnelle tout en utilisant le français parlé comme outil principal

dans son travail. En effet, il est possible que les spécialistes que vous êtes, désirez connaître les motivations profondes d'un chercheur qui a refusé d'œuvrer dans de grandes universités anglophones canadiennes ou américaines et préféré travailler en français dans son milieu d'origine.

Évidemment, je réalise que je correspond à ce type de chercheur. Ma carrière professionnelle a débuté il y a déjà plus de 30 ans, soit en 1965 à l'université de Montréal. Né au Québec, dans un petit village des Laurentides, de parents francophones, j'ai naturellement fait mes études en français jusqu'à l'obtention de mon BSc en chimie à l'université de Montréal. Par la suite, j'ai poursuivi mes études en milieu anglophone nord-américain. J'ai d'abord obtenu un PhD en chimie organique à l'université du Nouveau-Brunswick. Puis, j'ai effectué une année d'études post-doctorales à la fameuse université Harvard à Boston sous la direction du réputé chimiste R.B. Woodward.

Ce préambule me permet de retourner au début des années 60, alors que le Québec commençait sa révolution tranquille : il est à peu près correct de dire que les Québécois francophones qui

* Université de Sherbrooke, Faculté des sciences, Sherbrooke (Québec) J1K 2R1, Canada. Tél. : +1 (819) 821-7002. Fax : +1 (819) 821-7910. E-mail : dlncchamp@structure.chimie.usherb.ca

avaient eu la chance de pouvoir s'instruire, étaient presque tous de fervents nationalistes qui avaient le goût, disait-on, de bâtir le Québec. J'étais un de ceux-là, même assez nationaliste pour faire partie au début de 1960 du mouvement de La Laurentie dirigé par feu André Barbeault.

Je me rappelle que lorsque j'étudiais en milieu anglophone et que je racontais ma hâte de revenir au Québec, certains me répondaient qu'ils comprenaient mal. Ils me servaient une série de commentaires pas très élogieux sur la qualité relativement médiocre de l'enseignement et de la recherche dans les universités francophones du Québec. Ils se demandaient pourquoi j'y retournais vu que j'avais apparemment de grandes ambitions. Eux ne réalisaient pas que, malgré la véracité d'une partie de leur propos, ces derniers avaient chez moi pour effet de me stimuler davantage car j'avais hâte de pouvoir mettre la main à la pâte afin de pouvoir participer à la correction de cette situation. A mon avis, vu sous cet angle, cela démontre que le nationalisme peut avoir de bons côtés et qu'il se rapproche beaucoup plus du patriotisme que du racisme.

Lorsque j'ai quitté l'université Harvard, le Pr Woodward, avec lequel j'avais développé une relation privilégiée, m'avait garanti un poste de professeur dans l'une des plus grandes universités américaines à la condition d'accepter de faire une deuxième année d'études post-doctorales dans son laboratoire. Ayant reçu une offre de professeur-adjoint à l'université de Montréal, je lui avais simplement répondu que j'avais le goût de retourner chez moi et de commencer ma carrière de professeur-chercheur.

Après ce préambule, j'examinerai dans le cours de mes propos le sort du français, et parfois aussi de l'anglais, comme langues scientifiques dans les situations suivantes :

1. D'abord, dans l'enseignement de la chimie dans un département d'une université au Québec ;

2. Ensuite, dans les publications et, ce, selon trois types de publications :

- les publications scientifiques proprement dites ;
- les publications traitant des orientations de la science ou pertinentes au développement de la culture scientifique ou de la culture tout court ;
- les publications de vulgarisation scientifique.

3. Enfin, dans le contexte de la langue parlée au travail.

L'enseignement de la chimie dans un département d'université au Québec

En 1967, j'ai déménagé mes pénates de Montréal à Sherbrooke.

Depuis j'ai enseigné à de nombreux étudiants au 1er cycle et j'en ai dirigé plusieurs au niveau de la maîtrise et du doctorat. De plus, j'ai accueilli au cours de ces années plusieurs chercheurs post-doctoraux venant de divers pays, tel la France, la Suisse, l'Allemagne, l'Angleterre, le Japon et les États-Unis. L'université de Sherbrooke étant française, les étudiants sont presque tous d'origine francophone, la langue parlée du laboratoire a donc toujours été le français. Par exemple, les cours gradués et les séminaires de recherche se font en français. Par contre, les post-docts non francophones ont toujours eu la liberté de faire leurs séminaires en anglais et à ces occasions, les discussions se font très souvent dans les deux langues. Par contre, il est arrivé souvent que des post-docts étrangers soient capables à la fin de leur stage de présenter leurs résultats en français. Ils en étaient très fiers.

A Sherbrooke, les rares étudiants d'origine non francophone ont la possibilité d'écrire leurs thèses en anglais. Enfin, le but ultime de tout travail de thèse étant la publication des résultats, il est maintenant possible à Sherbrooke de produire des thèses dites à publications. La publication des travaux se faisant généralement en anglais, il résulte que ce type de thèse contient les manuscrits des publications rédigées dans cette langue. Cependant chacun de ces manuscrits de publication est précédé d'un résumé en français qui clarifie la pertinence des travaux effectués. De plus, l'introduction du sujet de la thèse ainsi que la conclusion générale sont écrites en français. L'intérêt d'une telle approche provient du fait qu'il évite la retraduction des thèses du français à l'anglais pour les publications, et les étudiants doivent mettre la main à la pâte pour la rédaction de ces dernières.

Le français comme langue scientifique dans trois types de publications

Les publications scientifiques proprement dites

Au cours de ma carrière, j'ai écrit plus de 160 articles en plus d'un livre de niveau 2e et 3e cycles. A quelques exceptions près, et à part certains articles de revue, tous ces articles ont été rédigés en anglais.

Il existe environ 25 revues scientifiques permettant au chimiste organicien de publier ses résultats. Plusieurs de ces revues sont dites nationales comme le *Journal Canadien de Chimie* mieux connu sous le nom de *Canadian Journal of Chemistry*, tandis que d'autres se veulent plutôt de type international tel le *Tetrahedron*. Il y a aussi évidemment le *JACS*, journal de la Société américaine de chimie qui, grâce à son prestige et son origine, est d'envergure internationale. D'ailleurs, les jeunes chimistes du monde entier rêvent tous de publier dans ce journal. La visibilité de nos jours, c'est très important !

Autrefois, plusieurs revues nationales présentaient les travaux de recherche dans la langue du pays surtout lorsque cette dernière avait un statut international comme le français et l'allemand. Aujourd'hui, plus de 85 % des publications sont rédigées en anglais et cela comprend les revues nationales françaises et allemandes.

Il faut donc admettre que la mondialisation au niveau de la recherche en chimie est présentement une réalité et que cela vient du fait que les chimistes du monde entier ont compris qu'il était impératif de pouvoir disposer d'un outil de communication unique pour la publication de la recherche fondamentale et appliquée. Il faut bien dire que les chimistes ont depuis longtemps pris l'habitude de communiquer entre eux leurs résultats selon des normes communes. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée existe depuis belle lurette...

S'ils inventent un nouvel appareil leur permettant d'étudier les molécules sous un nouvel aspect, les chimistes s'entendent très rapidement sur un système unique de présentation des données. A titre d'exemple, il y avait, au début de

l'utilisation de la technique de résonance magnétique nucléaire, deux manières de rapporter les résultats. Les chimistes se sont vite ravisés pour ne conserver qu'un des deux systèmes.

Ils sont donc habitués à communiquer entre eux selon des normes précises. Je crois que c'est dans ce même esprit qu'ils en sont arrivés à choisir une langue technique écrite commune. Pour toutes sortes de raisons que je ne tiens pas à élaborer, celle qui a été sélectionnée est la langue anglaise. Comme on le sait, c'est aussi la langue parlée lors des congrès internationaux et cela quel que soit l'endroit sur cette planète. De plus, on utilise essentiellement l'anglais dans les congrès nationaux lorsque ces pays ont plus d'une langue nationale. C'est le cas du Canada et de la Suisse. Noter que dans ce dernier pays où il y a trois langues nationales, l'allemand, le français et l'italien, l'utilisation de l'anglais a l'avantage politique de constituer un terrain neutre.

Tous les chimistes du monde entier aimeraient pouvoir publier dans leur langue maternelle mais ils réalisent que l'on ne peut pas passer à côté du fait qu'il est essentiel d'avoir une langue commune pour tous. D'ailleurs, on pourrait penser que si les chimistes disposaient de logiciel de traduction, ils pourraient écrire leurs manuscrits dans leurs langues maternelles et les traduire par la suite avec l'aide de l'ordinateur. Cependant, comme chaque discipline a son langage spécifique, je doute que l'on puisse produire dans un proche avenir des logiciels adéquats pour chaque domaine de recherche et applicables à plusieurs langues nationales.

Évidemment, si cela existait, les scientifiques pourraient utiliser leur langue pour les publications. Mais, ils y gagneraient peu au bout du compte, car ils auront toujours le besoin de se rencontrer pour discuter entre eux.

A mon humble avis, il faut accepter l'évidence du besoin d'une langue technique commune qui puisse être utilisée au niveau des échanges internationaux que ce soit dans le domaine scientifique, celui des affaires ou autres. Nous en sommes rendus à la nécessité pour chaque personne le moins instruite, et qui a des besoins de communication au niveau international, de posséder un minimum d'anglais. Cela veut dire que ceux qui possèdent une

autre langue nationale devraient être bilingues du moins en partie.

On peut ne pas être d'accord mais il est clair que les chimistes et les scientifiques d'une façon générale vont continuer dans cette direction à court et à moyen terme. Cependant et cela étant dit, on est quand même en droit de se poser quelques questions. Par cette façon de faire, y a-t-il un danger réel de disparition ou tout au moins de marginalisation des langues nationales, et qu'arrivera-t-il aux cultures qui y sont rattachées ?

Dans le passé, il y a eu de nombreuses langues et cultures qui ont disparues de cette planète victimes de divers harcèlements parfois très violents qu'on arrivait cependant à justifier par des buts très nobles comme la gloire d'un Dieu, d'une race ou d'un pays. Si le passé est le garant de l'avenir, on peut donc se demander s'il y a danger de marginalisation de langues telles le français, résultat cette fois-ci d'un harcèlement peut-être plus subtil, justifié par des besoins de mondialisation de marché et qu'on peut peut-être définir comme la nouvelle religion pour lesquels certains sont prêts à tout sacrifier.

Autant vous dire que j'ai horreur de cette nouvelle religion pour laquelle le phénomène très actuel de la mondialisation est réduit à certains aspects économiques. Pourtant, il y a tellement de facettes différentes à la vie si on l'analyse un tant soit peu. Cette dernière est en effet d'une complexité qui dépasse l'entendement, et c'est cela qui en fait son extraordinaire richesse. On disait autrefois : « L'homme ne vit pas que de pain mais de toute parole qui vient de la bouche de Dieu » C'est encore vrai, et j'aime modifier cette vieille maxime de la façon suivante : « L'homme ne vit pas que de pain mais de toute parole correspondant à la Vérité ».

Il m'apparaît évident que les peuples naïfs qui ne se soucient guère de leur langue seront appelés à disparaître comme entité culturelle car c'est d'abord par la langue qu'un peuple exprime sa propre culture. Donc, seul les peuples qui réalisent présentement pleinement le danger seront en mesure de s'organiser en conséquence en vue de la préservation et de l'épanouissement de leur langue et de leur culture.

Que peut-on faire alors ? Évidemment, on peut prendre des mesures concernant l'éducation des jeunes pour

faire en sorte qu'ils puissent mieux réaliser par eux-mêmes l'importance de la relation langue-culture tout en leur expliquant que cela n'empêche pas un apprentissage de l'anglais ou de toute autre langue, car la communication entre divers peuples est aujourd'hui devenue une réalité qui n'est plus réservée à une élite restreinte. Cependant, n'entreprendre que l'éducation des jeunes, c'est à mon avis refuser de faire face à la réalité tout en se donnant bonne conscience. Que peut-on donc faire aujourd'hui ?

Considérons encore les publications. Personnellement, je crois que les publications de nature très pointues, de très haute spécialisation, qui ne sont lues et comprises que par les spécialistes de cette discipline, doivent être publiées en utilisant une langue technique commune qui pour le moment est à peu près partout l'anglais.

Les publications de culture scientifique et de culture

Il y a, à mon avis, d'autres types de publications que l'on devrait valoriser et qui pourraient être publiées uniquement en français. On sait que tout bouge très rapidement sur cette terre et la science est une des principales responsables de ce tourbillon. Elle est aussi elle-même prise à ce jeu. Il y a des domaines très pointus qui ont connu leurs heures de gloire. D'autres sont en émergence pendant qu'il y en a qui demeurent toujours d'actualité. De nouvelles techniques se développent. Des disciplines se fusionnent permettant des déblocages inattendus. La physique envahit la chimie pendant que cette dernière envahit la biologie ce qui a pour résultat de bouleverser les sciences médicales ainsi que l'industrie basée sur la haute technologie.

Comme la science déborde maintenant largement son propre champ d'activité, le scientifique a maintenant plus que jamais deux missions : rapporter ses résultats de recherche très pointus et participer au développement scientifique de sa propre communauté par une transmission appropriée des connaissances acquises.

S'il y a restructuration du savoir, il est important que cela soit transmis correctement. Pour cela, il faut pouvoir lire des

articles de synthèse sur les nouveaux développements qui soient écrits d'une manière compréhensible pour un public général. Présentement, les chercheurs se laissent convaincre assez facilement d'écrire des articles de revue résumant leurs travaux ou ceux de leur spécialité très pointue, mais rares sont ceux qui acceptent la rédaction d'articles de nature plus générale. On les dit trop préoccupés par leurs travaux. Pourtant, je crois qu'ils vont devoir aller plus loin, jusqu'à écrire des articles d'opinions de façon à ce qu'ils puissent participer ouvertement au débat de société qui est présentement nécessaire. On dit qu'ils détestent la controverse. C'est peut-être parce qu'ils dépendent et de leurs pairs et des gouvernements pour les subventions de recherche qu'ils n'osent pas trop franchir la barrière du politiquement correct. Cependant, vu que d'une part les subventions gouvernementales deviennent de plus en plus rares, il semble évident qu'il y aura de toute façon une restructuration majeure du financement de la recherche. Les chercheurs vont devoir de plus en plus exprimer leur opinion sur la science, mais aussi sur la façon de la faire, de la financer ainsi que sur l'impact socio-économique qu'elle peut représenter. Les chercheurs en auront aussi à dire sur ce fameux transfert des connaissances du fondamental vers l'appliqué dont le but est la création d'entreprises produisant des biens de consommation dits de valeur ajoutée.

En d'autres mots, il est temps que les chercheurs se réveillent et commencent à exprimer ce qu'ils pensent pour ainsi participer pleinement au développement de leur propre communauté culturelle. Ici, le choix de la langue ne se pose pas. De plus, pour décrire, analyser, comparer, critiquer, prendre position ou même philosopher, il est clair qu'il n'y a rien de tel que sa langue maternelle pour le faire aisément. On peut même y prendre plaisir.

Ce genre d'échange d'opinions ne devrait pas être restreint à une communauté particulière mais plutôt s'étendre à toute la francophonie. Pour cela, les scientifiques francophones des différents pays devraient d'abord avoir l'opportunité de se rencontrer un peu plus souvent et de voir par la suite, selon les disciplines, s'il n'y aurait pas déjà des véhicules de communication déjà existants.

Serait-il approprié de démarrer des symposiums entre scientifiques des pays francophones ? Pourquoi pas, l'ACFAS ici pourrait peut-être démarrer ce genre de rencontre dans certaines disciplines. Je verrais bien une rencontre tous les deux ans entre chimistes organiciens belges, québécois, français et suisses par exemple discutant de sujets pointus scientifiques ou autres.

Les publications de bonne vulgarisation

La publication en français d'articles de revue pouvant même traiter de sujets pointus et vulgarisés pourrait aussi devenir attrayante pour les chercheurs en autant que ces articles puissent atteindre un public qui dépasse les frontières nationales, voire tous les spécialistes d'une discipline donnée à l'intérieur de la francophonie. Dans ce cas, il faudrait trouver ou inventer le médium de communication approprié.

J'ai récemment découvert *L'Actualité Chimique* de la Société Française de Chimie. C'est une excellente revue traitant de sujets variés et intéressants. Curieusement, la revue canadienne équivalente porte le même titre : *Actualité Chimique Canadienne*. Je crois que les deux revues auraient avantage à s'échanger des articles. Cela pourrait se faire aussi avec la revue de l'Ordre des Chimistes ou l'Interface de l'ACFAS !

Un ancien président de la Société Française de Chimie, M. Jean-Baptiste Donnet a d'ailleurs signé la page éditoriale en mai 1995 de *L'Actualité Chimique*. Son article est intitulé « L'abandon de notre langue : risque pour la communauté des chimistes ». En voici un extrait :

« *La chimie n'est pas seulement une discipline académique pour laquelle l'uniformité de langue, c'est-à-dire l'anglais, est mondiale. En fait, c'est aussi une technologie, carrefour de nombreuses autres disciplines fondamentales et appliquées, domaines dans lesquels la prééminence de la langue anglaise est souvent moins bien établie qu'en chimie (ex. : mathématiques, mécanique, etc.). La chimie est aussi un secteur économique mettant en jeu des éléments humains, sociaux, juridiques et culturels pour lesquels le choix de la langue est d'une importance détermi-*

nante et il y aurait un risque grave à abandonner la pratique de notre langue ».

Le français, langue scientifique parlée au travail

J'aimerais, en terminant, aborder le sujet de la langue parlée au travail. J'ai déjà expliqué ce qui se passe dans mon propre laboratoire ou le français est la langue d'usage pour les cours gradués et les séminaires de recherche des étudiants.

En est-il de même au niveau de l'enseignement supérieur dans les universités francophones du Québec ? Les cours gradués se donnent-ils généralement en français dans les universités francophones ? Cette langue est-elle toujours privilégiée lors des séminaires de recherche des étudiants ? Si ce n'est pas la coutume dans certains laboratoires, je crois que c'est la responsabilité des autorités universitaires de veiller à ce que ce genre de situation soit corrigé, et cela quel que soit la notoriété du laboratoire ou du directeur de recherche en question.

On peut maintenant examiner de plus près la situation de la langue française dans les laboratoires gouvernementaux et industriels privés. J'ose espérer que la langue française est au même niveau que l'anglais dans les laboratoires du gouvernement du Québec. En est-il de même pour les laboratoires fédéraux et ceux de l'industrie ?

Le français étant la langue de la majorité des Québécois, il me semble normal qu'elle devrait être sur un pied d'égalité avec l'anglais. Ce n'est pas le cas présentement dans les laboratoires fédéraux et dans l'industrie privée. Les Québécois non francophones n'utilisent présentement, essentiellement que l'anglais. Cela vient du fait que lorsqu'il y a communication plus ou moins officielle à l'intérieur de ces milieux, la règle actuelle est celle de l'anglais.

Je sais qu'il y a eu progrès au cours des dernières années. Le français devient de plus en plus l'une des deux langues parlées au travail. Je crois cependant qu'il est temps de compléter ce cheminement. A mon avis, le temps est venu pour les dirigeants des institutions fédérales et

privées du Québec de promouvoir le principe d'un usage équivalent de l'anglais et du français pour les communications orales. Ce n'est pas seulement une question de respect vis-à-vis de la communauté francophone et de sa culture, c'est un droit qu'elle possède. Après tout, elle est majoritaire au Québec. Elle se sentirait plus en sécurité culturellement et pourrait commencer à se sentir partie intégrante importante dans ce pays, ce qui n'a jamais été complètement le cas jusqu'à présent.

En même temps, la nécessité étant la mère de l'invention, cela permettrait aux autres communautés culturelles de réaliser la nécessité de parler le français pour fonctionner normalement et cela aurait

pour effet de favoriser l'intégration des immigrants à la culture Québécoise. D'ailleurs, il me semble qu'un Québécois, quelles que soient ses origines, devrait être en mesure de s'exprimer en français. On a tous des devoirs d'être de bons citoyens dans un pays.

La culture française nord-américaine constitue un des éléments les plus dynamiques du Canada. Ses nombreuses réalisations dépassent largement ses frontières. Elle a, à mon avis, gagné son droit existentiel en contribuant d'une manière très positive à l'avancement de l'humanité. Pourquoi ne pourrait-elle pas vivre dans des conditions normales pour assurer son développement futur ? Nous avons d'ailleurs au Québec l'avantage de

vivre une expérience assez particulière qui pourrait peut-être servir de référence à d'autres. N'étant pas souverain, nous dirigeons vers une sorte de souveraineté-association qui reste à être précisée tout en étant entourée d'une mer anglophone nord-américaine. Nous avons comme défi de trouver les moyens essentiels pour continuer de nous développer dans ce contexte. Si nous réussissons ce projet, à mon avis fascinant, il pourra aussi servir d'exemple. Pourquoi pas ! Les pays de la Communauté européenne seront peut-être appelés à vivre dans le futur une situation analogue, quoique plus complexe étant donné le plus grand nombre d'états nationaux en cause.



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

CNRSFormation

au service de l'Entreprise

du 7 au 11 octobre 1996 à TOULOUSE (31) **Techniques chromatographiques HPLC**

du 14 au 18 octobre 1996 à BONDY (93) **Spectrométrie d'absorption atomique Initiation**

du 14 au 18 octobre 1996
et du 18 au 21 novembre 1996 à LYON (69) **Formation de la Personne Compétente à la radioprotection (option IIA sources scellées)**

du 14 au 18 octobre 1996
et du 2 au 5 décembre 1996 à LYON (69) **Formation de la Personne Compétente à la radioprotection (option IIB sources non-scellées)**

Catalogue, programmes et inscriptions :

CNRSFormation

1 place Aristide Briand - 92195 MEUDON Cedex - FRANCE

Téléphone : (33.1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33.1) 45 07 59 00

Une rencontre de chimistes au plus haut niveau : le Bürgenstock 1996

Guy Ourisson*, Guy Solladié**

Depuis plus de trente ans, la première semaine de mai, une centaine de chimistes convergent vers un des sites les plus spectaculaires de la Suisse centrale : le domaine des hôtels de grand luxe du Bürgenstock, sur une falaise qui domine le lac des Quatre Cantons. Les Conférences de « stéréochimie », qui font partie maintenant des « Euroconférences », ont été fondées avec l'aide du Conseil de l'Europe par André Dreiding, qui suivit le modèle des Gordon Conferences (par le relais des premiers Geco auxquels il avait participé). Le titre de ces réunions ne doit pas faire illusion : le programme des Conférences du Bürgenstock a toujours été très œcuménique, et n'a guère exclu... que les réactions d'atomes isolés. Mais la biologie moléculaire, avec Monod, Hélène ou Perutz, la catalyse hétérogène, avec Ertl ou Somorjai, la chimie bioinorganique avec Lippart, la topochimie avec Schmidt ou Addadi, la biologie structurale, la dynamique moléculaire, la synthèse combinatoire, les abzymes, les cultures de cellules végétales avec Zenk, la superconductivité organique avec Bechgaard, les synthèses les plus audacieuses avec Woodward en son temps, ses avatars plus récemment, etc. : toutes les branches de la chimie au sens le plus large ont été présentées au cours des années, au niveau le plus élevé qui se puisse rencontrer, et avec des discussions d'une intensité et d'un intérêt sans égales ailleurs.

* Université Louis Pasteur, Centre de Neurochimie, 5, rue Blaise Pascal, 67084 Strasbourg.
Tél. : 88.60.05.13. Fax : 88.60.76.20.

** EHICS, Laboratoire de stéréochimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.
Tél. : 88.41.68.31. Fax : 88.61.65.31.

Les Conférences du Bürgenstock sont un instrument exceptionnel d'information sur les problèmes les plus récents et les plus modernes de la chimie - avec, cependant, un poids particulier vers la chimie moléculaire.

En 1996, comme malheureusement presque tous les ans, les chimistes français, universitaires et industriels, ont été beaucoup trop peu nombreux à profiter du programme qui est résumé ci-dessous. Il nous semble donc nécessaire de rappeler que les demandes d'inscription sont sollicitées tous les ans au début de l'année, qu'elles peuvent être envoyées au secrétariat, c/o Prof. Klaus Muller, Hoffmann la Roche, Bâle, que les plus jeunes participants peuvent bénéficier de bourses de la Fondation Européenne des Sciences, et que pour les autres les tarifs, dans ces hôtels de luxe, restent raisonnables puisque la réunion a lieu une semaine avant l'arrivée des hôtes habituels (et sert en partie à former le personnel des hôtels !). La participation au Bürgenstock est l'un des moyens les plus efficaces de s'informer sur les avancées extrêmes de notre science. Profitons-en, comme les chimistes des autres pays en profitent !

La Conférence de 1996

La Conférence de 1996 a réuni 131 participants, dont 16 conférenciers. Le président était le professeur François Diederich, de l'École Polytechnique fédérale de Zurich. Même en tenant compte de la présence d'un Français comme « hôte d'honneur » et d'un autre comme « modérateur », la présence française n'était pas vraiment numériquement satisfaisante, comme le montre le *tableau* suivant :

Pays d'origine	Universitaires	Industriels	Conférenciers
Suisse	18	21	
Allemagne	17	9	2
États-Unis	2	2	8
Royaume-Uni	5	4	1
France	4	5	
Pays-Bas	2	2	2
Israël	2		
Japon	2		1
Autriche	1		
Pologne	2		
Croatie	2		
Hongrie	2		
Italie	1	1	
Irlande	1		
Canada	1		
Portugal	1		
Norvège	1		
Suède	1		
Belgique	1	2	
Australie	1		

Les conférences ont été, comme d'habitude, d'un excellent niveau, et très variées. Le temps réservé aux discussions a été, suivant la tradition bien établie au Bürgenstock, beaucoup plus long que ce n'est habituellement le cas. Voici quelques indications sur les exposés présentés ; on notera leur variété, qui est encore accentuée par le fait que le programme reste, chaque année, un secret bien gardé jusqu'à l'arrivée des participants au Bürgenstock :

A.G. Myers (Caltech) : Synthèse totale de la néocarzinostatine, dont la difficulté extrême découle notamment de la grande instabilité des intermédiaires.

R. Ghadiri (Scripps) : « Architecture moléculaire » appliquée à la synthèse de nanotubes, réalisés à partir de macrocycles constitués uniquement d'aminoacides dont la configuration est

inversée périodiquement pour assurer leur empilement par liaisons hydrogène.

JoAnne Stubbe (MIT) : Étude détaillée de la réduction de l'adénosine en 5'-désoxyadénosine par la ribonucléotide-réductase, faisant intervenir la coupure de la liaison 5'-C-O par un radical fixé sur le S d'une cystéine.

D.A. Dougherty (Caltech) : Chimie du cerveau, par électrophysiologie. L'hypothèse de fortes interactions associatives entre les noyaux aromatiques d'acides aminés et les cations alcalins a suscité une discussion particulièrement vive.

J. Siegel (San Diego) : Topologie moléculaire permettant de construire des ensembles présentant différents types de cavités, des arrangements en hélice, des rotaxanes, des caténanes, en développant des concepts analogues à ceux qu'ont introduits J.-M. Lehn et J.-P. Sauvage.

B. Meijer (Eindhoven) : Synthèse contrôlée de dendrimères, dont certains ont pu être obtenus à grande échelle. Utilisation pour encapsuler dans les cavités qu'ils présentent des molécules comme des colorants. Le problème très difficile de la mise en évidence de la

chiralité des dendrimères a fait l'objet d'une discussion intense.

J.S. Moore (Urbana) : Architecture moléculaire utilisée pour la construction de macrocycles à partir de noyaux aromatiques reliés par des acétyléniques. Les sels métalliques, en se chélatant spécifiquement, orientent l'empilement des molécules dans les cristaux pour donner, selon la nature des contre-ions, des arrangements linéaires ou de type adamantane.

A. Hirsch (Erlangen) : Chimie du C₆₀-fullerène : cyclopropanation conduisant à des di-, tri-, tétra-adduits.

F.A. Quiocho (Houston) : Comparaisons structurales fines de familles de protéines dont ont été établies les structures moléculaires avec une précision exceptionnelle. On dépasse là la simple description d'une structure, pourtant complexe, et les conclusions sont tirées de l'accumulation de données comparatives et très précises.

D. Lilley (Dundee) : Acides ribonucléiques ramifiés, influence des ions Mg⁺⁺ sur la structure d'ensemble des RNA et DNA. On est loin des hélices régulières...

H. Bock (Francfort) : Chimie minérale structurale vue du point de vue de la chimie supramoléculaire ; interactions dans les cristaux, comparaison avec les calculs théoriques.

T. Shibasaki (Tokyo) : Utilisation impressionnante de complexes hétéro-bimétalliques La/Li en synthèse asymétrique catalytique : hydrophosphorylation, nitro-aldolisation, réactions de Michael.

H. Schmidt (Constance) : Nouvelles synthèses de glycosides, application à la synthèse de glycosphingolipides.

Clark Still (Columbia) : Synthèse combinatoire appliquée à un peptid-récepteur simplifié, pour fixer, par exemple, un stéroïde par une séquence peptidique. Le problème de la sélection des billes portant le bon peptide est assuré par des colorants et un tri visuel spectaculaire.

La première semaine de mai, le temps est incertain en Suisse centrale, et peut aller de la neige au plus beau soleil. Il a quand même permis, en 1996, de profiter des après-midis libres.

Journées Centre-Est de la Société Française de Chimie

Lyon, 19-20 septembre 1996

Ces Journées sont organisées par les sections régionales Rhône-Alpes, Bourgogne-Franche-Comté et Auvergne de la SFC.

Principaux thèmes : chimie organique, chimie analytique, chimie du solide, chimie physique, catalyse, chimie de coordination, matériaux polymères et élastomères, chimie pharmaceutique.

Renseignements : A. Tranquard, Université Lyon I. Tél. : 72.44.82.31. Fax : 72.43.13.96.

Recommandations aux auteurs

I - Nature et contenu des articles

L'Actualité Chimique est un périodique qui vise essentiellement à assurer des **échanges** de connaissances, d'idées, de points de vue entre professeurs des enseignements supérieur et secondaire, chercheurs, industriels et étudiants.

En conséquence, la revue présente, outre des **articles scientifiques de haut niveau** relatifs, notamment, à des avancées importantes des connaissances ou des procédés industriels, des **textes relativement brefs** (au maximum, 10 à 15 pages dactylographiées avec double interligne), **actuels, accessibles à l'ensemble des lecteurs**, ne comportant que la bibliographie essentielle (15 à 20 références au maximum).

Les textes publiés dans *L'Actualité Chimique* sont destinés, en général, à être lus par des chimistes non spécialisés dans votre domaine. Il est donc indispensable :

- d'éviter toute rédaction ésotérique,
- d'expliquer toute abréviation,
- de commencer par une introduction de quelques lignes pour situer l'article,
- d'illustrer les articles par des figures et tableaux.

II - Recommandations d'ordre technique

Les manuscrits soumis à *L'Actualité Chimique* doivent nous parvenir sous deux formes :

• Sur trace papier, en 3 exemplaires

Tableaux, figures et références sont appelés dans le texte.

Les tableaux, figures et les photos sont présentés séparément et accompagnés d'une légende en français (comme le texte apparaissant dans les figures). L'original de ces documents doit nous être fourni pour pouvoir être directement cliché par l'imprimeur.

• Sur disquette

Système MAC, version Word 5 disquette 3"1/2.

A défaut, système PC, version Word 5 ou sauvegarder en code fichier TXT, ou MCW, sur disquette 3"1/2 basse densité. Indiquer le logiciel utilisé.

Important

Tout manuscrit doit être accompagné :

- D'un **résumé français** et d'un **résumé anglais** (pas plus de 10 lignes dactylographiées), pour une diffusion maximale de la revue,
- De la **traduction du titre en anglais**,
- De **mots clés** (maximum 5), en français et en anglais.
- Des renseignements suivants : le **nom**, le **prénom** des auteurs, leur **fonction** (professeur, ingénieur, etc.), l'**adresse** complète avec le **téléphone**, le **Fax** et l'adresse électronique (e.mail).

Les délais de publication sont appelés à être réduits et à tendre vers une moyenne de un à deux mois.

Recherche et stratégie d'entreprise dans l'industrie chimique, 11e Carrefour des entreprises de l'industrie chimique, Paris, 15 février 1996

Compte rendu établi par **Gérard Montel**

Research and firms strategy in chemical industry

This paper gives a summary of the convergent points of view adopted as well as by French chemical industry and government, in view to realize a new strategy of cooperation between industry and public research, the aim of which being a true partnership.

Nouvelle stratégie de recherche, partenariat, recherche publique, industrie.

New strategy for research, industry, public research, partnership.

Dans le vaste domaine de la chimie, l'industrie et la recherche publique sont-elles à la veille d'un renouveau et d'une extension de leurs relations déjà si fécondes ? Le foisonnement actuel des réflexions, des rencontres, des prises de position, des décisions tend à le faire croire.

L'Actualité Chimique s'est déjà fait l'écho de cet important mouvement en rendant compte d'orientations qui prenaient forme dans les instances officielles, de diverses initiatives, de difficultés rencontrées et de succès remarquables [1-2].

Le 11e Carrefour des entreprises de l'industrie chimique, organisé par l'Union des Industries Chimiques, a constitué une contribution d'un grand intérêt à l'évolution des idées relatives à l'optimisation indispensable, dans le contexte bien connu de la mondialisation de l'économie et de l'émergence de nouveaux acteurs particulièrement dynamiques dans les pays en voie de développement, des relations entre les milieux de la recherche et des entreprises.

Ce 11e Carrefour, intitulé : « Recherche et stratégie d'entreprise dans l'industrie chimique », s'est référé

au très intéressant rapport, présenté sous le titre « *Science et technologie pour l'industrie* »¹, qui a été élaboré à l'initiative et sous la direction de la commission Innovation-Recherche de l'Union des Industries Chimiques, présidée par Pierre Avenas, directeur de la recherche et du développement d'Elf Atochem.

Ce rapport a été diffusé auprès de nombreux responsables de la recherche publique : *L'Actualité Chimique* en a présenté, avec l'accord de l'UIC, le premier fascicule où se trouvent introduits les différents chapitres traités dans les autres fascicules [3].

Il présente plusieurs secteurs de la recherche fondamentale en chimie où, selon l'industrie chimique, un approfondissement des connaissances - notamment fondamentales - pourrait donner naissance à d'importants développements industriels.

Le 11e Carrefour, auquel ont participé non seulement de nombreux représentants des entreprises industrielles, mais aussi des représentants des ministères concernés et des établissements de recherche publics, s'est essentiellement situé au plan stratégique.

C'est ainsi que, dans son introduction, Jean Gauvin, président de l'Union des Industries Chimiques, a rappelé que, de 1980 à 1992, les dépenses de recherche-

développement ont crû de 120 % dans l'industrie chimique, que les effectifs de la R et D y ont augmentés de 50 %, que la recherche industrielle y a conduit, à 90 %, à des applications. Il s'est alors interrogé sur le caractère éventuellement excessif d'un tel développement.

La réponse à cette question est complexe, comme l'ont montré les exposés présentés au cours de la réunion, dans la mesure où c'est la philosophie même de la démarche de recherche qu'il convient peut-être de reconsidérer, en lui associant davantage la recherche publique.

Sans respecter l'ordre de présentation des exposés, nous essaierons ici de dégager les différentes composantes du problème, certaines conceptions originales, et une convergence très prometteuse qui semble s'installer au sein de la chimie française.

Un exposé très stimulant a été présenté par Joël de Rosnay, directeur du développement et des relations internationales à la Cité des Sciences et de l'Industrie (La Villette) où il a mis en relief la créativité permanente de la chimie, s'agissant de ses grandes réussites récentes ou du panorama des principales innovations qu'elle prépare.

La créativité permanente de la chimie

Dès l'instant que la chimie a établi des relations avec les deux disciplines voisines que sont la physique et la biologie, elle est étroitement associée aux « découvertes, inventions et innovations qui ont permis de construire la société moderne. La nouvelle chimie, qui se nourrit aujourd'hui de nombreuses disciplines scientifiques et techniques, ouvre une nouvelle ère des matériaux et des procédés pour les années 2000 ».

« Parmi les avancées scientifiques déterminantes de ces dernières années, certaines ont directement influencé les progrès de la chimie :

- La rencontre entre chimie organique et biotechnologies a été particulièrement féconde : chimie des peptides, chimie des oligonucléotides, étude et synthèse de récepteurs, production d'anticorps monoclonaux à partir d'antigènes de synthèse, mutagénèse dirigée.
- Un autre secteur de développement a résulté de la convergence de la chimie et de l'informatique, systèmes d'assistance à la synthèse chimique ; logiciels experts dans la CAMD ; automatisations de l'analyse et de la synthèse de peptides, de nucléotides et de polysaccharides ; « mapping » et modélisation des synthèses nucléiques et protéiques ; ingénierie des protéines.

Ces percées scientifiques et technologiques ont conduit à des applications déterminantes dans les domaines suivants : modélisation moléculaire, catalyse enzymatique, reconnaissance moléculaire, nanotechnologies, composants électroniques moléculaires, chimie combinatoire, galénique moléculaire ».

Il en résulte de nouvelles orientations pour l'éducation et la recherche.

Toutefois, sur le terrain, la mise en œuvre industrielle des multiples potentialités de la chimie soulève des difficultés multiples auxquelles se trouvent confrontés les directeurs de recherche et développement des entreprises : cette situation a été illustrée par la conférence de Pierre Avenas, directeur de la recherche-développement d'Elf Atochem, pour ce qui concerne plus particulièrement la pétrochimie et les polymères de grande diffusion.

Contexte et enjeux de la recherche-développement dans l'industrie chimique

P. Avenas a clairement mis en évidence les difficultés engendrées par les aléas politiques et économiques, après la période faste des « 30 glorieuses », de 1945 à 1975.

« L'époque actuelle (lui) paraît caractérisée par une difficulté exacerbée à prévoir », du fait :

- des chocs pétroliers de 1973 et 1979, suivis par le contre-choc de 1986 et la période actuelle « où le pétrole est considéré comme abondant et durablement bon marché » (figure 1) ;
- des fluctuations financières, le krach financier du 19 octobre 1987 n'ayant pas entraîné la grande dépression économique redoutée ;
- de la disparition du système soviétique, qui n'a pas encore ouvert les nouveaux marchés annoncés ;
- de la crise récente de 1990-1993, qui a touché non seulement les États-Unis et l'Europe, mais aussi le Japon en dépit de sa remarquable dynamique industrielle.

Par ailleurs, « la prévision technologique reste un exercice périlleux », ainsi :

- l'essor des céramiques annoncé en 1970 ne s'est pas produit ;
- le développement de la biotechnologie dans la chimie de base, prévu en 1980, ne s'est pas réalisé ;
- le remplacement des polymères de grande consommation par des polymères « de spécialité » ne s'est pas vraiment produit (peu de polymères complètement nouveaux sont apparus à l'échelle commerciale depuis 1960, à l'exception de l'émergence spectaculaire du polypropylène et de l'apparition des polycarboxylates).

Toutefois, en dépit de ces difficultés, la chimie se trouve dans une situation plutôt favorable, du fait qu'elle se situe en amont de l'activité industrielle, et qu'elle s'adresse à tous les secteurs industriels en aval : elle peut ainsi compenser les secteurs en difficulté par ceux qui sont plus porteurs.

Dans ce contexte économique et social, « le bon équilibre dans le management de la R et D » se situe entre :

- la recherche exploratoire, en liaison avec la recherche publique (la recherche « corporate ») qui donne des résultats du type « technology push » ;

- la recherche appliquée, qui relève du « market pull ».

« Le dialogue constant (entre ces deux composantes) doit permettre de minimiser le temps qui s'écoule entre l'apparition d'une innovation au laboratoire et la mise sur le marché des produits ».

Ce dialogue, précisément, s'est situé au centre des autres conférences, où le rôle de premier plan qu'est appelée à jouer la recherche publique a été souligné.

Tel a été le cas de la conférence présentée par Lucien Fahy, président-directeur général d'une PME, la Sarpap.

Comment acquérir, maintenir et développer la compétence technologique dans une entreprise moyenne

L. Fahy a apporté, en effet, un intéressant témoignage sur la relance d'une PME en difficulté à la faveur d'une étroite collaboration avec plusieurs laboratoires universitaires.

Cette PME, créée en 1964, était essentiellement orientée vers le marché du bâtiment : vendue en 1989 alors que sa situation était apparemment saine, celle-ci s'est dégradée du fait du déclin de son marché ; elle est devenue très difficile en 1991-92, quand L. Fahy l'a rachetée.

Après avoir renouvelé la production, modifié l'équipe, ouvert l'entreprise sur l'exportation, avec l'appui de plusieurs équipes universitaires (milieu que L. Fahy connaissait, contrairement à ses prédécesseurs), les activités ont repris.

L'entreprise dispose d'un service de R et D : elle a déposé sept brevets en deux ans, et est désormais en mesure de se lancer vers d'autres produits et d'autres marchés. Elle a créé de nombreux emplois (les effectifs passant de 33 en 1993 à 57 en 1995), et les perspectives d'évolution à 3 ans permettent d'envisager une augmentation très sensible du chiffre d'affaires.

Il s'agit ici d'un exemple significatif de l'aptitude des PME à valoriser le potentiel scientifique de la recherche publique française.

Une présentation différente, mais tout aussi convaincante, de la fécondité potentielle des nouvelles relations qu'il convient d'établir entre la recherche publique et les entreprises a été faite par François Guinot, président-directeur

général de Rhône Poulenc Chimie, en considérant alors le cas des grandes entreprises.

La coopération entre les entreprises et la recherche publique : de la réalisation de coopérations ponctuelles à l'élaboration de stratégies communes

F. Guinot a souligné que l'industrie chimique européenne se trouve à un moment critique de son existence.

Si l'Europe est, en effet, actuellement leader mondial, on peut se demander si elle va le rester longtemps : dans quelque temps, 70 % des produits manufacturés proviendront de l'Asie du Sud-Est, et 40 % de ces produits y seront consommés.

Les prix de nos nouveaux produits devront être fixés sur leur *valeur d'usage* (comme en pharmacie), et non plus sur leur coût de production : la marge récupérée par l'industrie devrait être ainsi améliorée, la valeur d'usage se situant au-dessus des prix calculés sur des coûts de production qui ne peuvent qu'être abaissés par les gains de productivité.

L'industrie chimique doit donc changer en profondeur, trouver de nouvelles voies. Elle se doit tout d'abord de supprimer la frontière abrupte qui existe entre elle et ses clients : une zone d'échanges doit s'établir entre vendeur et acheteur, le premier pouvant aider le second à résoudre ses problèmes majeurs.

L'innovation doit par ailleurs y prendre une dimension nouvelle, et des stratégies communes doivent être élaborées avec la recherche publique, de telle manière que l'industrie se porte vers les nouvelles frontières de la chimie.

Par chance, ces nouvelles frontières industrielles apparaissent conjointement avec de nouvelles frontières scientifiques, qui se situent aujourd'hui au niveau des progrès considérables accomplis dans la compréhension des relations entre structure et réactivité : *on passe actuellement de la diversité à la complexité.*

Il faut que s'établisse un vrai dialogue entre recherche publique et industrie, que des recherches multidisciplinaires soient engagées, qu'une véritable communauté scientifique soit créée entre les entreprises (y compris les PME) et les chercheurs de la recherche publique où toutes les parties trouveront bénéfice.

On peut se référer à cet égard au programme Bio-Avenir qui a donné un souffle extraordinaire à la recherche en pharmacie grâce à un processus de résonance : les problèmes de confidentialité, de publication y sont réglés. Il faut également tenter ce type d'approche en chimie, de *l'innovation en partenariat.*

Cet appel de l'industrie chimique à la recherche publique trouve un écho tout à fait favorable au ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, qui est nettement

apparu dans l'exposé de Pierre Potier, directeur général de la Recherche et de la Technologie.

La politique d'ouverture de la recherche publique vers le monde industriel

Le monde de l'industrie et le monde de la recherche se distinguent nettement par leurs vocations.

Selon Pierre Potier, « la caractéristique essentielle de l'industrie est son potentiel de gain de productivité qui lui permet d'assurer la coexistence nécessaire de la croissance du pouvoir d'achat et de la stabilité des prix..., et de susciter des emplois riches en qualification. Il faut affirmer le caractère irremplaçable de la contribution au bien public de l'activité industrielle. »

S'agissant de la recherche scientifique, P. Potier a souligné que « c'est la seule méthode nouvelle disponible pour tenter d'échapper à l'écrasement des individus sous le poids des grands nombres : l'objectif le plus haut qui puisse être assigné à la recherche est celui de nous aider à trouver comment échapper au massacre des plus faibles lorsque l'humanité va dépasser dix milliards d'individus, c'est-à-dire dans une petite cinquantaine d'années... demain. »

« Ceci permet de mettre l'accent sur une divergence fondamentale des objectifs scientifiques et des objectifs industriels : c'est une divergence d'ordre temporel. Quelques dizaines d'années les séparent. Cela suffit à établir dans leurs identités distinctes, la république des savants d'une part, le monde industriel d'autre part, tous les deux (faisant de l'affirmation d'une autonomie aussi complète que possible la condition même de leur succès. »

« Toutefois, des liens de connivence extrêmement solides et profonds se sont établis entre recherche et industrie. »

« Comment comprendre, dans ces conditions, qu'après des dizaines d'années de politique d'ouverture, nous nous trouvions encore aujourd'hui face à un bilan qui nous laisse tous globalement insatisfaits, et tout particulièrement nous autres Français ? L'explication qui paraît la plus plausible doit être recherchée dans l'usage qui a été fait jusqu'ici de l'ouverture, et en particulier de l'usage tactique répété, quasi continu, qu'a fait

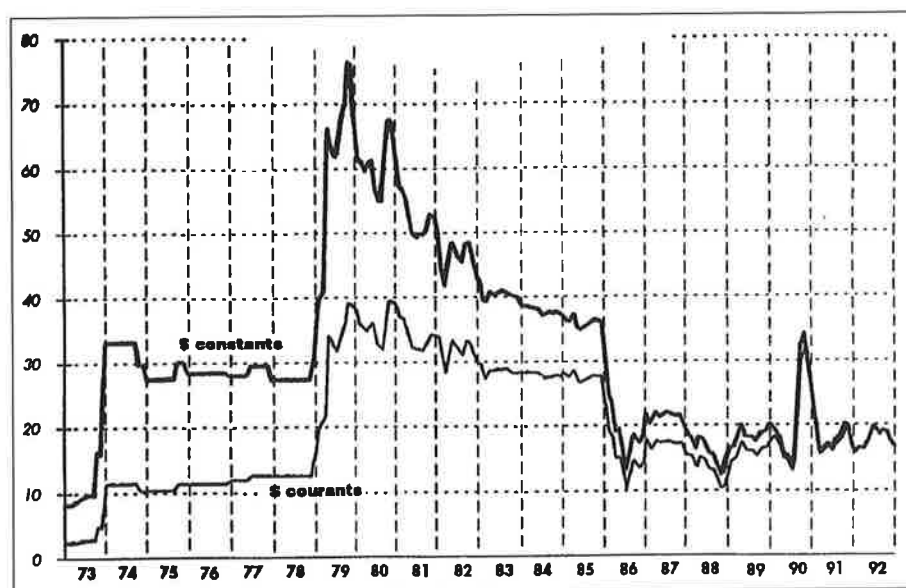


Figure 1 - Prix du pétrole brut arabian light (en dollars par baril).

l'État du lien recherche-industrie, à partir des années 60. »

« Nous avons subi l'application successive, puis alternée, et même simultanée, de deux opérations tactiques :

– celle qui a consisté à utiliser la recherche pour faire évoluer l'industrie (ouverture des chercheurs vers l'industrie pour obtenir la modification de cette dernière) ;
– celle qui a tenté d'utiliser l'industrie pour faire évoluer la recherche, et en particulier l'appareil de recherche publique (pilotage par l'aval). »

P. Potier a souhaité faire part de sa conviction, suivant laquelle « l'utilisation tactique répétée du lien recherche-industrie comme courroie de transmission des politiques publiques a considérablement usé et affaibli en France une voie naturelle d'interaction et de création, essentielle au maintien des grands équilibres dans le pays. Elle a exacerbé les revendications autonomistes des deux partenaires et créé un risque supplémentaire de blocage bureaucratique... Le résultat que nous voyons de plusieurs décennies de politique d'ouverture, c'est une recherche technique faible et une activité innovatrice insuffisante.

Paradoxalement, ce n'est pas le manque d'attention de l'État qui est en cause, mais bien l'excès... Un processus de dégradation est engagé et, même si certaines branches comme la chimie ont moins eu à souffrir que d'autres jusqu'ici, nous sommes en moyenne en situation d'alerte rouge. »

« Il est temps de revenir à une stratégie claire : démontrer, par la pratique gouvernementale, la priorité qui est accordée aux interactions recherche-industrie, non plus pour développer la collaboration recherche-industrie pour elle-même, mais bien pour obtenir des produits de cette collaboration appréciés en termes :

– de développement des compétences,
– de propriété industrielle,
– de création d'entreprises,
– de développement de réseaux de solidarité économique.

A travers toutes leurs initiatives, ce qui se développe sous nos yeux, c'est un domaine de *coresponsabilité des scientifiques et des industriels*. C'est ce domaine que nous devons travailler maintenant ensemble à mieux définir. »

« Ce copilotage passe, par exemple,

par le succès des exercices de choix de technologies-clés, le développement de la prospective scientifique et technique, et des opérations de veille scientifique et technique.

Pour exercer pleinement notre coresponsabilité, il faut que nous développons toutes les formes possibles de *cogestion*, à toutes les échelles possibles... et que nous construisions un *vrai système d'évaluation et de suivi* qui sera forcément un hybride de science, de politique, d'administration et d'industrie. »

Pour cela, P. Potier a suggéré deux directions de recherche :

– un système qui respecte la vie privée des uns et des autres (autonomie et confidentialité) ;

– un accord entre chercheurs et industriels sur un calendrier des opérations, tel qu'ils puissent s'y tenir.

Enfin, il faudra « s'engager à tout faire pour que les meilleurs produits de l'interaction recherche-industrie soient effectivement transformés en axes stratégiques de développement dans notre pays, en respectant la bonne adaptation de la taille des efforts et des structures à la taille des marchés.

Il ne s'agit évidemment pas de stopper la recherche, mais d'assurer en priorité la consolidation de ses réussites, l'acclimatation des acquis scientifiques. »

Conclusion

Comme on le voit, ce 11e Carrefour des entreprises de l'industrie chimique a été non seulement riche d'idées, mais également novateur. Il a véritablement joué son rôle de carrefour en dégagant une véritable convergence entre les points de vue exprimés par les industriels d'une part, et par le directeur général de la Recherche et de la Technologie qui a la responsabilité, entre autres, de l'évolution et de l'adaptation de la recherche publique aux nécessités actuelles.

Le document « *Science et Technologie pour l'Industrie* », réalisé par l'UIC, constitue une importante contribution à la démarche stratégique qui s'est dessinée au cours de cette journée.

Nous devons formuler le vœu que les idées exprimées se concrétisent rapidement dans les faits, à la faveur d'une nouvelle concertation entre entrepreneurs et chercheurs. La Société Fran-

çaise de Chimie est disposée, pour sa part, à en favoriser la mise en place.

Note

- 1 Disponible à l'UIC, Le Diamant A, Cedex 99, 92909 Paris-La-Défense.
Tél. : (1) 46.53.11.00.
Fax : (1) 46.53.11.05.

Référence

- [1] *L'Actualité Chimique*, 1996, 1, p. 5-26.
[2] *L'Actualité Chimique*, 1996, 1, p. 13 - 15.
[2] *L'Actualité Chimique*, 1996, 2-3, p. 5 - 14.

Réflexions à propos du 4^e Forum mondial de l'industrie chimique

Paris, 25-26 avril 1996

Georges Mattioda* *délégué général de la SCI*

Avec l'explosion démographique, est né un sentiment d'inquiétude général suscitant des besoins nouveaux dont l'essentiel s'est porté vers la demande de garanties exigées des collectivités humaines face aux atteintes de l'environnement.

Maintenir les choses en l'état, refuser *a priori* tout progrès, telle a été l'attitude de base générée par ce problème. Et le monde politique, bon gré mal gré, a dû intégrer cette donnée fondamentale qui, compte tenu de la poursuite de l'expansion de l'humanité due aux progrès, n'est pas prête de se tarir.

L'industrie, d'abord placée en situation de défense et parfois maladroitement inspirée, a réagi dans les années 80 prenant exemple, en Europe, de l'initiative du « Responsible Care » mis en œuvre en Amérique du Nord et lançant une vaste opération qui, dans les pays francophones, porte le nom de « Engagement de progrès. »

Cette charte de bonne conduite engage les industriels, notamment les chimistes, à progresser sur tous les indices mesurables de leur activité et en outre impose une politique de communication, pièce essentielle de l'édifice.

L'Engagement de progrès a été une initiative parallèle et concomitante à l'expansion de toutes les règles interna-

tionales visant à encadrer la production, le transport et la commercialisation des produits chimiques, d'abord les substances de base, puis les formulations, selon des modalités qui en cascade prévoient l'examen détaillé des produits de fort tonnage, puis de moyen tonnage et aboutissent à des études exploratoires concernant tout produit nouveau ou formulation nouvelle. Grâce à cette réaction volontaire et énergique, les industriels de la chimie ont permis la mise en phase de leur organisation interne avec les exigences des administrations et surtout se sont donnés les moyens d'une communication scientifique constructive et bien documentée.

Cette attitude suffira-t-elle à rendre confiance dans le progrès indispensable pour assurer la nourriture, le logement, la libre circulation d'une population qui a doublé depuis 1960 et poursuit sa croissance ?

C'est la question qui est posée aux scientifiques et aux économistes et qui fait mieux comprendre la notion du « développement durable » (sustainable development) que nos organisations internationales essaient de faire assimiler à des milieux peu disposés à les suivre dans cette voie.

En Europe, c'est le Cefic qui a brandi le flambeau et qui est aujourd'hui bien appuyé dans la plupart des ministères de l'industrie des nations européennes.

Plus récemment, un relais favorable a été pris par plusieurs ministères de l'Environnement et ce relais a, en particulier, été exprimé par Mme Corinne Lepage au

cours de son intervention au 4^e Forum mondial de l'industrie chimique qui s'est tenu à Paris, à la Maison de la Chimie, les 25 et 26 avril derniers.

Donner son appui au développement durable, c'est une position de principe qui, pour être pleinement acceptée, doit s'appuyer sur la démonstration d'une prise en compte totale des problèmes de l'environnement par l'ensemble de l'industrie.

C'est pourquoi, le Cefic publiera en juin 96 son second « Responsible Care Report » qui s'appuie sur les rapports environnementaux des grandes entreprises chimiques.

Faire savoir est devenu une priorité absolue, tel a été le message de M. Simon de Bree, président du Cefic (et de DSM) dans sa conférence au cours du Forum.

Entre 87 et 93, les émissions de NO_x dans l'air, produites par les usines chimiques européennes ont diminué de 10 % en Belgique, 13 % en Espagne, 20 % en France, 35 % en Hollande et presque 50 % en Allemagne.

Les rejets dans les eaux, exprimés en DCO ont chuté de 45 % en Allemagne, 40 % en Espagne et en Belgique, 33 % en France dans la même période. On peut multiplier ces exemples.

Mais le programme du développement durable ne se limite pas à l'environnement au sens traditionnel, il porte sur nos conditions de vie et doit être articulé à travers toutes les activités industrielles qui contribuent à notre santé, notre bien être et notre confort. C'est pourquoi, les partenariats interindustries progressent et articulent

* Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.
Tél. : (1) 45.55.69.46. Fax : (1) 45.55.40.33.

leurs actions. Cette perception a été particulièrement notée à la suite des conférences prononcées par M. H. Werner, président de Mercedes et de M. F. de Charantenay, directeur des recherches de Peugeot SA.

Dans le domaine du bâtiment et des travaux publics, M. H.P. Keitel, président de la grande entreprise allemande Hochtief, a montré l'importance d'une étroite coopération avec l'industrie chimique pour l'innovation dans le domaine des produits et des performances des matériaux.

Les problèmes d'innovation, source de progrès, sont totalement placés sous la dépendance de réflexions préalables à la conception de produits et de formulation en accord avec le développement durable.

Les recours aux ressources renouvelables, à des produits recyclables, aux sources nouvelles d'énergie, telles sont les recettes que le Pr. H. Felcht (Hoechst), les présidents J. Puechal (Elf Atochem), F. Guinot (Rhône Poulenc), H. Mori (Sumitomo), M. Winkhaus (Henkel), P. Kruger (Sasol) ont apportées, exemples à l'appui.

Cette réflexion doit aujourd'hui irriguer l'ensemble des activités industrielles de la chimie depuis le laboratoire jusqu'à la commercialisation, et les résultats de cette action tenace doivent être diffusés et expliqués.

Le président Jürgen Strube (BASF) a insisté en conclusion sur le fait que l'image de toutes les activités de branche de la chimie repose sur le produit de leurs

performances par la force de leur communication.

Le Forum a trouvé ainsi toute sa justification et contribuera, nous l'espérons, à rendre confiance à nos professions un moment ébranlées par la crainte de l'équation simpliste : chimie = pollution.

Car, si des scientifiques et des industriels sont capables d'analyser, d'émettre des bilans comparatifs, de mettre en place des contre-effets et de, finalement, résoudre les problèmes que le progrès fait peser sur l'environnement, ce sont les biologistes, les physiciens et surtout les chimistes dont l'activité est l'essence même de cette compréhension qui sont susceptibles de mettre en œuvre les solutions.

Pour le plus grand bien du progrès de l'humanité.

Nouvelles coordonnées de la SFC

Tél. : (1) 40.46.71.60

Fax : (1) 40.46.71.61

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie*

Chapitre 5 : Additifs alimentaires

A - Questionnaire

I - Exemples d'additifs alimentaires

1.1 - Notre nourriture contient :

- des aliments ou nutriments,
- des additifs,
- des contaminants,
- des auxiliaires technologiques.

Donner à chaque fois un exemple.

R :

- Nutriments : les nutriments fournissent l'apport énergétique nécessaire à la vie ; ils apportent des protéines, des lipides, des glucides, ainsi que des vitamines et des oligo-éléments.

- Additifs : ce sont des substances chimiques incorporées volontairement au cours de la fabrication des aliments ; elles empêchent les proliférations microbiennes ou les oxydations, ou bien elles préservent les qualités organoleptiques, sans nuire aux qualités nutritionnelles de l'aliment, ou encore elles améliorent l'aspect des aliments. Exemples : colorants, antioxydants, agents émulsifiants, gélifiants.

- Contaminants : ce sont des substances étrangères apportées accidentellement par le milieu extérieur. Exemples : résidus des traitements utilisés en agriculture (pesticides et insecticides retrouvés dans les végétaux) ou des produits utilisés dans les élevages (hormones).

- Auxiliaires technologiques : il s'agit de substances ajoutées uniquement dans un but technologique : elles exercent un rôle à un moment donné de la fabrication. Contrairement aux additifs, les auxiliaires ne devraient pas subsister dans les ali-

ments, ce qui n'est évidemment pas entièrement réalisable dans l'absolu. Exemples : agents de lavage (le lavage des légumes consommés crus est réalisé dans un bain légèrement javellisé pour éliminer les vers parasites et les germes bactériens), solvants (par exemple solvant d'extraction pour décaféiner le café).

1.2 - Les additifs alimentaires autorisés sont affectés d'un nombre précédé de la lettre E. Cette nomenclature est-elle française, européenne, mondiale ? Que signifie le sigle DJA ?

R : Européenne ; DJA : dose journalière acceptable pour l'homme.

1.3 - Il y a environ 50, 100, 250 ou 400 additifs autorisés ?

R : 400.

1.4 - Quel est le code correspondant aux conservateurs ?

R : Série 200.

1.5 - Citer un additif correspondant à la catégorie E 100 et E 199 (colorants alimentaires).

R : Chlorophylle, tartrazine, carotène.

1.6 - Citer un additif correspondant à la catégorie E 300 à E 321 (antioxydants).

R : Acide ascorbique.

1.7 - Indiquer la catégorie à laquelle appartiennent les additifs suivants :

E 101 Riboflavine	Colorant
E 226 Sulfite de calcium	Conservateur
E 300 Acide ascorbique	Antioxygène
E 420 Sorbitol	Agent de texture
E 330 Acide citrique	Antioxygène
E 290 Anhydride carbonique	Conservateur
E 422 Glycérol	Agent de texture
E 160 Carotène	Colorant

1.8 - Donner la formule des produits chimiques suivants, utilisés comme additifs alimentaires :

E 280 : acide propionique ou propa-noïque

R : $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---COOH}$

E334 : acide tartrique

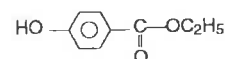
$\text{HOOC---CHOH---CHOH---COOH}$

E 339 : acide phosphorique

R : H_3PO_4

E 214 : para-hydroxybenzoate d'éthyle

R :



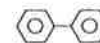
E 332 : ortho-phénylphénate de sodium

R :



1.9 - Le diphenyle a été utilisé pour assurer la conservation de certains agrumes. Donner sa formule.

R :



Pau, Paris, Bordeaux, Clermont,
Concours National, 1990 ;
Dijon, Limoges, Bordeaux, Clermont,
Orléans-Tours, 1991

II - Les édulcorants de synthèse

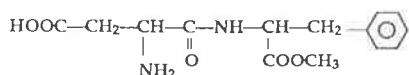
Les édulcorants de synthèse sont destinés à remplacer le saccharose naturel. Ils sont utilisés par les diabétiques et les personnes soucieuses de limiter leur apport calorique.

2.1 - Citer les noms de 2 végétaux d'où est extrait le saccharose.

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication dans le n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

R : Canne à sucre, betterave sucrière.

2.2 - L'aspartame est un édulcorant largement diffusé. Sa formule est :



2.2.1 - Citer, en les précisant, toutes les fonctions chimiques présentes dans la molécule d'aspartame.

R :

Fonction acide carboxylique : $-\text{COOH}$

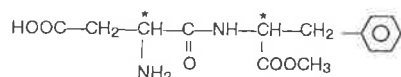
Fonction amine : $-\text{NH}_2$

Fonction amide : $-\text{CO}-\text{NH}-$

Fonction ester : $-\text{COOCH}_3$

2.2.2 - Combien y-a-t-il d'atomes de carbone asymétriques dans la molécule d'aspartame ? Combien existe-t-il de stéréo-isomères ?

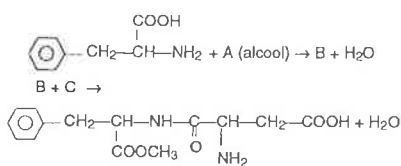
R : 2 C*



Il y a donc 4 stéréo-isomères.

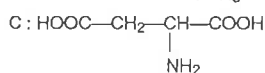
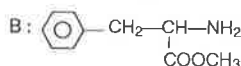
2.3 - Synthèse de l'aspartame

La synthèse de l'aspartame peut se faire en deux étapes :



Donner les formules développées de A, B et C.

R : A : CH_3OH

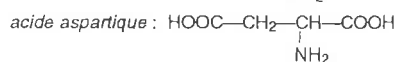
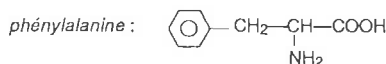


La dernière étape implique la protection d'une fonction acide carboxylique et l'activation de l'autre fonction.

2.4 - L'aspartame se décompose lentement en solution aqueuse (si $\text{pH} < 3,5$ ou si $\text{pH} > 5$) en libérant trois sous produits : le méthanol, la phénylalanine (un acide aminé), l'acide aspartique (un acide aminé).

Sachant de plus que l'acide aspartique possède deux fonctions acide carboxylique, proposer une formule pour chacun de ces produits.

R :



Ces deux espèces sont sous forme d'amphions, d'acide ou de base conjugués suivant la valeur du pH.

Méthanol : CH_3OH

2.5 - On donne, en partie, les compositions de deux limonades : une limonade « classique » et une limonade « basse calorie »

Produits	Limonade classique	Limonade basse calorie
sucres	7	-
saccharine	0,007	0,011
aspartame	-	0,017
acide citrique	0,22	0,26
citrate de sodium	-	0,05
acide benzoïque	-	0,015

Pourquoi ajoute-t-on du citrate de sodium dans la limonade « basse calorie » ? Pourquoi ajoute-t-on également de l'acide benzoïque ?

R : On ajoute du citrate de sodium afin d'obtenir un milieu tampon et ainsi d'éviter l'hydrolyse de l'aspartame (qui perdrait ainsi son pouvoir sucrant). L'acide benzoïque est un anti-oxygène.

2.6 - La DJA pour l'aspartame est de 40 mg/kg et par jour.

2.6.1 - Calculer la quantité maximale de boisson « light » qu'un adolescent de 50 kg peut consommer sachant que celle-ci contient 500 mg d'aspartame par litre ?

R : 4 L

2.6.2 - A cause de quel produit une importante consommation d'aspartame peut-elle être dangereuse ?

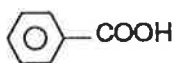
R : Le méthanol.

Bordeaux, Poitiers 1990 ;
Bordeaux, Dijon, Clermont,
Créteil, Lyon, Nancy-Metz 1991

B - Aspect expérimental

L'acide benzoïque

L'acide benzoïque (acide benzène carboxylique)



est utilisé comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire ; c'est un additif alimentaire autorisé dont le code européen est « E 210 » ; il est utilisé, par exemple, dans les boissons rafraîchissantes sans alcool. Nous présentons ci-dessous trois sujets de travaux pratiques portant sur l'acide benzoïque.

Extraction de l'acide benzoïque d'une solution dans le toluène (manipulation)

I - Documentation

I.1 - Références : Paris 1991 ; Lyon 1991.

I.2 - Index thématique : extraction, techniques de chimie organique.

I.3 - Utilisation : classes de terminale.

II - Recherche d'une procédure expérimentale

L'acide benzoïque est fabriqué par oxydation du toluène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. On donne

donc, à la suite d'une telle réaction, d'une solution d'acide benzoïque dans le toluène : il s'agit d'extraire l'acide benzoïque du toluène. A partir des données ci-dessous, déterminer, en le justifiant rapidement, un protocole expérimental qui permette de récupérer l'acide benzoïque pur : il ne faut pas faire de calculs mais décrire une succession d'opérations. On dispose de toute la verrerie nécessaire et comme produits chimiques : la solution mère d'acide benzoïque dans le toluène, une solution de soude assez concentrée (10 % en masse), une solution de chlorure d'hydrogène assez concentrée (10 % en masse), de l'eau, de papier pH... et tout autre réactif classique.

Données :

Toluène	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$M = 92 \text{ g. mol}^{-1}$
	$\rho = 867 \text{ kg.m}^{-3}$	$T_{\text{éb}} : 111 \text{ }^\circ\text{C}$
Eau :	H_2O	$M = 18 \text{ g. mol}^{-1}$

$$\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3} \quad T_{\text{éb}} : 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

Acide benzoïque :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \quad M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$pK_a = 4,2 \quad T_{\text{fus}} > 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

Eau et toluène non miscibles

Solubilité de l'acide benzoïque : à 20 °C dans l'eau : 3,4 g/L, dans le toluène : 110 g/L.

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹) :

$$\text{Na} : 23 \quad \text{H} : 1 \quad \text{Cl} : 35,5 \quad \text{O} : 16$$

R : On utilise le fait que le benzoate de sodium contenant l'ion benzoate (base conjuguée de l'acide benzoïque) est très soluble dans l'eau, mais par contre insoluble dans le toluène.

On ajoute donc, dans la solution mère d'acide benzoïque dans le toluène suffisamment de soude pour amener le pH à une valeur supérieure à $pK_a + 1$, puis à l'aide d'une ampoule à décanter, on sépare les deux phases : la phase aqueuse inférieure (qui contient le benzoate de sodium) et la phase organique (toluène). La phase aqueuse est acidifiée par la solution de chlorure d'hydrogène de façon à amener le pH à une valeur inférieure à $pK_a - 1$: l'acide benzoïque, très peu soluble dans l'eau, précipite ; on filtre alors sur Büchner.

III - Manipulation

On part de 30 mL de solution mère à mesurer précisément.

III.1 - Ajouter 15 mL de la solution de soude et agiter.

Observation expérimentale :

R : Apparition de deux phases.

Quel est le rôle de cette opération ?

R : Obtenir le benzoate de sodium.

III.2 - Appliquer la technique habituelle pour extraire. Réserver la phase aqueuse. Où se trouve-t-elle ? Justifier.

R : C'est la phase inférieure car le toluène est moins dense que l'eau.

Extraire le reste d'acide benzoïque de la phase organique par une deuxième portion de 15 mL de soude.

Commentaire sur cette technique de double extraction.

R : Le rendement d'une extraction multiple (2 fois 15 mL de soude) est supérieur à celui d'une extraction simple (30 mL en une fois).

III.3 - Rassembler les deux phases aqueuses d'extraction dans un même erlenmeyer.

Calculer la quantité de matière d'acide benzoïque présente dans les 30 mL de solution mère si la solution était saturée.

R : 0,027 mol.

Calculer la quantité de matière de soude dans le volume total que vous avez utilisé pour l'extraction.

R : 0,075 mol.

Conclusion ?

R : La soude est en excès.

Vérification qualitative expérimentale :

R : A l'aide de papier pH.

III - 4 - Additionner à la solution aqueuse obtenue ci-dessus, 70 mL environ de la solution à 10 % de chlorure d'hydrogène.

Observation :

R : Apparition d'un précipité.

Interprétation :

R : Il s'agit de l'acide benzoïque.

Calculer la quantité de matière de chlorure d'hydrogène contenue dans les 70 mL versés ci-dessus.

R : 0,191 mol.

Conclusion

R : HCl est en excès.

Vérification :

R : A l'aide du papier pH.

III.5 - Quel est à peu près le pH du milieu ? Quelle doit être, au maximum, la valeur du pH de la phase aqueuse à ce stade de la manipulation ? Justifier rapidement.

R : pH = 1.

$pH \leq pK_a - 1$, c'est-à-dire $pH < 3$ de façon que la quantité de benzoate de sodium soit négligeable.

III.6 - Laisser reposer 5 minutes ; pendant ce temps, préparer le matériel de filtration et tarer un récipient.

III.7 - Filtrer sur Büchner. Essorer soigneusement pendant 5 minutes. Récupérer les cristaux dans le récipient préalablement taré, après les avoir séchés entre deux feuilles de papier filtre. Peser.

III.8 - Noter la masse d'acide benzoïque récupéré. Calculer le rendement de l'extraction. Prendre le point de fusion de l'acide benzoïque au banc Kofler (remarque : la vapeur d'eau qui se dégage contient un peu d'acide benzoïque et éventuellement des traces de HCl, ce qui la rend très irritante).

R : $\rho = m/3,3$ (m en g).

III.9 - S'il reste du temps, on peut effectuer une recristallisation dans l'eau.

Préparation de l'acide benzoïque (manipulation)

I - Documentation

I.1 - Référence : Dijon 1991.

I.2 - Index thématique : oxydation en chimie organique.

I.3 - Utilisation : classes techniques.

II - Principe de la manipulation

Vous préparerez l'acide benzoïque en oxydant, en milieu basique, le chlorure de benzyle par le permanganate de potassium.

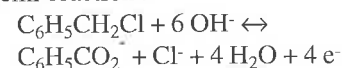
Avant de commencer cette préparation, vous vérifierez par un dosage la pureté du permanganate de potassium utilisé dans cette manipulation. Les questions relatives à la manipulation sont dans la partie VI et les données sont rassemblées dans la partie IV.

II.1 - Dosage d'une solution de permanganate de potassium par une solution d'acide oxalique (acide éthanedioïque).

En milieu acide, en présence de certains réducteurs, les ions permanganate MnO_4^- sont réduits en ions manganèse (II) Mn^{2+} . Le réducteur choisi dans ce dosage est l'acide oxalique, qui s'oxyde selon l'équation de demi-réaction : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

II.2 - Oxydation du chlorure de benzyle par le permanganate de potassium.

En milieu basique, en présence de certains réducteurs, les ions permanganate sont réduits à l'état de dioxyde de manganèse MnO_2 . Dans cette partie de la manipulation, le réducteur est le chlorure de benzyle. On considérera que ce composé s'oxyde selon l'équation de demi-réaction :



Remarque : il y a en fait d'abord hydrolyse du chlorure de benzyle en alcool benzylique, puis oxydation en anion benzoate.

III - Risques inhérents aux produits : précautions

Acide oxalique : produit caustique pour la peau et toxique par ingestion. Lors du dosage, la solution d'acide oxalique sera prélevée en utilisant une poire d'aspiration.

Les vapeurs de chlorure de benzyle provoquent une irritation de la peau, des muqueuses respiratoires et oculaires (le chlorure de benzyle est un lacrymogène puissant). La manipulation de ce produit s'effectuera sous hotte ventilée ; on utilisera des gants et des lunettes de protection pendant toute la phase de préparation de l'acide benzoïque.

Acide chlorhydrique concentré : liquide très corrosif. On prendra avec ce liquide les mêmes précautions qu'avec le chlorure de benzyle.

IV - Données

Nom	Formule	Masse molaire (g/mol)
permanganate de potassium	KMnO ₄	158
chlorure de benzyle	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	127
carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	106
sulfite de sodium	Na ₂ SO ₃	126
acide benzoïque	C ₆ H ₅ CO ₂ H	122

– Chlorure de benzyle — température d'ébullition : 179,4 °C sous 1 bar ; masse volumique : 1 104 kg/m³ à 15 °C.

– Acide benzoïque — solubilité dans l'eau : 3,4 g/l à 20 °C et 68 g/l à 95 °C ; le benzoate de sodium est très soluble dans l'eau.

– Dioxyde de manganèse : solide brun ; lors de la manipulation (§ V.2.3) la dissolution du dioxyde de manganèse est consécutive à une réaction d'oxydoréduction ; les couples oxydant/réducteur qui interviennent dans cette réaction sont :

MnO₂/Mn²⁺ (E° = 1,23 V) et SO₄²⁻/H₂SO₃ (E° = 0,17 V).

HCO₃⁻/CO₃²⁻ : pK_a = 10,3

V - Manipulation - Mode opératoire

V.1 - Dosage de la solution de permanganate de potassium.

Dans un erlenmeyer de 250 cm³, introduire un volume V₁ = 20,0 cm³ de la solution d'acide oxalique et environ 5 cm³ d'acide sulfurique dilué au 1/5.

Agiter ; tiédir la solution. Ajouter quelques gouttes de la solution de permanganate de potassium à partir de la burette ajustée au zéro. Agiter et observer la décoloration de la solution. Poursuivre le dosage ; soit V₂ le volume versé à l'équivalence (on effectuera deux dosages au minimum).

V.2 - Préparation de l'acide benzoïque.

V.2.1 - La réaction sera effectuée dans un ballon tricol de 250 cm³ équipé d'un thermomètre, d'un agitateur électrique et d'un réfrigérant à reflux. Introduire dans ce ballon 2 g de carbonate de sodium, 100 cm³ d'eau, 4,5 g de permanganate de potassium et 2,2 cm³ de chlorure de benzyle.

V.2.2 - Chauffer doucement en contrôlant la température qui ne devra pas dépasser 95 °C (noter régulièrement la température). Le dioxyde de manganèse précipite. Lorsque la réaction est terminée (60 à 90 min), laisser refroidir, puis verser le contenu du ballon dans un bécher de 250 cm³.

V.2.3 - Acidifier le mélange en ajoutant progressivement 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Ajouter ensuite 50 cm³ d'une solution à 20 % de sulfite de sodium. Agiter jusqu'à totale dissolution du dioxyde de manganèse.

V.2.4 - Refroidir le bécher contenant la suspension, en le plaçant dans la glace ; l'acide benzoïque précipite.

Filtrer sous vide (trompe à eau) les cristaux sur Büchner. Laver à l'eau froide puis essorer. Placer le précipité dans un petit cristalliseur préalablement taré et porter à l'étuve.

Mesurer la masse m de produit sec obtenu et déterminer la température de fusion du produit sec.

VI - Questions

VI.1 - Dosage de la solution de permanganate de potassium.

VI.1.1.1 - Écrire l'équation de demi-réaction relative au couple MnO₄⁻/Mn²⁺.
R : MnO₄⁻ + 8 H⁺ + 5 e⁻ ↔ Mn²⁺ + 4 H₂O

VI.1.1.2 - Écrire l'équation de la réaction de dosage de la solution de permanganate de potassium par la solution d'acide oxalique.
R : 5 H₂C₂O₄ + 2 MnO₄⁻ + 6 H⁺ ↔ 10 CO₂ + 2 Mn²⁺ + 8 H₂O

VI.1.1.3 - Quel est dans ce dosage, l'indicateur coloré ?
R : L'ion permanganate sert d'indicateur. L'équivalence correspond à la persistance de la coloration rose.

VI.1.2.1 - Indiquer la valeur V₂ du volume de la solution de permanganate de potassium versé à l'équivalence pour chaque essai ainsi que la valeur retenue.
R : V₂ = 20,0 cm³.

VI.1.2.2 - La concentration de la solution d'acide oxalique est C₁ mol/L. On désigne par C₂ la concentration de la solution de permanganate de potassium. Établir la relation qui relie C₁, C₂, V₁ et V₂.
R : C₂ = 2/5 · C₁ V₁ / V₂

VI.1.2.3 - Sachant que C₁ = 0,0500 mol/L, calculer la concentration C₂ (la précision relative est 2 %).
R : C₂ = 0,0200 + 0,0005 mol/L.

VI.1.3 - La solution de permanganate de potassium a été préparée en dissolvant 6,36 g de poudre dans un volume de 2 L. Conclusion ?

R : C₂ théorique = C₂ expérimental. Le permanganate de potassium utilisé est donc pur.

VI.2 - Préparation de l'acide benzoïque.

VI.2.1.1 - Comment expliquez-vous qu'une solution de carbonate de sodium soit basique ?

R : CO₃²⁻ est la base conjuguée de HCO₃⁻.

VI.2.1.2 - Écrire l'équation de demi-réaction relative au couple MnO₄⁻/MnO₂

R : MnO₄⁻ + 2 H₂O + 3 e⁻ ↔ MnO₂ + 4 OH⁻

VI.2.1.3 - Écrire l'équation de la réaction entre le chlorure de benzyle et les ions permanganate.

R : 4 MnO₄⁻ + 3 C₆H₅CH₂Cl + 2 OH⁻ → 4 H₂O + 4 MnO₂ + 3 C₆H₅CO₂⁻ + 3 Cl⁻

VI.2.1.4 - Comparer les proportions utilisées aux proportions stœchiométriques.

R : MnO₄⁻ et CO₃²⁻ sont en excès.

VI.2.2.1 - Comment expliquer l'effervescence observée lorsqu'on verse l'acide chlorhydrique concentré dans le milieu réactionnel (§V.2.3) ? Écrire l'équation-bilan de cette réaction.

R : On observe un dégagement de dioxyde de carbone : CO₃²⁻ + 2 H⁺ → CO₂ + H₂O

VI.2.2.2 - Pourquoi l'acide benzoïque ne précipite-t-il qu'en milieu acide ?

R : Le pK_a de l'acide benzoïque est 4,2. Sous forme de benzoate de sodium, composé ionique, prédominant à pH > pK_a, il est très soluble dans l'eau.

VI.2.2.3 - Quelle quantité théorique d'acide benzoïque peut-on obtenir si la réaction d'oxydation est totale ?

R : m = 2,34 g.

VI.2.3.1 - Proposer une méthode de purification du produit brut obtenu.

R : recristallisation dans l'eau.

VI.2.3.2 - Indiquer la masse de produit sec obtenu ainsi que la température de fusion du produit.

Réaction de Cannizzaro (protocole et manipulation)

I - Documentation

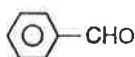
I.1 - Référence : Créteil 1991

I.2 - Index thématique : dismutation en chimie organique, extraction sélective.

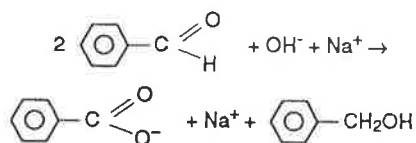
I.3 - Utilisation : classes techniques.

I.4 - Données.

En milieu fortement basique, le benzaldéhyde de formule



peut réagir suivant la réaction :



En fin de réaction, on obtient un mélange constitué principalement de phénylméthanol et de benzoate de sodium. Il peut rester aussi une partie des réactifs : benzaldéhyde et hydroxyde de sodium. Les tables donnent les renseignements suivants (tableau I) :

Na = 23 g/mol O = 16 g/mol
C = 12 g/mol H = 1 g/mol

Le port des lunettes de protection est obligatoire dans les parties II et III utilisant des solutions acides et basiques concentrées.

II - Séparation du mélange réactionnel par extraction

II.1 - Protocole opératoire

La réaction étant relativement lente, on a laissé évoluer, depuis plus de 24 heures, un mélange constitué de 5 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, de 25 mL d'eau et de 5 mL de benzaldéhyde dans l'erenmeyer noté A, fourni sur la paillasse (on peut également chauffer 2 heures à reflux). S'il s'est formé du solide, ajouter avec précaution un peu d'eau et écraser le solide avec un agitateur. Verser le contenu de l'erenmeyer A dans une ampoule à décanter. Rincer l'erenmeyer avec 15 mL d'éther. Ajouter la phase éthérée à la solution dans l'ampoule.

Tableau I

Réactifs	Masse molaire (g/mol)	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C)	Densité	Solubilité			
					eau	éthanol	éther	acétone
Acide benzoïque	122	122	249		*	*****	*****	*
Benzoate de sodium	144				*****			
Benzaldéhyde	106	-56	178	1,04	*			*****
Phénylméthanol	108	-15	203	1,04	***	***	***	***
Éther	74	-116	34,5	0,71	*			*****

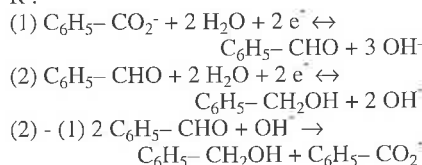
* : peu soluble, *** : soluble, *****très soluble

Agiter les deux phases dans l'ampoule. Laisser décanter. Faire passer la phase aqueuse dans l'erenmeyer A et la phase éthérée dans un autre erlenmeyer B. L'éther et l'eau étant partiellement miscibles, la solution aqueuse peut entraîner un peu d'éther et des produits solubles dans l'éther. On fera donc une nouvelle extraction à l'éther en suivant le même mode opératoire que précédemment. Joindre les phases éthérées. Conserver la phase aqueuse.

II.2 - Questions concernant l'expérience

II.2.1 - En écrivant les deux équations de demi-réaction, retrouver l'équation-bilan de la réaction étudiée.

R :



II.2.2 - Montrer qu'il s'agit d'une dismutation

R : C₆H₅-CHO est oxydé en C₆H₅-COO⁻ et réduit en C₆H₅-CH₂OH

II.2.3 - Préciser les substances chimiques majoritaires qui sont restées dans la phase aqueuse et les substances chimiques majoritaires qui sont passées dans la phase éthérée.

R : Dans la phase aqueuse :

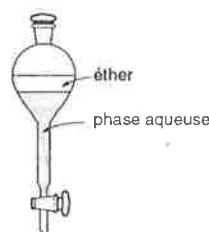
C₆H₅-COO⁻ Na⁺, hydroxyde de sodium

Dans la phase éthérée :

C₆H₅-CH₂OH et C₆H₅-CHO restant.

II.2.4 - Représenter l'ampoule à décanter et les deux phases que l'on précisera.

R :



II.2.5 - La phase aqueuse est-elle acide ou basique ? Justifier.

R : Elle est basique car OH⁻ est en excès.

III - Obtention et purification de l'acide benzoïque

III.1 - Protocole opératoire

Tenir l'erenmeyer contenant la solution aqueuse avec une pince, le placer dans un cristalliseur contenant de la glace. Ajouter avec précaution de l'acide chlorhydrique à 50 % jusqu'à obtention d'un pH inférieur à 3 (vérifier à l'aide d'un papier pH). On observe la précipitation d'un solide blanc. Laisser refroidir jusqu'à précipitation totale. Filtrer le solide sous vide, le rincer à l'eau froide. Le presser avec un bouchon pour bien l'essorer. Récupérer le solide dans un bécher de 100 mL.

III.1.1 - Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit quand on ajoute l'acide chlorhydrique.

R : C₆H₅-CO₂⁻ + H⁺ → C₆H₅-CO₂H

III.1.2 - Quel est le solide qui précipite ?

R : l'acide benzoïque.

III.1.3 - Calculer la masse théorique d'acide que l'on peut espérer récupérer.

R : 3,0 g.

III.1.4 - Était-il nécessaire de peser avec précision le benzaldéhyde et l'hydroxyde de sodium ?

R : Le benzaldéhyde étant l'espèce limitante est le seul à être pesé avec précision.

III.2 - Recristallisation

La technique de la recristallisation consiste à choisir un solvant dans lequel le produit est beaucoup moins soluble à froid que les impuretés qui l'accompagnent. Il faut également que la différence de solubilité du produit dans le solvant à froid et à ébullition soit importante.

On dissout le produit impur dans le minimum de solvant porté à ébullition (maximum de solubilité). Si l'on refroidit cette solution saturée, la majeure partie du produit pur cristallise. On suit la purification du produit en mesurant

son point de fusion. On pourrait réaliser plusieurs recristallisations successives jusqu'à ce que la température de fusion n'évolue plus. On ne réalisera ici qu'une seule recristallisation.

Ajouter 20 mL d'eau dans le bécher contenant le solide. Chauffer jusqu'à ébullition et rajouter progressivement de l'eau jusqu'à dissolution totale. Laisser refroidir la solution. Quand elle est à température ambiante, placer le bécher dans un bain de glace. Filtrer le solide formé, sous vide ; essorer, récupérer le solide. Le sécher sur papier. Le placer à l'étuve pendant environ 1/4 d'heure. Peser le solide sec.

Définir, puis calculer le rendement.

R : Rendement = masse obtenue/3,0

Préparation et dosage de l'acide orthoborique. Manipulation

Documentation

I.1 - Référence : Champagne-Ardenne 1990.

I.2 - Index thématique : recristallisation, pH métrie.

I.3 - Utilisation : classes de premières et terminales.

I.4 - Prolongement : J.F. Verchère, BUP, n°684, mai 1986, p. 871.

II - Théorie

II.1 - Généralités

L'acide borique ou orthoborique H_3BO_3 ou $B(OH)_3$ est un solide qui se déshydrate en HBO_2 quand la température s'élève au-dessus de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

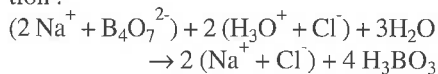
Il est utilisé pour la conservation des matières organiques dans l'industrie alimentaire. De plus, c'est un antiseptique léger, peu irritant et légèrement bactéricide (exemple : vaseline boriquée à 10 %, glycérine boriquée à 28 % ou eau boriquée à 3 % utilisée dans les rince-œil).

II.2 - Principe de la préparation

La solubilité de l'acide borique dans l'eau varie beaucoup avec la température.

T ($^\circ\text{C}$)	0	20	100
solubilité (g/L)	20	52	391

Le tétraborate de sodium décahydraté ou borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) traité par un acide fort en présence d'eau conduit à la formation d'acide borique selon la réaction :

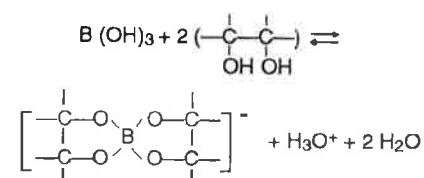


Par refroidissement, l'acide borique cristallise.

II.3 - Principe du dosage

L'acide borique est un monoacide très faible ($pK_a = 9,2$). Son dosage direct par la soude est délicat en pH métrie (saut de pH très petit) et impossible en présence de phénolphtaléine.

Par contre, en présence d'un excès de polyol tel que le glycérol (ou propane-1,2,3-triol : $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$) ou le mannitol (ou hexane-1,2,3,4,5,6-hexol : $CH_2OH-[CHOH]_4-CH_2OH$) la dissociation de l'acide n'est plus la même : elle est plus forte. Il y a formation d'un complexe selon la réaction :



On définit une constante d'acidité apparente K'_a dépendante de la concentration en mannitol par :

$$K'_a = \frac{[\text{complexe}] [H_3O^+]}{[B(OH)_3]}$$

III - Partie expérimentale

III.1.1 - Préparation de l'acide borique

Dans un erlenmeyer de 250 mL, dissoudre à chaud (ébullition) 30 g de borax dans le minimum d'eau (entre 40 et 80 mL). Arrêter le chauffage et ajouter quelques gouttes d'hélianthine qui colore la solution en jaune. Ajouter à la burette, dans la solution bouillante, de l'acide chlorhydrique concentré en agitant jusqu'au virage au rose franc (entre 8 et 15 mL).

Laisser refroidir à l'air 5 minutes, puis

refroidir sous un courant d'eau froide et ensuite dans un bain d'eau glacée.

Filtrer sur Büchner (fixer la fiole à vide à l'aide d'une pince et d'une noix et humidifier le papier filtre).

Rincer l'erlenmeyer avec le minimum d'eau distillée glacée et verser sur le filtre les derniers cristaux.

III.1.2 - Purification par recristallisation

Remettre tout le produit brut dans l'erlenmeyer et ajouter de l'eau bouillante jusqu'à dissolution totale.

Laisser refroidir à l'air lentement pendant une vingtaine de minutes, puis dans un bain d'eau glacée.

Filtrer sur Büchner, arrêter l'aspiration et rincer l'erlenmeyer avec le minimum d'eau distillée glacée. Laver le produit sur le Büchner avec un peu d'eau glacée et remettre l'aspiration, puis tasser fortement les cristaux sur le Büchner. Continuer l'aspiration 3 min.

Étendre le produit sur du papier filtre épais et presser fortement entre plusieurs couches de papier filtre jusqu'à ce qu'il semble sec. Placer le solide sur un verre de montre propre et peser à 0,01 g près.

III.1.3 - Dosage volumétrique du produit obtenu

Peser exactement (à 0,01 g près) une masse de produit voisine de 1 g. Dissoudre avec environ 50 à 100 mL d'eau. Ajouter 20 mL de glycérol (à l'éprouvette) puis quelques gouttes d'indicateur coloré (thymolphtaléine).

Doser par la solution de soude titrée jusqu'au virage de l'indicateur ; on pourra éventuellement faire deux essais.

III.2 - Partie indépendante

Détermination de la pureté d'un acide borique « impur » et de la constante d'acidité relative à l'acide borique complexé par le glycérol en excès.

L'impureté est sans action acido-basique.

Dans un bécher de 250 mL, introduire une masse voisine de 1,00 g (mesurée précisément à 0,01 g près) d'acide borique impur.

Ajouter environ 60 mL d'eau et 20 mL de glycérol.

Doser par pH métrie avec la solution titrée de soude après avoir standardisé le pH mètre à l'aide d'une solution tampon de $pH = 7,0$.

Les électrodes sont : une électrode de

mesure (électrode de verre) et une électrode de référence (électrode au calomel saturé).

Remarque : il faut retirer les électrodes de la solution et les rincer aussitôt après usage car le borate est déconseillé pour l'électrode de verre.

Construire la courbe $\text{pH} = f(V)$ en serrant les points dans la zone d'équivalence.

Déterminer le point équivalent et la valeur de pK'_a .

IV - Résultats

IV.1 - Données

Masses molaires en g/mol :

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	381,4
NaCl	58,45
H_3BO_3	61,8

Solubilité de NaCl dans l'eau en g/L :
360 à 0 °C, 390 à 100 °C.

Solution de soude titrée :

$c = 1,200 \text{ mol/L}$.

Zone de virage de la thymolphthaleïne : 9,3-10,5.

IV.2 - Détermination de pK'_a

R : $\text{pK}'_a = 5$ à 6 (pH à la demi-équivalence).

IV.3.1 - Calculer le rendement global de la préparation III-1 (rapport de la masse de H_3BO_3 sec obtenue à la masse théorique si la réaction était totale et l'acide borique insoluble dans l'eau à froid).

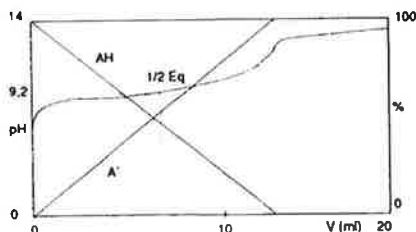
R : Masse théorique : 19,44 g.

IV.3.2 - La quantité de NaCl obtenue en III-1 est-elle totalement soluble dans le volume d'eau utilisé ?

R : Oui, car la réaction forme 9,2 g de NaCl dans environ 80 mL d'eau ; or, on peut dissoudre 28,8 g de NaCl dans 80 mL d'eau à 0 °C.

IV.3.3 - Donner une allure précise de la courbe pH métrique qu'on aurait obtenue sans rajouter du glycérol dans III-2.

R :



IV.3.4 - Calculer la pureté de l'acide borique impur (pourcentage en masse) dans III-2.

R : Pureté de l'acide borique =

$$100 \cdot \frac{M_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{M_{\text{NaOH}} V_{\text{écq}}} / m_{\text{acide borique impur}}$$

Dosage des sucres d'un jus d'orange. Protocole

I - Documentation

I.1 - Référence : Paris 1991.

I.2 - Index thématique : chromatographie, oxydoréduction, sucres.

I.3 - Utilisation : tous niveaux.

Les fruits contiennent du saccharose et un mélange équimoléculaire de glucose et de fructose provenant de l'hydrolyse du saccharose.

II - Extraction du jus d'orange

Presser l'orange et recueillir le jus. Afin d'éliminer la pulpe, centrifuger 3 min à 5 000 t/min.

Prélever 25,00 cm³ de liquide surnageant et diluer quantitativement à 100,0 cm³.

La solution obtenue ainsi est appelée solution J.

III - Hydrolyse du saccharose

Dans un erlenmeyer de 150 cm³, introduire 20,00 cm³ de solution J, ajouter 2 mL de solution d'invertase à 20 mg/cm³, incuber 15 min à 37 °C puis diluer quantitativement à 100,0 cm³.

La solution ainsi obtenue est appelée solution H.

IV - Chromatographie sur couche mince

Réactiver la plaque 30 min à 105 °C. Verser le solvant (butanol : 5 volumes, acétone : 4 volumes, eau : 1 volume) dans la cuve et attendre la saturation.

Déposer les solutions J et H à l'aide de microcapillaires, sécher et procéder au développement de la plaque. Le chromatogramme obtenu après révélation est représenté par la figure 3, schéma de gauche).

La figure 3, schéma de droite représente le chromatogramme obtenu dans les mêmes conditions avec des solutions témoins à 1 % de glucose, de fructose et de saccharose.

V - Dosage du glucose par iodométrie

Le glucose est oxydé en acide gluconique $\text{CH}_2\text{OH} - [\text{CHOH}]_4 - \text{CO}_2\text{H}$ par un excès de solution alcaline de diiode.

Après réaction, on acidifie, l'excès d'iode est régénéré, puis dosé par une solution de thiosulfate de sodium.

Premier dosage

Dans un erlenmeyer, introduire :

$V = 5,00 \text{ cm}^3$ de solution J ;

5 cm³ d'eau distillée,

$V_1 = 15,00 \text{ cm}^3$ de solution de diiode de concentration $C_1 = 0,0500 \text{ mol/L}$, 5 cm³ de soude à environ 2,5 mol/L.

Boucher. Laisser 30 min à l'obscurité.

Ajouter alors 8 cm³ d'acide chlorhydrique à environ 2 mol/L.

Doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol/L}$. Le volume versé est $V_2 = 9,50 \text{ cm}^3$.

Deuxième dosage

On opère de même avec :

$V' = 10,00 \text{ cm}^3$ de solution H,

10 cm³ d'eau distillée,

$V'_1 = 15,00 \text{ cm}^3$ de solution de diiode de concentration C_1 ,

5 cm³ de soude à environ 2,5 mol/L.

Après passage en milieu acide, on trouve que le volume versé de thiosulfate de sodium de concentration C_2 est égal à $V'_2 = 11,60 \text{ cm}^3$.

VI - Questions

VI.1.1 - Le glucose et le fructose sont des hexoses de formules linéaires respectives (voir page suivante) :

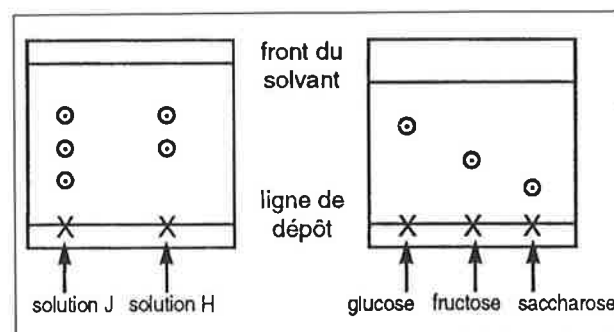
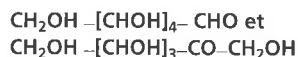


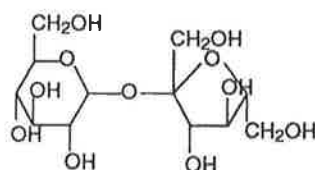
Figure 3 - Allures des chromatogrammes.



Quelles fonctions organiques peut-on identifier dans chaque composé ?

R : Glucose : alcool, aldéhyde
Fructose : alcool, cétone

VI.1.2 - Une représentation du saccharose est :



Donner sa formule moléculaire.

R : C₁₂H₂₂O₁₁

VI.2 - Extraction du jus d'orange

VI.2.1 - Nommer la verrerie utilisée pour la dilution du jus d'orange.

R : Pipette jaugée pour les 25 mL et fiole jaugée pour la solution à 100 mL.

VI.2.2 - Décrire le mode opératoire

R : On prélève 25 mL à l'aide d'une pipette jaugée que l'on verse dans la fiole jaugée et on complète par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on homogénéise.

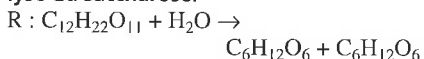
VI.3 - Hydrolyse du saccharose

L'invertase est une enzyme.

VI.3.1 - Quel est son rôle ?

R : C'est un catalyseur.

VI.3.2 - Écrire l'équation bilan de l'hydrolyse du saccharose.



VI.4 - Chromatographie sur couche mince

VI.4.1 - Quels sont les buts d'une chromatographie ?

R : Séparer et identifier les constituants d'un mélange.

VI.4.2 - Interpréter qualitativement le chromatogramme.

R : J contient un mélange de glucose, de fructose et de saccharose. H ne contient pas de saccharose. L'hydrolyse est donc totale.

VI.4.3 - Calculer les différents rapports frontaux, puis annoter les schémas de la figure 4 :

R : glucose G : R_f = 0,71
fructose F : R_f = 0,46
saccharose S : R_f = 0,23

VI.5 - Dosage du glucose par iodométrie

On donne les potentiels standards des couples :

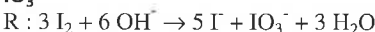
IO₃⁻/I₂ E° = 1,19 V
I₂/I⁻ E° = 0,55 V
C₆H₁₂O₇/C₆H₁₂O₆ E° = 0 V
S₄O₆²⁻/S₂O₃²⁻ E° = 0,08 V

VI.5.1 - A propos du diiode

VI.5.1.a - En pratique, le diiode est dissous dans une solution d'iodure de potassium plutôt que dans de l'eau pure, pourquoi ?

R : Le diiode est peu soluble dans l'eau. En présence d'ions I⁻, I₂ est sous forme I₃⁻.

VI.5.1.b - Écrire l'équation de la réaction de transformation de I₂ en milieu basique en ion iodure I⁻ et en ion iodate IO₃⁻

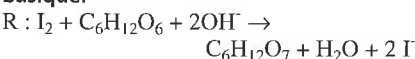


VI.5.1.c - Nommer ce type de réaction rédox

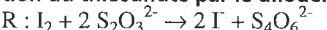
R : Dismutation.

VI.5.2 - Le dosage de la solution J

VI.5.2.a - Écrire l'équation bilan d'oxydation du glucose par le diiode en milieu basique.



VI.5.2.b - Écrire l'équation bilan d'oxydation du thiosulfate par le diiode.



VI.5.2.c - Proposer un indicateur de fin de réaction

R : Empois d'amidon ou thiodène.

VI.5.2.d - D'après les résultats du dosage, exprimer littéralement la quantité de matière de diiode qui a oxydé le glucose contenu dans le volume V.

R :

$$n_{I_2} = C_1 V_1 - C_2 V_2 / 2$$

VI.5.2.e -

Calculer la concentration molaire en glucose de la solution J.

R : n_{I₂} = n_G

$$[G] = 1/V [C_1 V_1 - C_2 V_2 / 2] = 0,055 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

VI.5.3 - Le dosage de la solution H

VI.5.3.a - Calculer la concentration molaire en glucose de la solution H.

$$R : [G] = 1/V' [C_1 V'_1 - C_2 V'_2 / 2] =$$

$$0,017 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

VI.5.3.b - Calculer la concentration molaire en glucose du jus d'orange.

$$R : [G] = 4 \times 0,055 = 0,22 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

VI.5.3.c - Calculer la concentration molaire en saccharose du jus d'orange.

R : Quantité de matière de saccharose dans 20 cm³ de J = 0,017 x 100 - 0,055 x 20 = 0,6 mmol

$$[S] = 0,6 / 20 \times 100 / 25 = 0,12 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

VI.5.4 - Dans ce dosage, on néglige l'action du diiode sur un autre composant du jus d'orange. Lequel, pourquoi ?

R : Le fructose car, possédant une fonction cétone, il ne s'oxyde pas.

Séparation des acides d'un vin par chromatographie sur couche mince. Manipulation

I - Documentation

I.1 - Référence : Nice-Toulon 1991.

I.2 - Index thématique : chromatographie.

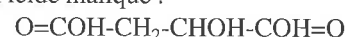
I.3 - Utilisation : tous niveaux.

II - Quelques indications sur la vinification

La préparation d'un vin à partir du jus de raisin commence par la fermentation alcoolique qui conduit à la transformation des sucres en alcool. On peut arrêter l'évolution à ce stade par filtration. C'est le cas des vins blancs.

Le produit obtenu contient alors, à l'état de traces, plusieurs composés acides :

- Acide malique :



- Acide tartrique :

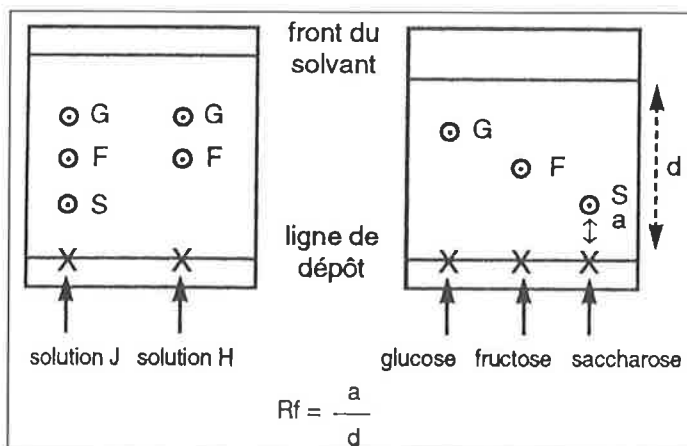
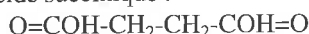


Figure 4 - Allures des chromatogrammes.



- Acide succinique :



- Acide lactique :



Pour les vins rouges, on favorise une deuxième fermentation qui décompose l'acide malique en acide lactique : le vin perd ainsi de son acidité.

Le but de la manipulation que vous effectuerez aujourd'hui permet de mettre en évidence ces acides dans plusieurs échantillons de vins.

III - Protocole expérimental

• Préparation des solutions étalon

Solution d'acide malique à 10 %

Peser 100 mg d'acide dans un flacon de 10 mL. Ajouter à la pipette 1 mL d'eau distillée. Agiter. Procéder de la même manière pour les autres acides : solution d'acide lactique à 10 %, solution d'acide tartrique à 10 % et solution d'acide succinique à 10 %.

Plaques de CCM : Cellulose 0,1 mm Merck type 5632.

• Préparation de l'éluant (pour un poste)

On prépare 50 mL de butanol (mesurés à l'éprouvette) contenant 0,050 g de bleu de bromophénol ; on prépare ensuite un mélange de 12,5 mL d'acide acétique glacial et de 12,5 mL d'eau distillée (attention : l'acide acétique est irritant et provoque des brûlures : manipuler de préférence sous la hotte).

Les deux solutions ainsi préparées sont mélangées pour constituer l'éluant. Celui-ci est versé dans la cuve à migration de manière à obtenir une hauteur de liquide de 3 à 5 mm environ.

• Dépôt des échantillons sur la plaque.

Pour effectuer les dépôts de façon précise, procéder ainsi : tracer sur une feuille de papier quadrillé un rectangle de 5 x 10 cm (ou 10 x 10 cm) selon la dimension des plaques dont vous disposez ; tracer une parallèle au côté de 5 cm pour matérialiser, à 1 cm du bord, la ligne de dépôt ; superposer la plaque et son dessin ; déposer avec une micro-pipette 10 µL d'échantillon de vin de la manière suivante :

- déposer la micropipette perpendicu-

lairement à la plaque, le liquide est adsorbé par la cellulose,

- relever aussitôt la micropipette : le dépôt ne doit pas dépasser 5 mm de diamètre,

- sécher au sèche-cheveux,

- déposer à nouveau environ 1 µL, sécher et ainsi de suite de manière à déposer 10 µL.

Déposer, à côté, sur la même plaque 0,5 µL de solution étalon d'acide lactique puis 0,5 µL de solution d'acide malique, les dépôts doivent être séparés par 1 cm environ. Le solvant des dépôts étant évaporé, placer délicatement la plaque dans la cuve de migration ; couvrir ; attendre que l'éluant ait migré jusqu'à 1 cm du bord supérieur de la plaque ; à ce moment, sortir la plaque et la sécher au sèche-cheveux avec précaution (*attention aux vapeurs d'acide acétique ! manipuler si possible sous une hotte aspirante ou, au moins, près d'une fenêtre ouverte*) ; l'acide acétique étant évaporé, les spots d'acide du vin se présentent sous forme de taches jaunes sur fond bleu.

IV - Interprétation

Mesurer les R_f de chaque acide ; identifier les acides dans les taches dues au vin blanc et au vin rouge. Quelle conclusion pouvez-vous en tirer ?

Dosage des ions nitrite. Manipulation

Documentation

I.1 - Référence : Amiens 1990.

I.2 - Index thématique : colorants, dosage colorimétrique à l'aide d'une échelle de teinte.

I.3 - Utilisation : tous niveaux.

II - But de la manipulation

Il est bien connu que l'on ajoute un certain nombre d'additifs dans les aliments destinés à la vente, essentiellement dans ceux ayant subi une préparation culinaire. Ces additifs peuvent être des conservateurs ou intervenir pour agré- menter l'aspect ou le goût des aliments.

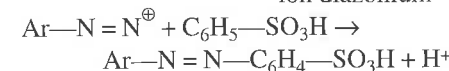
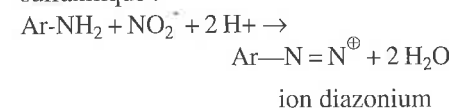
On ajoute par exemple dans les charcuteries du nitrite de sodium en tant que conservateur afin d'éviter le botulisme. Ces additifs sont toxiques au-delà d'une certaine dose et les quantités ajoutées sont réglementées. Les nitrites par exemple ne doivent pas être présents à plus de 0,2 g par kg de viande. Nous allons vérifier qu'il en est bien ainsi dans un échantillon de charcuterie commercialisée.

III - Principe de la manipulation

On utilisera un réactif spécifique des nitrites, à savoir un mélange d'acide sulfanilique et de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine en milieu acide.

Celui-ci réagit de la façon suivante :

Notons Ar-NH₂ le N-(1-naphtyl)-éthylènediamine et C₆H₅-SO₃H l'acide sulfanilique :



Le composé obtenu est rose ; son pouvoir colorant est très intense, ce qui fait que la réaction est très sensible et permet de détecter de très faibles quantités d'ion nitrite.

IV - Mode opératoire

Le réactif des nitrites préparé contient : 140 mL d'acide éthanoïque, 80 mg de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine, 5 g d'acide sulfanilique, eau distillée qsp 1 L.

1 - Extraction des ions nitrite

Peser 25 g de viande broyée au mixer ; les placer dans un erlenmeyer ; ajouter 35 mL d'eau distillée et 5 mL de solution tampon NH₄⁺/NH₃ ; faire chauffer au bain-marie à 80 °C pendant une demi-heure en agitant fréquemment.

Filter la solution obtenue. Ajouter 10 mL d'eau distillée pour rincer.

Verser le liquide obtenu dans une fiole jaugée de 50 ou 100 mL, compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée ; transvaser le liquide dans un récipient de 250 mL ; prélever 1 mL avec une pipette et l'introduire dans un tube à essai, ajouter 10 mL de réactif

colorimétrique ; la coloration se stabilise au bout d'un quart d'heure.

2- Réalisation de solutions témoin

Une solution de nitrite de sodium à 1 g/L est disponible.

Préparer une solution à 10 mg/L, par dilution, en utilisant une fiole jaugée de 50 ou 100 mL. Placer cette solution dans un récipient de 100 mL. Préparer, en utilisant x mL de cette solution, 10 mL de différentes solutions, de concentrations 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 mg/L ; conserver ces solutions dans des tubes à essai.

Pour chaque solution, introduire 1 mL dans un tube à essai avec 10 mL de réactif colorimétrique, réalisant ainsi une échelle de teinte. Attendre un quart d'heure pour laisser la couleur se stabiliser.

3 - Résultats

Comparer la teinte obtenue en 1 à l'échelle

obtenue en 2. En déduire la concentration C en mg/L en nitrite de sodium dans le prélèvement effectué en 1.

V - Compte rendu de la manipulation

1 - Rappeler les propriétés d'une solution tampon.

R : C'est une solution dont le pH varie peu, soit par dilution, soit par addition d'une faible quantité d'acide ou de base.

2 - Donner la formule semi-développée de l'hexaméthylène diamine, sachant que la molécule comporte deux fonctions amine aux deux extrémités d'une chaîne carbonée linéaire.

R : $\text{H}_2\text{N} - [\text{CH}_2]_6 - \text{NH}_2$

3 - Donner la formule du nitrite de sodium.

R : NaNO_2

4 - Calculer le volume de solution de nitrite de sodium à 1 g/L à verser dans la fiole jaugée de 100 mL pour obtenir une solution à 10 mg/L.

R : 1 mL

5 - Expliquer comment il faut procéder pour effectuer cette opération de dilution.

R : On prélève 1 mL de la solution à l'aide d'une pipette jaugée que l'on verse dans une fiole jaugée de 100 mL, on complète par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis on agite.

6 - Déterminer la masse m en mg de nitrite de sodium dans l'échantillon de jambon de 25 g. Indiquer la masse de nitrite de sodium par kg de viande. Conclusion ?

R : Avec du jambon « Herta », on a obtenu $m = 1,5$ mg soit 6 mg/kg. Le jambon est donc comestible.



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

CNRSFormation

au service de l'Entreprise

du 18 au 22 novembre 1996 à MARSEILLE (13) **Caractérisation des solides poreux ou pulvérulents**

du 18 au 22 novembre 1996 à BONDY (93) **Spectrométrie d'absorption atomique. Perfectionnement**

du 18 au 22 novembre 1996
et du 3 au 4 décembre 1996 à LYON (69) **Formation de la Personne Compétente à la radioprotection (option IIB sources non scellées)**

SOLAIZE (69)
Stage à la carte. Nous consulter **Spectrométrie de masse**

SOLAIZE (69)
Stage à la carte. Nous consulter **Application de la spectrométrie d'émission à plasma en analyse**

Catalogue, programmes et inscriptions :

CNRSFormation

1 place Aristide Briand - 92195 MEUDON Cedex - FRANCE
Téléphone : (33.1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33.1) 45 07 56 84
Internet : <http://cnrsformation.cnrs-belleuve.fr>

Autoformation à l'analyse organique par spectrométrie d'absorption infrarouge

Daniel Cabrol-Bass* professeur (Unsa), Jean-Pierre Rabine* ingénieur, Didier Ricard** docteur (Unsa), account representative MDL, Michel Rouillard* professeur (Unsa), Claude Genty*** professeur (Cnam), Brigitte Arnaud*** responsable service enseignement (Cnam), Annick Prigent*** ingénieur

Self training in organic analysis with infrared spectrometry

This paper presents a set of computer modules developed to support self learning in organic analysis with infrared spectroscopy. It is composed of five different parts in which learners may study the role and the basic theory of infrared spectroscopy, the harmonic oscillator, the stretching vibrations, the functions and spectra interpretation. This set has been used in the courses of physico-chemical methods of analysis given at Conservatoire National des Arts et Métiers (open university for promotion of workers open to all learners during non-working hours). Results of this experiment and evaluation of the perception of this learning method are reported.

Spectrométrie infrarouge, enseignement assisté par ordinateur, didacticiel, exercices, auto formation, évaluation
Infrared spectrometry, computer assisted learning, tutorial, exercices, self training

L'analyse d'un spectre constitue un processus complexe qui comporte des étapes d'analyse, d'hypothèses, de déductions, de vérifications et de synthèses. Il n'y a pas de méthode unique et systématique d'analyse des spectres, et ce quelle que soit la spectroscopie considérée.

Afin de favoriser l'acquisition de « l'expertise », il faut que l'étudiant puisse procéder par lui-même à de nombreuses analyses. Mais celles-ci ne peuvent être

conduites avec profit que si certaines bases théoriques sont comprises et si un grand nombre de connaissances, notamment des connaissances factuelles, sont acquises. Les enseignements correspondants sont généralement dispensés sous forme classique (cours suivis de travaux dirigés) qui s'adaptent difficilement aux besoins de la formation continue et, d'une manière plus générale, aux besoins de publics d'étudiants hétérogènes. Dans le but de favoriser une formation plus individualisée nous avons développé, en collaboration avec le Conservatoire National des Arts et Métiers (Cnam) un ensemble de modules d'autoformation à l'analyse organique par spectrométrie infrarouge. Ces modules ont été intégrés dans les enseignements de l'unité de valeur intitulée « Méthodes physico-chimiques d'analyse » du Cnam. L'expérimentation a été conduite durant le premier semestre de l'année universitaire 1992/1993. Nous donnerons une évaluation des logiciels à partir des résultats d'une enquête effectuée auprès des élèves et tenterons d'apprécier la pertinence de l'utilisation de tels outils d'après les résultats obtenus à l'examen partiel par ces mêmes élèves.

Le problème de l'apprentissage d'une méthode spectroscopique

Tous ceux qui enseignent l'identification de composés chimiques à partir des données spectrales savent que : la présentation des principes physiques sur lesquels reposent ces méthodes, la connaissance des caractéristiques spectrales des différents groupes fonctionnels par l'utilisation de tables, et l'application d'une procédure générale d'examen d'un spectre ne sont pas suffisants pour être capable d'interpréter le spectre d'un composé inconnu. Certes, tous ces éléments sont nécessaires, mais une véritable maîtrise dans ce domaine ne peut s'acquérir sans une pratique prolongée basée sur l'interprétation de nombreux spectres. L'idéal serait de pouvoir interpréter un grand nombre de spectres représentatifs en bénéficiant des conseils d'un spécialiste. En formation initiale, ceci n'est généralement pas possible, à cause de normes d'encadrement trop rigides et de programmes surchargés. En formation continue, cela paraît tout aussi difficile du fait du manque de disponibilité des spécia-

* Laboratoire de recherches sur la représentation et le traitement de l'information chimique, Université de Nice Sophia-Antipolis (Unsa), 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 92.07.61.23. Fax : 92.07.61.25. E.mail : cabrol@unice.fr

** MDL (Molecular Design Ltd), 5, bd du Maréchal Joffre, 92340 Bourg-La-Reine. Tél. : (1) 46.65.05.05.

*** Laboratoire des méthodes physico-chimiques d'analyse, Conservatoire National des Arts & Métiers (CNAM), 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03. Tél. : (1) 40.27.21.54. Fax : (1) 40.27.28.44. E.mail : genty@cnam.fr

listes. Il faut donc chercher à favoriser le travail individuel de l'étudiant en mettant à sa disposition des moyens d'autoformation qui lui permettent de se prendre en charge et développent son autonomie.

C'est pour offrir un tel environnement d'apprentissage que nous avons développé le logiciel Exp'Air [1]. Ce programme, véritable partenaire de résolution de problème [2, 3], offre un certain nombre de ressources facilitant le travail d'interprétation des spectres infrarouge tout en laissant l'utilisateur responsable de ses choix d'attributions. Mais Exp'Air n'offre pas de cours théorique structuré ni de séquences destinées à vérifier les connaissances de l'utilisateur. Il est conçu pour favoriser la pratique de l'interprétation des données infrarouge [4] et les nombreuses données factuelles, éléments méthodologiques qu'il contient, ne sont présentées qu'à la demande de l'étudiant ou à l'occasion de l'interprétation d'un spectre particulier, plutôt sous forme de rappels que d'un exposé systématique. Pour l'utiliser avec profit, il faut que l'étudiant ait préalablement appréhendé les principes physiques élémentaires sur lesquels repose la spectrométrie infrarouge, mémorisé les relations existantes entre les modes de vibration des principaux groupes fonctionnels et leurs bandes caractéristiques, et que quelques exemples d'interprétation de spectres lui aient déjà été donnés. Un programme d'aide à l'interprétation des spectres infrarouge, similaire à Exp'Air, a été mis récemment sur le marché par la société Bio-Rad Sadtler [5] ; il est plutôt destiné à un public de spécialistes qu'à des étudiants et présente les mêmes limites quant aux prérequis nécessaires à son utilisation, limites accentuées du fait qu'à l'opposé d'Exp'Air, il n'incorpore pas de système expert capable de guider l'utilisateur dans sa tâche d'interprétation. Ce produit n'est donc pas utilisable en situation d'autoformation.

S'il existe quelques produits d'enseignement assisté par ordinateur en langue française abordant certains aspects de l'infrarouge [6, 7], aucun ne permet une formation générale et complète. Le module infrarouge de la série Acol [8], en langue anglaise, est de conception assez ancienne et suit une structure linéaire relativement rigide. De notre point de vue, il ne comporte pas assez d'exemples et d'exercices permet-

tant à l'étudiant de renforcer ses acquisitions et de s'évaluer.

Contraintes liées au public et objectifs didactiques

Le public visé concerne aussi bien des techniciens analystes ou des chimistes de laboratoire en formation professionnelle continue que des étudiants du niveau baccalauréat ou d'un niveau supérieur. Il faut donc tenir compte :

- d'une part, de l'existence de grandes différences dans le niveau de connaissances des étudiants potentiels,
- et, d'autre part, des impératifs psychopédagogiques liés à la formation professionnelle des adultes.

Il faudra donc illustrer le cours d'un maximum d'exemples et d'applications et éviter de reproduire des situations par trop scolaires, en particulier il faudra veiller à ce que les erreurs commises par les étudiants ne soient pas perçues comme pénalisantes.

Nous nous sommes déjà heurtés à ce type de contraintes lors de la réalisation d'un ensemble d'autoformation à la résonance magnétique nucléaire du proton [9]. Nous avons choisi alors une méthode d'exposition pragmatique et une approche systématique simple qui ne nécessitent pas de connaissances importantes en chimie moléculaire. Une telle approche est également retenue ici pour la spectrométrie infrarouge. Mettant à profit les ressources offertes par le système auteur utilisé [10], nous avons cherché à mettre le logiciel sous le contrôle de l'étudiant, ce qui permet de répondre au problème posé par l'hétérogénéité du public.

L'utilisation de cet ensemble doit permettre à l'utilisateur d'atteindre les deux objectifs suivants :

- être capable d'établir la présence ou l'absence des principales fonctions chimiques d'un composé organique au vu de son spectre infrarouge,
- être capable de prévoir les bandes IR principales d'un composé organique à partir de sa formule développée.

On n'étudiera donc que des spectres de composés purs, réalisés en film. L'utilisation des tables de corrélations classiques par fréquences ou par groupes fonctionnels est autorisée.

Architecture générale du logiciel

L'ensemble se compose de cinq modules indépendants traitant de :

1. l'intérêt et la place de l'infrarouge parmi les autres spectrométries,
2. les bases théoriques de la spectrométrie infrarouge, l'oscillateur harmonique,
3. les vibrations d'élongation,
4. les fonctions,
5. l'interprétation des spectres.

L'utilisation des modules se fait généralement en suivant cet ordre recommandé, mais il est toujours possible de sauter des modules, d'utiliser et même de réutiliser des modules, sans respecter cet ordre. Dans chaque module la session d'enseignement se déroule suivant un scénario semblable visant à atteindre un ou des sous-objectifs clairement identifiés dans chacun des thèmes développés. On distingue pour chaque thème trois activités principales : acquisition des connaissances (phase tutorielle), exercices d'application (phase d'entraînement), évaluation (phase d'auto-contrôle).

Acquisition de connaissances

Les parties tutorielles de chaque module sont constituées de microséquences d'enseignement d'un concept, d'un fait, d'une capacité. Le choix du parcours de l'utilisateur dépend (ou peut dépendre) de son travail antérieur. Chaque séquence d'enseignement se compose également de contrôles portant sur des acquisitions des connaissances qui se font par des sollicitations de l'utilisateur. Chaque question se veut claire, précise, sans ambiguïté et appelle une réponse également claire et précise de l'utilisateur. L'étudiant n'est jamais contraint de devoir répondre à ces sollicitations, il peut décider de « survoler » le cours en demandant les réponses correctes à chaque question. Des aides, des raccourcis et des détours sont souvent prévus pour rompre la linéarité de la séquence d'exposition. Cette phase tutorielle terminée, l'étudiant a accès à un menu lui présentant les principaux concepts exposés. Il peut alors décider de parcourir à nouveau l'une ou l'autre des présentations et revoir ainsi « à la carte » l'une des parties exposées.

Les exercices d'application

La séquence des exercices proposés est toujours identique. Par contre, les données sont sélectionnées ou générées aléatoirement de façon telle que deux utilisateurs qui se trouvent côte à côte aient le même type d'exercice mais portant sur des données différentes. Ces exercices ont pour objet de consolider les acquisitions de la partie tutorielle et de montrer un nombre élevé d'exemples complémentaires. L'utilisateur résout les exercices pour s'entraîner et, de ce fait, la séquence d'exercices n'est pas contraignante. Des aides et des requêtes sont mises à sa disposition pour lui permettre de ne pas rester « bloqué » sur la recherche d'une réponse. La ligne de consignes rappelle à tout moment les possibilités offertes.

En ce qui concerne le traitement des réponses, tout est fait pour que les commentaires soient pertinents et circonstanciés de manière à remédier aux erreurs éventuellement détectées. L'erreur à une question donnée est un moyen de fournir de nouvelles explications sur un concept mal assimilé. A partir de ce principe, l'étudiant se rend vite compte que l'erreur n'est pas sanctionnée mais qu'elle est également pour lui un moyen efficace de consolider ses connaissances et/ou de les parfaire. Cette constatation amène l'étudiant à se sentir libre de s'exprimer sans soucis d'une quelconque notation.

Selon les modules et les thèmes abordés, le nombre d'exercices proposés est variable. Un effort particulier a été fait dans les derniers modules traitant des fonctions et de l'interprétation des spectres (plus de 150 spectres sont proposés dans le module traitant de l'interprétation). Dans certaines séries d'exercices, l'étudiant peut choisir le nombre d'exercices à traiter. Dans d'autres séries, le système propose des exercices tant que l'étudiant n'indique pas son désir d'arrêter la séquence. Les exercices effectués sont comptabilisés avec une indication des performances réalisées : nombre d'exercices résolus correctement et nombre d'erreurs commises. Cette indication n'a aucune conséquence sur le déroulement de la session d'exercices. Il s'agit simplement d'un repère offert à l'étudiant pour son entraînement.

L'évaluation

L'évaluation sur un thème donné consiste en quatre exercices tirés aléatoirement parmi les exercices de la collection qui n'ont pas encore été traités par l'étudiant au cours de la phase précédente. Il est à noter que si certains cas litigieux sont abordés lors des exercices (en effet, un spectre infrarouge n'est pas toujours facile à interpréter et certaines ambiguïtés peuvent subsister lors de l'interprétation... et ces facteurs ne doivent pas être dissimulés à l'étudiant !), ces cas ont été écartés pour la phase d'évaluation.

Le bilan global de l'évaluation est affiché. En cas d'échec, l'étudiant peut recommencer cette évaluation. Il lui sera soumis quatre nouveaux exercices. La réussite à l'évaluation sur un thème permet d'accéder à de nouveaux thèmes. En effet, des indicateurs sont mis en place pour marquer tel ou tel événement (réussite à un test, etc.). Un contrôle systématique sur l'état des indicateurs est effectué et, en fonction de l'analyse de ce tableau de bord pédagogique, certains chemins du module deviennent autorisés. Cette gestion est faite à partir de la grille d'activité.

La grille d'activité (tableau de bord pédagogique)

Comme nous ne voulons pas contraindre l'étudiant au niveau de l'utilisation du module, le parcours se présente sous deux modes distincts, le mode

« Guidé » et le mode « Choix » :

- le premier (mode « Guidé ») permet de parcourir séquentiellement toutes les activités offertes,
- le second (mode « Choix ») laisse l'étudiant libre d'effectuer l'activité qu'il désire dans la mesure où celle-ci est autorisée.

En fait, le choix de l'utilisateur d'effectuer telle ou telle séquence n'est pas aléatoire, il peut s'appuyer sur une grille d'activité (figure 1) qui est affichée et actualisée à l'issue de chaque phase avec quelques conseils.

Dans cette grille de gestion des activités, on présente les titres des thèmes abordés dans le module et des cases correspondant aux trois types d'activités qui les accompagnent : la partie tutorielle, la partie exercices et la partie évaluation. Le fonctionnement de ce tableau est simple. A partir du moment où l'utilisateur a effectué une séquence, le module le reconduit directement à ce tableau qui est actualisé. Un symbolisme de couleurs et de trame permet alors de visualiser ce qu'il est recommandé de faire à un moment donné. Notons que l'accès à une séquence peut être déconseillé, parfois être interdit. Par contre, si la séquence a déjà été parcourue, son accès n'est jamais interdit.

La modularité du cours réalisé permet une utilisation autonome de chaque module pendant une durée variable de 2 à 6 heures selon le module. Comme il est matériellement impossible de tout

Figure 1 - Grille d'activités.

Infra Rouge : Module 2 THEME 1 Tutoriel	Tutoriel	Exercices	Evaluation
L' oscillateur harmonique .			
Application aux vibrations moléculaires.			
Les mouvements moléculaires : degrés de liberté.			
Les modes de vibration en spectroscopie Infra Rouge.			

acquis
 conseillé
 à faire ensuite
 déconseillé maintenant

Entrez la lettre correspondant à la séquence que vous désirez parcourir. Votre choix : _

F1: SOS F2: THEMES F10: FIN

parcourir en une seule session de travail, un système permet la reprise du travail dans le module au point précis où il a été abandonné.

Contenu des modules

On est parti de l'hypothèse que le programme de physique chimie des classes terminales constituait le prérequis de base à cette étude. Il a donc été nécessaire de faire des digressions pour expliquer certaines notions (celles sur l'hybridation par exemple). Par contre, on a demandé à l'étudiant d'admettre certains résultats (ceux de la chimie quantique par exemple) qui auraient été trop longs à développer. Nous n'aborderons pas en détail le contenu de chacun des modules et nous nous limiterons à une présentation des thèmes principaux.

Module 1 : Intérêts et fondements de la spectrométrie infrarouge

Ce module sert d'introduction à l'ensemble ; il développe trois thèmes :

- place et intérêts de l'infrarouge parmi les autres spectrométries,
 - nature complexe de la lumière, le spectre électromagnétique,
 - mécanique quantique et spectrométrie.
- Ce dernier thème permet de situer le niveau théorique auquel on se place et contribue à « rassurer » les utilisateurs n'ayant pas un bagage mathématique élevé.

Module 2 : Bases théoriques de l'infrarouge

Le spectre infrarouge d'une molécule résulte de transitions entre ses différents états vibrationnels. Parmi ces vibrations, les oscillations associant les mouvements relatifs de deux atomes séparés par une liaison sont parmi les plus significatives. Le module comporte quatre thèmes :

- le modèle physique de l'oscillateur harmonique, les aspects dynamique et énergétique,
- les applications aux vibrations moléculaires, la courbe de potentiel de Morse,
- les mouvements moléculaires : degrés de liberté, translation, rotation, vibration,
- les modes de vibration en spectrométrie infrarouge.

L'ensemble de ce module est riche en animations diverses pour montrer à l'étu-

diant ces différents modes de mouvements, de vibrations, d'énergie.

Module 3 : Les vibrations d'élongation

Ce module traite uniquement des vibrations d'élongation. Il permet également d'analyser les différents effets d'environnement observables en spectrométrie infrarouge. Trois thèmes sont développés :

- Liaisons impliquant l'hydrogène : c'est-à-dire les vibrations de forte énergie, C-H, O-H et N-H. L'attention de l'étudiant est attirée sur les formes typiques des spectres de certaines catégories de fonctions chimiques pour lesquelles la partie haute du spectre constitue une empreinte caractéristique et sans ambiguïté de la fonction. Cette analyse de la partie du spectre, comprise entre 3 800 et 3 000 cm^{-1} , s'apparente beaucoup plus à un apprentissage de « reconnaissance de formes » qu'à une étude systématique des fréquences de vibration.

- Les vibrations d'élongation des liaisons multiples, principalement $\text{C}\equiv\text{C}$ -, $\text{C}\equiv\text{N}$ -, $\text{C}=\text{O}$ -, $\text{C}=\text{N}$ - et $\text{C}=\text{C}$ -. Dans cette partie, il est montré que la présence ou l'absence de bandes dans certaines régions bien précises du spectre peut correspondre à la présence ou à l'absence d'un type de liaison, mais que l'absence de bande peut aussi résulter d'une substitution particulière. On essaye ainsi d'instaurer un réflexe de vigilance dans le raisonnement de l'étudiant. On y développe également les différents effets de l'environnement sur la fréquence observée d'une liaison, le glissement de la fréquence par conjugaison, etc.

- Les vibrations d'élongation des liaisons simples, C-C, C-O, C-N, C-X. Bien que certaines de ces bandes soient peu exploitables, l'étudiant aura compris le parti que l'on peut tirer de leur analyse pour déterminer par exemple la classe d'un alcool en fonction de la position de la bande C-O lors de l'analyse de différents spectres d'alcools.

Un résumé sur les vibrations d'élongation est accessible à la fin de l'étude de ces trois thèmes.

Module 4 : Les fonctions

Ce module traite de toutes les vibrations moléculaires observées pour les principales fonctions rencontrées en

chimie organique. Les fonctions retenues dans cette étude sont classées en trois groupes :

- les hydrocarbures saturés (alcane, groupes aliphatiques) et insaturés (alcènes, aromatiques, alcynes),
- les composés oxygénés (alcools, phénols, éthers, anhydrides, esters, acides, aldéhydes, cétones),
- les composés azotés (amines, amides, nitriles).

Étant donné l'importance du premier thème, son étude conditionne l'accès aux autres.

Pour chaque thème, 36 exercices sont prévus. Chaque exercice consiste soit à trouver la fonction chimique correspondant au spectre affiché d'un composé monofonctionnel, soit à attribuer un spectre à l'une des six formules développées qui sont présentées. Toutes les ressources nécessaires pour effectuer ce choix sont présentes à l'écran. Les différentes plages de fréquences des bandes potentiellement observables pour les composés proposés sont affichées en bas du spectre et un texte descriptif est également présenté. En cas d'erreur d'attribution, une correction est donnée.

Module 5 : Interprétation des spectres

Ce module est le plus important en volume, il s'appuie sur les connaissances théoriques et factuelles acquises par l'étude des autres modules pour développer une méthode d'interprétation des spectres. Or il n'y a pas de méthode systématique unique pour interpréter les spectres infrarouge, ce qui explique la grande difficulté de mettre au point des programmes d'interprétation automatique. Ceci ne signifie pas pour autant que l'on doive procéder sans méthode. Il faut apprendre à regarder un spectre pour en tirer un maximum d'informations sur les fonctions du composé tant par la présence de certaines bandes que par l'absence de bande dans des régions significatives et dont l'attribution est sans ambiguïté. Dans la pratique, deux situations peuvent se présenter selon que l'on dispose ou non d'informations sur la composition chimique (formule brute) de la substance étudiée.

1. Le premier cas est le plus favorable puisqu'il permet de restreindre les hypothèses à examiner pour parvenir (parfois) à la détermination de la formule développée du composé.

2. Le second est plus délicat car si l'infrarouge permet d'obtenir une empreinte des fonctions chimiques du composé, il est parfois difficile de trancher entre telle ou telle fonction. La difficulté est encore plus grande dans le cas de composés polyfonctionnels.

Ces deux cas sont traités, mais le premier thème du module est consacré à la reconnaissance des bandes et à leur attribution à des groupes fonctionnels. C'est l'objectif du premier thème de ce module qui permet :

- De voir les grandes régions du spectre et d'explorer librement la base de données infrarouge... A l'aide de la souris, l'étudiant peut pointer un endroit du spectre et, après validation, le système affiche toutes les attributions de bandes possibles pour la fréquence pointée.
- De voir quelques empreintes caractéristiques de début de spectre. Il s'agit là d'approfondir la reconnaissance de formes spectrales typiques de certaines fonctions chimiques pour lesquelles une vision du début du spectre est significative : cas des alcools, acides, alcynes, amines...
- De caractériser une fonction par un certain nombre de bandes... Chaque fonction peut être caractérisée par la présence d'un nombre minimum de bandes ; il s'agit de savoir où elles se trouvent (figure 2).
- D'apprendre comment trouver une fonction par éliminations successives (figure 3). Si on n'observe pas de bande à tel endroit cela indique qu'il ne peut s'agir de telle fonction. Par ailleurs, quand on ne « voit » pas tout de suite une attribution de fonction, il est nécessaire de travailler par éliminations successives pour aboutir le plus souvent à l'attribution cherchée.

Dans la série d'exercices, un lot de 48 spectres à attribuer est mis à la disposition de l'étudiant.

L'objectif du deuxième thème est de rendre l'étudiant capable d'exploiter des données relatives à la formule brute du composé parallèlement au spectre infrarouge... Deux cas se présentent : soit on connaît la formule brute, soit on dispose d'informations partielles. Si l'étudiant dispose d'informations partielles relatives à la présence ou à l'absence d'un élément dans la molécule, il doit exploiter ces données avant toute tentative d'interprétation. S'il dispose de la formule brute, on lui montre comment utiliser cette donnée.

Le troisième thème du module illustre le choix entre des isomères. Dans

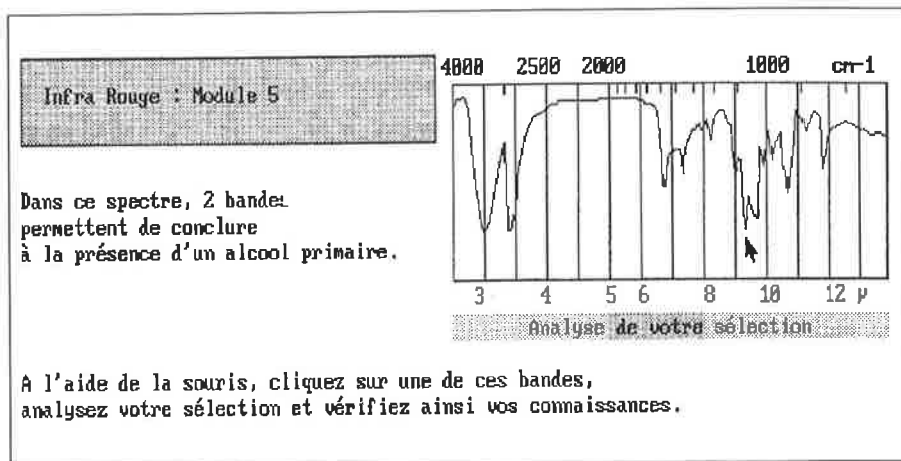


Figure 2 - Où se situent les bandes attribuables à un alcool ?

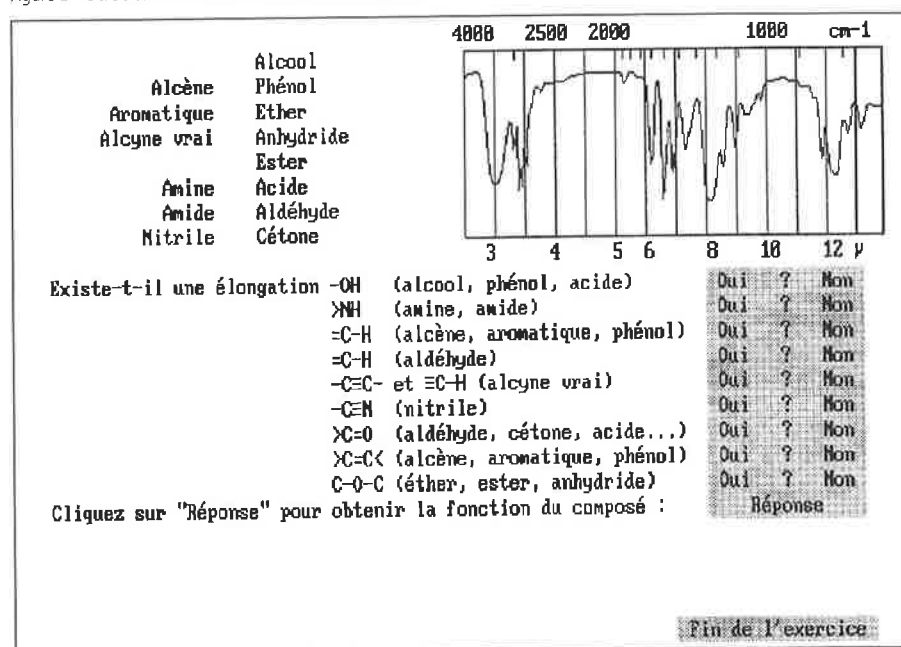


Figure 3 - Faites des déductions successives... Posez-vous ces questions !

Non seulement la formule brute indique la présence de tel et tel élément dans le composé, et on peut faire le même type de déduction que précédemment mais, en plus, un calcul effectué à partir des données de la formule permet de déterminer le nombre de centres (ou degrés) d'insaturation et donc de savoir s'il s'agit d'un composé insaturé ou non.

Dans le tutoriel, de nombreux exercices permettent de s'entraîner au calcul du nombre de centres d'insaturation et à l'exploitation du spectre infrarouge. Dans la série d'exercices, l'étudiant dispose d'un lot de 48 spectres à attribuer pour lesquels la formule brute du composé est donnée. A chaque fois que l'on fait ces exercices, la collection des spectres est présentée dans un ordre différent.

Le troisième thème du module illustre le choix entre des isomères. Dans

la mesure où la formule brute du composé dont le spectre est à analyser est connue, on est souvent amené à choisir entre plusieurs isomères. Ce choix peut être facile quand il s'agit de faire un tri parmi des isomères de constitution, par exemple distinguer entre alcool, éther ou cétoène. Il suffit de voir les fonctions concernées sur le spectre infrarouge. Mais ce choix peut être plus délicat quand il s'agit d'isomères de configuration, par exemple distinguer entre un alcène (E) et (Z), ou bien reconnaître les positions des substituants sur un noyau aromatique (ortho, méta ou para). Il faut raisonner par déductions successives et par éliminations en analysant le plus souvent les bandes de déformations. Une série de dix problèmes sont proposés. Chaque fois, on présente un spectre et les formules de 6 isomères, isomères de constitution et/ou

isomères de configuration. L'objectif est de trouver à quel isomère correspond le spectre. En cas d'erreur, le système montre le spectre correspondant à l'isomère choisi ; ce spectre est affiché en dessous du spectre étudié de telle sorte qu'une comparaison visuelle entre les deux spectres permette de voir les différences. Il n'est d'ailleurs pas toujours possible de trancher entre plusieurs hypothèses. Quand l'isomère correspondant au spectre a été trouvé, le système demande si on désire voir les spectres des autres isomères afin de comparer le spectre étudié et les spectres des autres isomères proposés. Pour chaque spectre présenté, un texte détaille les critères qui ont permis de faire l'attribution du spectre. Cette phase permet à l'étudiant de mieux comprendre la logique du raisonnement déductif qui a été appliqué.

Enfin, pour terminer le module, on met en garde l'étudiant sur les limites de la technique qui ne permet généralement pas l'élucidation structurale complète de la formule d'un composé. Cette dernière partie attire l'attention de l'étudiant sur la nécessité de tirer partie de chaque spectrométrie, IR, résonance magnétique nucléaire, masse...

Expérimentation et évaluation

La spectrométrie d'absorption infrarouge est une des techniques enseignées aux élèves de cycle B (bac + 2) dans l'unité de valeur intitulée « Méthodes physico-chimiques d'analyse » au Conservatoire National des Arts et Métiers (Cnam). Cette formation se décompose en 8 heures de cours en amphithéâtre et en 5 heures d'exercices dirigés (ED) ; elle est assurée une année sur deux. Avant leur adoption définitive, les modules ont été expérimentés durant le premier semestre de l'année universitaire 1992/1993. Pour les cours magistraux en amphithéâtre, l'enseignant a illustré ses cours par des extraits des parties tutorielles de ces didacticiels (principalement formules, graphiques, animations, spectres) projetés sur grand écran. Durant toutes les séances d'exercices dirigés, les élèves ont travaillé sur les didacticiels de spectrométrie infrarouge.

Nous donnerons une évaluation des

logiciels à partir des résultats d'une enquête effectuée auprès des élèves et tenterons d'apprécier la pertinence de l'utilisation de tels outils d'après les résultats obtenus à l'examen partiel par ces mêmes élèves.

Conditions de l'expérimentation

Le nombre d'inscrits à l'unité de valeur de cycle B MPCA se chiffrait cette année-là à 180. Pour les séances d'exercices dirigés, les élèves ont été répartis en 4 groupes. Les cinq séances, d'une heure chacune, ont été effectuées dans deux salles contiguës « Informatique Pour Tous » (IPT) équipées d'un parc total de 40 micro-ordinateurs. Les élèves ont travaillé seuls ou en binômes en présence d'un ou deux tuteurs. Nous estimons à environ 120 le nombre d'élèves ayant participé régulièrement à ces séances. La totalité des heures d'exercices dirigés ont été consacrées au travail sur les didacticiels. Le temps imparti aux exercices dirigés étant très limité, l'enseignant a demandé aux élèves de faire les parties exercices et évaluation correspondant aux chapitres suivants :

- l'oscillateur harmonique (module 2) pendant une heure,
- les vibrations d'élongation (module 3) pendant une heure,
- l'interprétation des spectres (module 5) pendant trois heures.

Le nombre d'exercices à exécuter était souvent limité au minimum (6 au lieu de 36 par exemple) car le temps imparti était trop juste. Les élèves, travaillant à leur propre rythme, pouvaient, pour les plus rapides, choisir de faire une nouvelle série d'exercices.

Jusqu'à l'examen, les didacticiels sont restés en libre service à la disposition des élèves dans les salles IPT ouvertes de 9 heures à 21 heures tous les jours à l'exception du dimanche. Ils n'ont été utilisés que par une dizaine d'entre eux de façon assidue, alors que les autres n'ont pu y travailler faute de temps (la grande majorité de nos élèves travaillent et n'ont pas leur domicile à proximité des locaux du Cnam).

Consécutivement à cet enseignement, la validation des acquis s'est effectuée en mars 1993 par un examen partiel portant sur l'ensemble des techniques étudiées pendant le premier semestre. L'épreuve

sur la spectrométrie infrarouge était notée sur 5 points, dont 2 pour une question de cours et 3 pour l'interprétation du spectre d'absorption infrarouge du composé $C_{11}H_{20}O$ pour lequel il fallait trouver les fonctions caractéristiques et la formule développée.

Résultats de l'enquête

A l'issue des séances, nous avons demandé aux élèves de remplir un questionnaire que nous avons préparé sur le didacticiel infrarouge lui-même et de façon plus générale sur l'enseignement assisté par ordinateur. Quatre-vingt quinze ont bien voulu remplir le questionnaire proposé de façon anonyme.

Bien que les étudiants n'aient pas travaillé sur l'ensemble du didacticiel, qui représente plus de 60 heures d'apprentissage, la perception qu'ils ont de ce produit est tout à fait favorable puisque 95 % d'entre eux en retirent une impression positive (3 % négatif, 2 % sans opinion). De plus, 94 % des élèves ayant répondu au questionnaire jugent l'apprentissage progressif (1 % pas progressif, 5 % sans opinion) et 87 % le jugent efficace (3 % inefficace, 9 % sans opinion, 1 % oui et non).

Le didacticiel étant destiné à l'autoformation, nous avons demandé aux élèves si la présence d'un enseignant leur paraissait souhaitable lors des séances d'exercices dirigés. Un tiers de la population estime pouvoir se passer d'un enseignant et cela nous paraît satisfaisant pour l'enseignement assisté par ordinateur mis à disposition. Néanmoins, plus de la moitié (56 %) en attendent une assistance pédagogique ou (52 %) une assistance technique (mise en route de l'ordinateur, bon déroulement du logiciel...).

Ces résultats s'expliquent par la crainte, dans un enseignement traditionnel, de voir disparaître le tuteur à qui l'on peut poser toutes les questions et d'être obligé d'agir...

Cependant, les enseignants qui ont encadré ces exercices dirigés n'ont pas ressenti les besoins exprimés par les élèves d'une assistance pédagogique ni technique. En effet, les questions posées aux enseignants pour une aide ou un complément d'explication sont restées extrêmement rares, les étudiants étaient même agréablement

surpris par la convivialité du logiciel et les commentaires pertinents qu'il leur fournissait. Le seul exercice sur lequel certains ont passé beaucoup de temps se situe dans l'évaluation du chapitre « oscillateur harmonique » et exige un calcul de masse réduite pour obtenir un oscillateur dont la fréquence est un facteur entier d'un oscillateur témoin.

Quant à l'assistance technique, les enseignants n'ont pas eu à intervenir en ce qui concerne le bon déroulement du logiciel. Les seules et rares interventions se sont faites auprès d'élèves qui, n'ayant pas lu les consignes, naviguaient dans certaines parties du logiciel qui n'étaient pas celles sur lesquelles on leur avait demandé de travailler (les parties tutorielles en particulier).

D'une façon générale, 81 % des élèves interrogés préfèrent les exercices dirigés (ED) sous forme d'enseignement assisté par ordinateur (EAO) aux exercices dirigés traditionnels en salle de classe (19 % sans opinion). Les raisons de leur choix, citées spontanément, sont rassemblées dans le *tableau I* et représentées sous forme d'histogramme sur la *figure 4*. Retenons que 75 % des réponses sont liées à la qualité du travail personnel, 47 % à l'attrait de l'outil informatique et 31 % à la qualité du contenu du didacticiel.

93 % des élèves sont favorables à la possibilité d'utiliser cet outil de formation en libre service au sein du Cnam (hors temps ouvrable) (3 % contre, 4 sans opinion), il est à noter que le pourcentage d'élèves favorables tombe à 44 % pour une utilisation dans leur entreprise (en temps ouvrable) proportion pratiquement égale à ceux qui sont contre (41 contre, 15 % sans opinion) (*figure 5*).

En conclusion, l'ensemble des cinq modules didacticiels de spectrométrie infrarouge a reçu un accueil très favorable de la part des étudiants du Cnam qui les ont utilisés seul ou en binôme pendant les séances d'exercices dirigés. De façon plus générale, l'utilisation de didacticiels de grande qualité est souhaitée dans la formation dispensée par le Cnam.

Résultats de l'examen partiel

Le nombre d'élèves ayant composé est de 165 sur les 180 inscrits. L'épreuve est constituée de plusieurs parties portant respectivement sur la spectrométrie de

masse (une question de cours), la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire (un problème), l'absorption ultraviolette (une question de cours) et la spectrométrie infrarouge (une question de cours et un problème). L'ensemble est noté sur 20, la spectrométrie infrarouge représente 5 points sur les 20. Les différentes parties sont voulues de difficulté identique.

La moyenne des notes obtenues à la partie infrarouge (9,13/20) est significativement meilleure que la moyenne des notes globales (7,98/20) bien que les questions concernant l'infrarouge soient les dernières posées et qu'un grand nombre d'élèves n'aient pas eu le temps de traiter cette partie (*tableau II*). Près de la moitié (78 sur 165 élèves soit 47,3 %) ont obtenu une note supérieure à la moyenne pour la partie infrarouge alors qu'un peu moins d'un tiers (48 sur 165 élèves soit 29 %) a eu une note globale au-dessus de la moyenne.

Selon l'ordre dans lequel la partie infrarouge a été traitée par les élèves, les résultats obtenus sont assez significatifs. Rappelons que les questions portant sur l'infrarouge étaient les dernières posées.

Presque la moitié de la population (77 élèves sur les 165 qui ont composé) a traité l'infrarouge en dernier. Parmi ceux-ci, un tiers environ a obtenu la moyenne dans cette partie, la moyenne globale étant inférieure à la moyenne générale. En sortant de l'épreuve, beaucoup nous ont avoué ne pas avoir eu le temps de tout faire. Vingt sept élèves (soit 16 % environ) ont choisi de commencer par traiter l'in-

Tableau I - Raisons citées spontanément.

Qualité du travail personnel

à son rythme, plus actif, beaucoup d'exercices, plus rapide, erreur = source d'apprentissage, personnalisation, évaluation, meilleure mémorisation...

Attrait de l'outil

approche visuelle, vivant, ludique, convivial, performant, efficace, rapide, facilité d'apprentissage...

Qualité du contenu

clair, explicite, bonne progression, aide toujours disponible, rigoureux, plus intéressant, favorise la pratique, commentaires argumentés...

frarouge. Ce sont probablement ceux qui avaient le mieux appris et qui étaient confiants dans ce domaine. Les résultats montrent que sur cette partie, 78 % ont obtenu la moyenne en infrarouge ; ils ne sont plus que 36 % à avoir obtenu la moyenne générale. Ceux qui ont choisi de traiter l'infrarouge en position intermédiaire (37 % de la population) savent aussi assez bien. En effet, ils sont 59 % à avoir obtenu la moyenne.

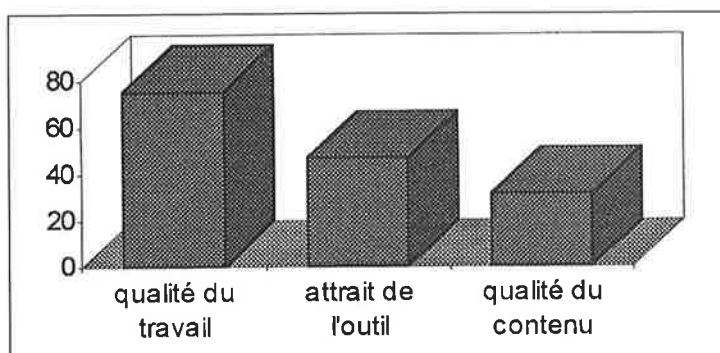


Figure 4 - Raisons citées spontanément par ceux qui sont favorables aux ED par EAO (en %).

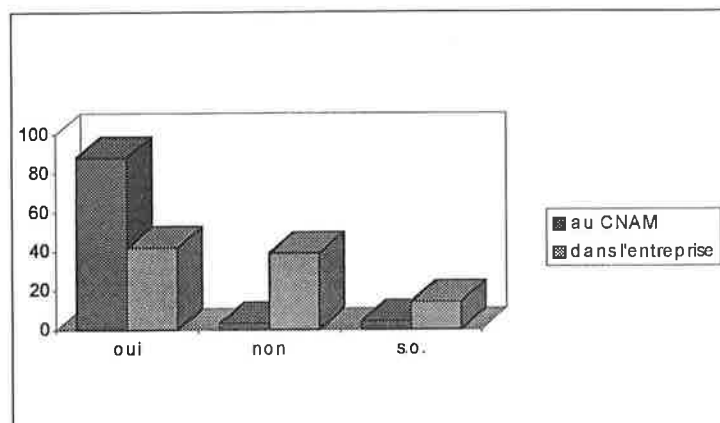


Figure 5 - Pourcentage d'étudiants favorables à l'utilisation du logiciel en libre service au Cnam et dans leur entreprise.

Tableau II - Résultats de l'épreuve consacrée à l'infrarouge.

élèves ayant	nombre d'élèves	élèves ayant la moyenne en IR		élèves ayant la moyenne générale		moyenne obtenue par ces populations	
						en IR	générale
commencé par l'IR	27	21	78 %	6	22 %	12,3	7,09
poursuivi par l'IR	61	36	59 %	22	36 %	10,15	8,4
terminé par l'IR	77	23	30 %	20	26 %	7,21	7,96
nombre total	165	80		48			

Alors que la moyenne générale ne varie pas beaucoup entre ces populations, la moyenne en infrarouge est significativement différente. Il semble bien qu'une grande majorité de ceux qui ont choisi de traiter les questions dans l'ordre dans lequel elles étaient posées n'ont pas eu le temps nécessaire pour traiter correctement cette question.

Ces résultats tendent à montrer que l'apprentissage de l'infrarouge, seule technique enseignée avec un didacticiel, a été meilleur, plus efficace et plus performant qu'un apprentissage uniquement traditionnel.

Conclusion

Cet ensemble d'autoformation à la spectrométrie d'absorption infrarouge, par sa conception, est utilisable à plusieurs niveaux, d'une part en formation initiale de base pour les étudiants d'université, d'IUT, d'écoles d'ingénieurs, etc., d'autre part pour un enseignement de complément ou sur mesure dans divers contextes de formation. Cette formation complète incluant un cours, des exercices et des exercices d'évaluation, d'une durée de plus de 60 heures, permettra à l'étudiant d'étudier à son propre rythme plus de 250 spectres et d'acquérir ainsi les bases nécessaires et suffisantes pour pouvoir interpréter un spectre infrarouge. La modularité de l'ensemble permet à la fois une découverte étape par étape du contenu et ensuite un accès direct au renseignement désiré. Cette modularité, le choix entre plusieurs modes de parcours, la possibilité de reprendre le travail au point précis où il a été interrompu, autorisent plusieurs modes d'intégration dans des organisations d'enseignement qui peuvent être très différentes.

L'expérimentation du didacticiel par les élèves du Cnam dans le cadre de l'enseignement des méthodes physico-chimiques d'analyse montre que cette nouvelle technologie d'apprentissage a

été très favorablement accueillie. Ils ont jugé le logiciel performant, efficace, clair et agréable. Ils pensent avoir mieux appris avec cet outil ; les résultats obtenus à l'examen partiel montrent qu'effectivement leur apprentissage a été meilleur que dans les autres techniques d'analyse pour lesquelles ils avaient appris de façon traditionnelle.

L'utilisation en salle de ressources du logiciel complet à l'Unsa par des élèves de licence de chimie depuis deux années universitaires, préalablement à l'exploitation du programme Exp'Air, n'a pas soulevé de problèmes particuliers, mais aucune évaluation de son efficacité n'a pu être encore entreprise.

Aspects techniques

L'ensemble des modules a été développé à l'aide du système-auteur DruiD [10] sur ordinateur IBM-PC compatibles sous MS-Dos, équipé de 640 K de mémoire vive et une carte graphique EGA/VGA, il nécessite un espace disque dur de 5 méga-octets comprenant également l'interpréteur DruiD.

L'ensemble des didacticiels, volume 1, *Spectrométrie infrarouge* (comprenant les quatre premiers modules) et volume 2, *Interprétation des spectres infrarouge*, est distribué par les Editions Jériko [11].

Un support de cours est fourni à l'étudiant. La lecture préalable du support de cours n'est pas indispensable à l'utilisation de l'ensemble des logiciels. De même, il n'est pas indispensable d'utiliser les logiciels pour poursuivre la lecture du support de cours. Ce support de cours contient toutes les informations théoriques indispensables à l'étude d'un spectre infrarouge ainsi que des indications relatives aux principales bandes observées pour telles ou telles fonctions chimiques.

Références

[1] Exp'Air version 3, Programme distribué par le Centre Documentaire Informatique Enseignement Chimie (CDIEC), université de Nice

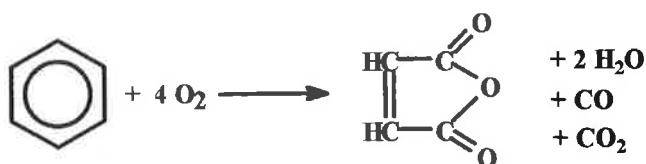
Sophia-Antipolis, 06108 Nice Cedex 2, ISBN n° 2-908156-03-2.

- [2] Cabrol D., Rabine J.-P., Forrest T.P., An educational problem solving partner in Prolog for learning infrared spectroscopic analysis, *Computers and Education*, **1988**, 12, 1, p. 241.
- [3] Cabrol D., Rabine J.P., Rouillard M., Forrest T., Ricard D., Exp'Air : L'expert assistant infrarouge, in *Informatique et pédagogie des sciences physiques*, (M. Schwob éd.), INRP-UDP, Paris, **1988**, p.83.
- [4] Cabrol D., Rabine J.-P., Ricard D., Rouillard M., Forrest T.P., Exp'Air : un logiciel pour l'apprentissage de l'interprétation des données de spectroscopie infrarouge. in *Systèmes Experts et EAO* (M. Querré éd.), Orphys, Paris, **1991**, p. 123-148, ISBN 2-7080-0648-7.
- [5] IR-Mentor, Sadtler Research Laboratories Ltd., **1992**.
- [6] Martelli J., Utjes M., université de Rennes, IRG1 : Révision de cours et liaison avec une étude pratique d'un spectre IR d'une molécule diatomique, voir le Catalogue des applications pédagogiques de l'ordinateur en chimie, édition **1994**, catalogue distribué par le CDIEC, université de Nice Sophia-Antipolis.
- [7] Dalibert M., université de Bordeaux I (Talence), *Formation assistée par ordinateur à la spectrométrie IRFT*, volume I : *Instrumentation*, séminaire FTIR-UNICAM, Paris, février **1993**.
- [8] Acol : Analytical Chemistry by Open Learning, Infrared Spectroscopy. Bill George and Peter McIntyre, Editor David J. Mowrhorpe, published on behalf of Acol, Thames Polytechnic, London and John Wileys & Sons, Chichester, ISBN 0 471 91383 9. Infrared Spectrometry in Chemical Analysis. An interactive software package, David Kealey, Kingston Polytechnic, London, John Wileys & Sons, Chichester, United Kingdom, **1987**, part 1 - Introduction, ISBN 417 9159 X ; Part 2 - Sample Handling, ISBN 0 471 91260 3 ; Part 3 - Instrumentation, ISBN 0 471 91582 3.
- [9] Rabine J.-P., Rouillard M., Cabrol D., Luft R., Initiation pragmatique à la RMN du proton. Une expérience d'autoformation basée sur des techniques audiovisuelles et informatiques, *L'Actualité Chimique*, **1984**, mars, p. 23-28.
- [10] Système-auteur DruiD, Développement et recherches sur les utilisations de l'informatique en didactique, Laboratoire d'ingénierie didactique, université Denis Diderot, Paris VII, tour 45-46, 1er étage, 75251 Paris Cedex 05. Tél : (1) 44.27.61.32. Fax (1) 44.27.57.40. E.mail : dubreuil@lid.jussieu.fr
- [11] Collection Cnam Média, Éditions Jériko, 13, rue Vernier, 75017 Paris. Tél. : (1) 53.81.88.20. Fax : (1) 53.81.88.21.

Oxydation du butane en anhydride maléique

L'anhydride maléique est utilisé principalement dans la préparation des polyesters insaturés (coques de bateaux, matériel électrique, carrosserie automobile, etc.). Il peut être aussi un intermédiaire pour la production de butane diol (par hydrogénation).

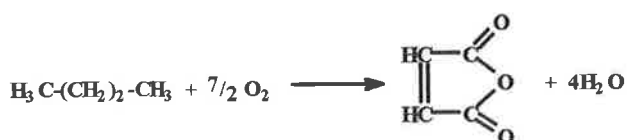
Pendant très longtemps la production d'anhydride maléique a été assurée par oxydation ménagée du benzène, suivant la réaction :



Le catalyseur utilisé est à base de V_2O_5 - MoO_3 déposé sur support. La conversion est presque totale (97-99 %) et la sélectivité est de l'ordre de 75 %. Les sous-produits de cette réaction sont le CO et le CO_2 .

Dans les années 80, s'est développée l'oxydation ménagée du n-butane, qui a peu à peu supplanté celle du benzène pour trois raisons : faible coût du réactif, disponibilité, amélioration des rendements de réaction.

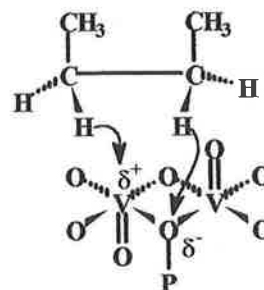
L'oxydation du n-butane est la première grande opération industrielle de fonctionnalisation des alcanes.



Le catalyseur est composé de V_2O_5 - P_2O_5 avec un rapport molaire P/V de 1,0 à 1,2. La sélectivité de la réaction dépend fortement du mode de préparation. V_2O_5 est réduit en présence de H_3PO_4 pour obtenir un précurseur du type VOHPO_4 , $1/2 \text{H}_2\text{O}$ qui est traité sous atmosphère oxydo-réductrice. La transformation topotactique en $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ conserve la structure lamellaire du précurseur.

Des microdomaines de phases VOPO_4 (V^{5+}) sont présents sur $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (V^{4+}) et des associations de ces phases constituent vraisemblablement les sites actifs, en exaltant le caractère redox du catalyseur.

Un mécanisme d'activation du butane a été proposé par Trifiro :



Les V^{4+} sont des acides de Lewis forts qui arrachent un hydrogène. Le phosphore change la distribution de charge des oxygènes pontés et rend ces derniers plus basiques ce qui permet l'arrachement d'un deuxième atome d'hydrogène sous forme protonique. La réaction se poursuit par insertion d'oxygène dans la liaison C-V.

L'oxydation catalytique

La réaction est très exothermique ($\Delta H = -1310 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et il est nécessaire d'évacuer la chaleur pendant la réaction pour bien contrôler la température du catalyseur. Deux types de réacteurs peuvent être employés :

Lit fixe multitubulaire

Le catalyseur en grains de 4-6 mm est déposé dans des tubes de 3-5 m de haut et de 21-30 mm de diamètre. La chaleur est évacuée par un caloporteur (sel) circulant à l'extérieur des tubes. Un échangeur extérieur produit de la vapeur. Un réacteur peut comporter jusqu'à 25 000 tubes. Le mélange réactionnel est composé de n-butane et d'air avec une teneur en butane maintenue inférieure à la limite d'inflammabilité (< 1,5 %).

Lit fluidisé

Le catalyseur est sous forme de microbilles d'environ 100 μm . Il est mis en suspension par le passage du mélange air-butane. Le lit fluidisé (figure 1) présente l'avantage d'être homogène et d'offrir un excellent contrôle de la température en incorporant des échangeurs dans le lit lui-même. Il permet aussi de travailler dans la zone d'inflammabilité car il ne peut y avoir de propagation de flamme dans un lit fluidisé. La consommation d'énergie électrique (compresseur d'air) sera donc moindre. Par contre, l'attrition entre grains entraîne une consommation plus importante de catalyseur. La conversion est limitée à 80-85 %, car, au-delà, la sélectivité en anhydride maléique (60 à 70 %) chute fortement au profit des produits d'oxydation plus poussée (CO , CO_2).

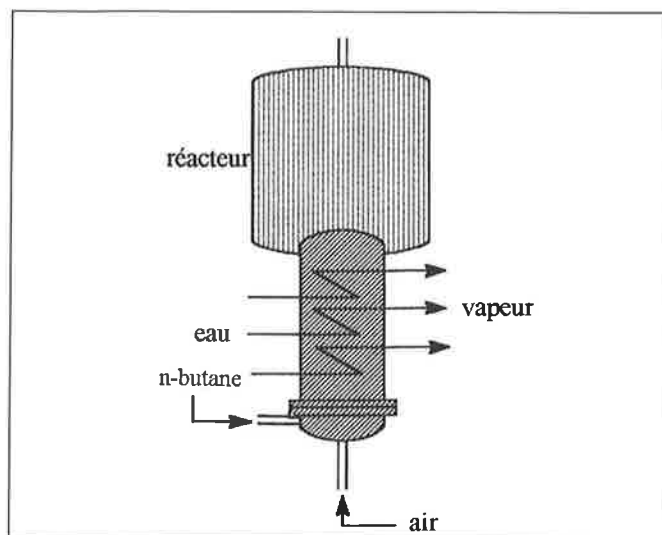


Figure 1 - Réacteur à lit fluidisé pour l'oxydation catalytique du butane.

Récupération de l'anhydride maléique

Le mélange gazeux, après réaction, est peu concentré en anhydride maléique. Il existe deux moyens de récupération :

- Une partie de de l'anhydride maléique qui possède une forte tension de vapeur est condensé par refroidissement (environ 50 %). Les gaz passent ensuite dans un absorbeur à eau pour former l'acide maléique qui est plus tard concentré et déshydraté (évaporation, distillation azéotrope avec le xylène).
- Tous les gaz après refroidissement passent dans une colonne d'adsorption dans laquelle circule un solvant non aqueux. La solution solvant-anhydride maléique est ensuite distillée pour récupérer le solvant. Cette voie (figure 2) est moins coûteuse en énergie mais technologiquement plus difficile (choix du solvant).

L'anhydride maléique brut obtenu par l'une ou l'autre voie est ensuite purifié par distillation. Les gaz débarrassés de l'anhydride maléique sortant de la colonne d'absorption, et qui contiennent 15 à 20 % de n-butane de départ ainsi que du CO et du CO₂ sont envoyés à l'incinération.

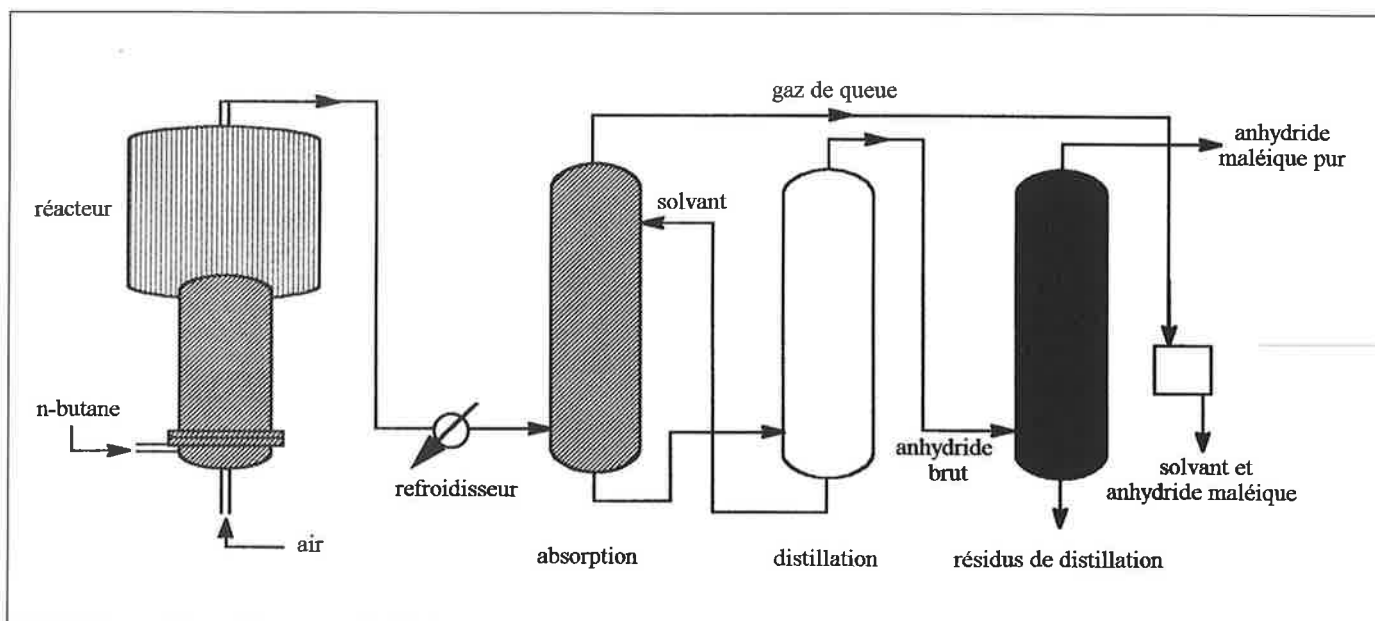


Figure 2.- Fabrication de l'anhydride maléique par oxydation du butane et avec récupération de l'anhydride maléique.

Cette fiche a été préparée avec le concours de **G. Hecquet**.

Pour en savoir plus :

- B. K. Hodnett, *Catalysis Review - Sci.Eng.*, **1985**, 27 (3) , p. 373-424.
- E. Bordes, *Catal. Today*, **1987**, 1, p. 499.
- G. Centi, F. Trifiro, J.R. Ebner, V.M. Franchetti, *Chemical Reviews*, **1988**, 88, p. 55.
- G.J. Hutchings, A. Desmartin-Chamel, R. Olivier, J.C. Volta, *Nature*, **1994**, 348, p. 41.

La toxicochimie inorganique

Philippe Baudot* maître de conférences, Michel Boisset** ingénieur,
Henri Pézerat*** directeur de recherche, André Picot**** directeur de recherche

The inorganic toxicology

Inorganic toxicology is situated at the border-line between inorganic chemistry and toxicology.

This science deals with a molecular approach of toxicity, which allow a predictive assessment of toxicity for some inorganic compounds.

This is achieved by means of both the theoretical contribution of inorganic chemistry (acid-base theory according to Brönstedt or Lewis, monoelectronic transfers) and that of molecular toxicology.

In this publication, a special emphasis is laid on the hard-and-soft concept of Pearson and the monoelectronic transfers which interfere with the activation of dioxygen into reactive species. Some examples are also presented.

Toxicochimie inorganique, concept dur-mou, transferts monoélectroniques, toxicologie moléculaire, agression oxydante

Inorganic chemistry, hard-soft concept, monoelectronic transfers, molecular toxicology, oxidative stress

La toxicochimie en tant que discipline frontière permettant une approche moléculaire à caractère prévisionnel de la toxicité d'un produit chimique a été définie par A. Picot dans un précédent article consacré à la toxicochimie des composés organiques [1].

Discipline à l'interface de la chimie et de la toxicologie, la toxicochimie contribue à une meilleure compréhension des mécanismes d'action des xénobiotiques toxiques. Grâce aux apports des théories récentes de la chimie, elle vise à comprendre, voire à prédire dans

certains cas favorables, et surtout à prévenir les effets néfastes des xénobiotiques tant sur la santé des humains qu'au niveau des écosystèmes.

Globalement, toute approche en toxicochimie inorganique doit prendre en compte les concepts de la chimie :

- l'acido-basicité au sens de Brönstedt,
- l'acido-basicité selon Lewis (accepteur ou donneur d'une paire d'électrons),
- les transferts monoélectroniques (accepteur ou donneur d'un électron).

Ainsi, le caractère acido-basique au sens de Lewis permet de comprendre les interactions entre les espèces inorganiques et les molécules biologiques.

Par ailleurs, le caractère donneur ou accepteur d'un électron de certaines entités inorganiques intervient, par exemple, dans les mécanismes impliqués au niveau de l'agression oxydante (stress oxydatif) mettant en jeu des espèces activées de l'oxygène (EAO).

A partir de ces données, il est possible d'envisager pour certains composés inorganiques une approche toxicochimique originale, mais bien entendu avec toute la prudence nécessaire [1].

La différence de comportement des produits minéraux vis-à-vis des biomolécules, en particulier au cours de leur métabolisation ou de leur bioactivation, peut

aussi permettre de proposer, comme dans le cas des composés organiques [1], des produits de substitution pour des molécules très dangereuses et toxiques. Les exemples de l'arsane (arsine) et du phosphane (phosphine), sont dans ce sens tout à fait intéressants dans le domaine de la microélectronique et ces applications seront développées dans un article ultérieur de *L'Actualité Chimique* [24].

De l'acido-basicité au sens de Lewis au principe de Pearson

Sur la base de résultats expérimentaux en toxicité aiguë et à long terme, des relations ont pu être établies par rapport à la classification périodique des éléments [2]. D'où l'approche séduisante, tant pour les chimistes que pour les toxicologues, d'une théorie globale sur la toxicité des éléments (et de leurs dérivés) en fonction de leur place respective dans cette classification.

En fait, il semble encore prématuré d'imaginer qu'une telle théorie globale puisse apporter une réponse à tous les problèmes posés par la toxicité des composés inorganiques. Néanmoins, une telle approche théorique permet d'apporter des éléments de réponse en

* CNRS, URA 328, Ensic, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy Cedex. Tél. : 83.17.50.06. Fax : 83.17.81.20.

** Cnam, Laboratoire de biologie, 292, rue St Martin, 75003 Paris. Tél. : (1) 40.27.20.00. Fax (1) 42.71.93.29.

*** CNRS, URA 1106, Laboratoire de réactivité de surface et structures, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.55.33. Fax : (1) 44.27.60.33.

****CNRS, UPS 831, Unité de Prévention du Risque Chimique, 91198 Gif-sur-Yvette. Tél. : (1) 69.82.30.65. Fax : (1) 69.07.72.47.

fonction d'un certain type de classification des éléments. Cette classification élaborée par Pearson [3] peut contribuer, par exemple, à apporter une réponse à la question : « avec quel ligand, tel ou tel ion métallique va-t-il pouvoir s'unir préférentiellement pour former un complexe stable (par exemple un adduit), et pourrait être impliqué dans un processus toxique ».

La toxicité intrinsèque d'un métal et de ses ions peut s'expliquer en partie par leurs propriétés physico-chimiques : par exemple, par la réactivité de surface des particules solides, par le potentiel d'ionisation, le potentiel normal du couple redox, la solubilité dans l'eau et les lipides, etc. Celles-ci vont gouverner les interactions des xénobiotiques inorganiques avec les molécules biologiques, c'est-à-dire leur capacité à se combiner aux ligands biologiques.

En milieu biologique (l'organisme humain est constitué à 75 % d'eau), les ions métalliques ont la capacité à se lier aux groupes fonctionnels (ligands) présents sur les biomolécules, ce qui d'ailleurs modifie de nombreuses propriétés de ces ions.

D'un point de vue théorique, chaque partie d'une molécule qui est plus basique au sens de Lewis que le groupe C-H peut être considérée comme donneur potentiel de paires d'électrons. Les acides aminés, les peptides, les protéines, les nucléoprotéines, les acides nucléiques, les acides carboxyliques, les glucides, les lipides, de simples anions, et même l'eau en tant que solvant, tous contiennent des atomes donneurs de paires d'électrons (N, O, P, S, F, Cl, Br, I...).

L'affinité des métaux et de leurs ions (accepteurs de paires d'électrons) pour les groupements et les ligands donneurs de paires d'électrons, biologiquement actifs, dépend de nombreux facteurs et peut, dans une certaine mesure, s'expliquer du point de vue qualitatif et quantitatif sur la base de la théorie HSAB (Hard and Soft Acido-Basicity) de Pearson [3, 5]. Ces facteurs incluent les propriétés du métal, celles de chaque donneur et la nature du solvant entrant en jeu.

Dans l'organisme, les éléments minéraux se trouvent soit à l'état solide (dans les os et les dents par exemple), soit en solution au sens large de ce terme.

En effet, *in vivo*, on peut considérer trois types de solutions :

1 - le milieu aqueux (comme le sang et la lymphe ou le cytoplasme cellulaire),

2 - le milieu non aqueux, comme l'environnement lipidique des membranes cellulaires,

3 - le milieu enzymatique ; ainsi la cavité conduisant au site actif d'une enzyme peut être de nature chimique différente à la fois de celle du support de l'enzyme et de son site actif.

De l'acido-basicité de Lewis au principe de Pearson (caractère dur-mou)

C'est Ahrland et ses collaborateurs qui, en 1958 [4], ont proposé une extension de l'acido-basicité au sens de Lewis et proposé une répartition en deux grandes classes a et b.

La classe a comprend les accepteurs qui forment les complexes les plus stables avec les atomes donneurs de la deuxième période (N, O, F) de la classification.

La classe b comprend les accepteurs formant les complexes les plus stables avec les atomes donneurs de la troisième période (P, S, Cl), ou ceux des périodes suivantes.

En 1963, Pearson [3] a introduit la terminologie dur-mou (hard-soft acids and bases) pour définir respectivement les classes a et b.

Cet auteur a été conduit à classer les acides (accepteurs de doublets d'électrons) et les bases (donneurs de doublets d'électrons) en trois catégories (durs, mous et intermédiaires), sur la base des valeurs des constantes de formation de leurs sels et de leurs complexes les plus courants.

Le caractère dur-mou est déterminé par un ensemble de propriétés résumé dans le tableau I.

La règle expérimentale de Pearson montre que les liaisons fortes et stables n'existent qu'entre acides et bases (au sens de Lewis) de la même classe, c'est-à-dire soit durs, soit mous.

Wulfsberg [6] ajoute « que les acides les moins mous tendent à se combiner avec les bases les moins molles et les acides plus mous préfèrent les bases plus molles ».

Pratiquement, des séquences d'affinité des accepteurs vis-à-vis des atomes donneurs ont pu être établies.

Wulfsberg [6] a proposé, en outre, une transposition générale et utile des résul-

Tableau 1 - Caractères des acides et des bases selon Pearson [5].

Propriétés*	Caractère	
	Dur	Mou
	Acide (accepteur d'électron)	
Polarisabilité	basse	élevée
Électropositivité	forte	faible
Charge positive ou état d'oxydation	élevée	faible
Taille de l'ion	petite	grande
Nature de la liaison acide-base	ionique	covalente
Électrons périphériques	peu d'électrons difficilement excités	plusieurs électrons** facilement excités
	Base (donneur d'électron)	
Polarisabilité	basse	élevée
Électronégativité	forte	faible
Oxydabilité	difficile	facile
Charge négative	élevée	faible
Taille de l'ion	petite	grande
Nature de la liaison acide-base	ionique	covalente
Orbitales vides disponibles de l'atome donneur	de haute énergie et inaccessible	de basse énergie et accessible***

* La liste de ces propriétés doit servir de guide pour classer une espèce selon la théorie de Pearson. Mais toutes les conditions ne doivent pas être forcément remplies : plus elles le sont, plus le caractère dur-mou est élevé.

** Il s'agit ici d'électrons des sous-couches p et d (en particulier celles des éléments de transition) susceptibles de former, outre la liaison σ ligand \rightarrow métal, des liaisons π métal \rightarrow ligands (avec des bases telles que CO, CN... qui possèdent des orbitales vides et de basse énergie***). Par contre, des ligands tels que H₂O, F⁻, NH₃... ne peuvent former que des liaisons σ ligand \rightarrow métal, car sans orbitale libre, ils sont incapables d'accepter des électrons du métal.

tats de Pearson en surimposant sur la classification périodique, les variations de l'électronégativité des éléments (échelle de Pauling) et la classification de Pearson, puisque l'électronégativité, la taille et la charge des éléments sont les paramètres fondamentaux du caractère dur-mou (tableau II).

Application du principe de Pearson : quelques exemples en toxicochimie inorganique

Ions métalliques acides durs

Sur le tableau II [6], on remarque que les ions métalliques acides durs proviennent d'éléments occupant une grande partie de la classification périodique. Ceux-ci ont en commun une électronégativité faible (0,8 à 1,6) et on retrouve dans ce groupe les métaux les plus électropositifs. La plupart de ces ions sont petits et/ou fortement chargés.

Plusieurs ions métalliques acides durs sont essentiels à la vie : Na⁺, K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺. Il n'est donc pas étonnant que des congénères chimiques acides durs, appartenant à la même colonne verticale (propriétés chimiques voisines) soient des toxiques pour l'organisme : Li⁺, Rb⁺, Be²⁺, Sr²⁺ et Ba²⁺ (les composés du césium sont peu toxiques, à part l'hydroxyde).

• Les **éléments alcalins du groupe 1**, comme les **alcalino-terreux du groupe 2**, constituent des familles très homogènes

Les éléments alcalins sont biologiquement actifs sous forme d'ions monovalents hydratés. Ils ne forment pas de complexe, sauf avec les éthers-couronnes et les cryptands de Lehn ou encore avec certains antibiotiques macrocycliques.

Si le rubidium a des applications industrielles limitées (microélectronique), le césium a, par contre, de nombreux usages industriels (domaine photoélectrique...). En tant que déchets nucléaires, ¹³⁴Cs et ¹³⁷Cs peuvent contaminer l'environnement (donc les chaînes alimentaires). Ces radionucléides absorbés par l'organisme humain diffusent ensuite comme K⁺ et interfèrent avec ce dernier.

Le lithium (Li⁺) par plusieurs aspects n'est pas typique du groupe 1, mais ressemble par une similitude que les chimistes qualifient de diagonale à des éléments du groupe 2 (en particulier à

Mg²⁺ mais aussi à Ca²⁺), ce qui explique certains aspects de sa toxicité (figure 1).

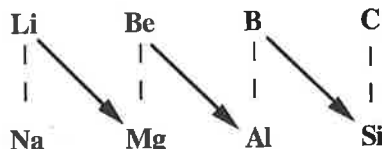


Figure 1 - Ressemblances diagonales dans la classification périodique.

Le lithium est utilisé en thérapeutique dans le traitement curatif et préventif des troubles maniaques et maniaco-dépresseurs, mais avec une marge de sécurité thérapeutique faible. En effet, au-delà de la dose efficace apparaissent les effets secondaires toxiques (toxicité sur le système nerveux central, rénal, cardiovasculaire). Les points d'impact de Li⁺ sont nombreux : modification des phénomènes de transport de Na⁺, en inhibant le mécanisme d'échanges ioniques et de la conduction nerveuse ; influence sur les métabolismes de K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, interaction avec les inositols phosphates, etc.

• Quant aux **alcalino-terreux**, ils donnent des composés à caractère ionique et divalent mais ils forment peu de complexes (chélates, cryptates).

Le strontium (Sr²⁺) remplaçant le calcium (Ca²⁺), on comprend le danger, surtout pour les enfants, mais aussi pour les adultes, du ⁹⁰Sr radioactif relâché lors d'accidents mineurs ou majeurs de centrales nucléaires. En effet, par

concentration dans les chaînes alimentaires, on le retrouvera dans les aliments essentiels pour l'Homme (lait, viande des mammifères, etc.). Sr²⁺ se fixe préférentiellement dans le squelette (⁹⁰Sr, période t_{1/2} = 29 ans), contrairement au césium qui s'élimine assez rapidement.

Le baryum (Ba²⁺) et ses dérivés ont des usages industriels. Ses sels insolubles sont pratiquement atoxiques. Ainsi le sulfate de baryum (BaSO₄) est utilisé comme produit de contraste en gastroentérologie sous forme de suspension barytée. Par contre les sels solubles (Ba²⁺) sont très toxiques car ce cation interfère avec le K⁺ (syndrome musculaire, pulmonaire, cardio-vasculaire, etc.).

Le béryllium (Be²⁺), en tant que tête de la colonne 2, présente des différences appréciables avec ses suivants verticaux mais se rapproche de l'aluminium (Al³⁺) par similitude diagonale. Les composés du béryllium (Be²⁺), comme ceux de l'aluminium (Al³⁺) précipitent au pH physiologique : la toxicité de ces composés acides durs s'expliquerait par la formation de complexes (solubles) par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, atome donneur dur de groupements (OH, COOH), d'espèces simples (citrate, lactate, aspartate, maltol, etc.).

Au niveau cellulaire, le béryllium (Be²⁺) se concentre dans le noyau où il bloque la synthèse de l'ADN par inhibition de la déoxythymine kinase. Le béryllium peut former des complexes

Tableau II - Classification périodique/électronégativité/concept dur-mou. Tableau modifié, d'après Wulfsberg [6] (remarque : ce tableau n'est donné qu'à titre indicatif).

H 2,0																	Le plus souvent sous forme de bases de Lewis					He
Li 0,98	Be 1,57	acides durs										B 2,04	bases		C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne			
Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar					
K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe (+3) 1,83 (+2)	Co (+3) 1,88 (+2)	Ni 1,91	Cu (+2) 2,0 (+1)	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3,0					
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,167	Te 1,97	Ru 2,2	Rh (+3) 2,25 (+1)	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In (+3) 1,78 (+1)	Sn (+4) 1,96 (+2)	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,6					
Cs 0,79	Ba 0,89	Lu 1,27	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,367	Re 1,97	Os 2,2	Ir (+3) 2,2 (+1)	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,0	Tl (+3) 2,04 (+1)	Pb (+2) 2,33 (+4)	Bi 2,02								
Fr 0,7	Ra 0,9																					
		La 1,10	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm	Sm 1,17	Eu 1,20	Gd 1,22	Tb 1,25	Dy 1,25	Ho 1,24	Er 1,25	Tm 1,25	Yb							
		Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,3	Cm 1,3	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3							
acides durs																						

stables avec certaines protéines possédant des groupes hydroxyle et carboxylate comme indiqué dans le schéma de la figure 2 [7].

Le béryllium et ses dérivés sont très utilisés dans l'industrie et les intoxications sont essentiellement de type professionnel (forme aiguë rappelant la fièvre des fondeurs, pneumonie chimique, etc., ou forme chronique : dermatose, béryllose : fibrose pulmonaire, cancers osseux ou bronchopulmonaires).

- **L'aluminium** (Al^{3+}). Si des sels d'aluminium insolubles peuvent être ingérés comme médicaments anti-acides gastriques, chez un homme normal le peu d'aluminium absorbé est vite éliminé et ne s'accumule pas. Par contre, chez des insuffisants rénaux dialysés, on a vu autrefois se développer une ostéomalacie et une encéphalopathie mortelle par accumulation d'aluminium venant, 1) du liquide de dialyse insuffisamment purifié et 2) des gels d'aluminium ingérés régulièrement pour contrôler le phosphore sérique. En milieu industriel, l'inhalation de certains sels (fluorure, sulfate) peut entraîner une inflammation des bronches, un syndrome asthmatiforme, et certains hygiénistes pensent que des doses élevées d'alumine pourraient engendrer une pneumoconiose (aluminose).

- **Les lanthanoïdes ou lanthanides** (terres rares) ont des propriétés assez comparables entre elles, puisque leur seule différence de configuration électronique réside dans le remplissage de la sous-couche interne 4f. Les premiers ressemblent au calcium, puis, à mesure que leur numéro atomique croît, les propriétés chimiques se rapprochent de celles de l'aluminium.

Les lanthanoïdes sont typiquement des acides durs qui ont une grande affinité pour les atomes donneurs durs comme l'oxygène, l'azote ou le fluor. Ils donnent des cations (charge habituelle +3) qui forment des complexes stables avec les acides organiques (citrique, lactique) par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène, et avec les acides aminés, les peptides, les protéines et les nucléoprotéines.

Depuis quelques années, on observe un accroissement du nombre d'applications industrielles des terres rares (métallurgie, industries chimiques, nucléaires, électroniques, verres, céramiques et surtout pots catalytiques). Leur toxicité chez l'Homme commence à être un peu mieux connue

mais bien des points d'ombre subsistent encore. Classiquement, les lanthanoïdes sont considérés comme moyennement toxiques. L'inhalation de poussières de terres rares (parfois contaminées par du béryllium ou du césium) peut conduire à des pneumoconioses.

Ions métalliques acides mous

Ils sont moins nombreux et dérivent dans la classification d'éléments formant une sorte de triangle autour de l'or (métal noble) dont le sommet serait le cuivre (I).

Ces éléments ont comme propriétés atomiques fondamentales d'être des métaux, caractérisés par une électronégativité de Pauling assez forte pour des métaux (entre 1,7 et 2,54). Chimiquement, ce sont des métaux peu réactifs. Dans la nature, ils se trouvent à l'état natif ou sous forme de sulfure (base molle) ou de minerais apparentés. En général, les ions sont de taille assez grande et de charge faible (habituellement +1 ou +2).

In vivo, les acides mous comme Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Tl^+ forment des liaisons solides avec des bases molles comme $H-S^-$ ou $R-S^-$, ce qui explique l'inactivation des enzymes à groupements thiol. De même, l'action d'acides mous sur la base molle $R-S-Se-H$ explique l'inactivation des enzymes à sélénium, comme la glutathion peroxydase.

Tous sont toxiques pour l'organisme. Aucun n'est essentiel chez l'Homme hormis le cuivre (I), qui intervient dans des réactions redox Cu^I/Cu^{II} (le Cu^{II} est un acide intermédiaire). Ils sont appelés

improprement métaux lourds, terme qui est à proscrire. Étant des acides mous, ils vont se lier aux ligands (groupements) ayant des atomes donneurs mous : essentiellement au S (mais aussi au Se) présent dans de nombreuses enzymes sous forme de thiolate ($R-S^-$) provenant de la cystéine, mais aussi à l'azote comme ceux présents dans l'hétérocycle imidazolique de l'histidine.

Ainsi la neurotoxicité élevée du méthylmercure ne serait pas liée uniquement au caractère lipophile de ses sels, mais aussi à la grande mollesse du cation méthylmercure (CH_3-Hg^+). Le transport du méthylmercure (CH_3-Hg^+) dans le sang et son passage à travers la barrière hémato-méningée se fera après liaison avec le glutathion réduit ($G-S-H$) par l'intermédiaire de sa fonction thiolate ($G-S^-$). C'est aussi sous cette forme que le méthylmercure est éliminé dans la bile et passe ainsi dans l'intestin.

En présence de γ -glutamyltransférase (γ GT), puis d'une dipeptidase, le complexe du méthylmercure avec le glutathion est transformé en méthylmercure cystéine qui passe facilement à travers la barrière hémato-encéphalique et ceci en mimant la méthionine (figure 3) [8]. De plus, la méthylmercure cystéine est la principale forme d'élimination urinaire du méthylmercure.

Un autre exemple des propriétés de ces ions acides mous est leur capacité de se fixer aux métallothionéines ; ces protéines dont la synthèse par les organismes vivants est augmentée à la suite de l'exposition à des métaux toxiques. Chez les mammi-

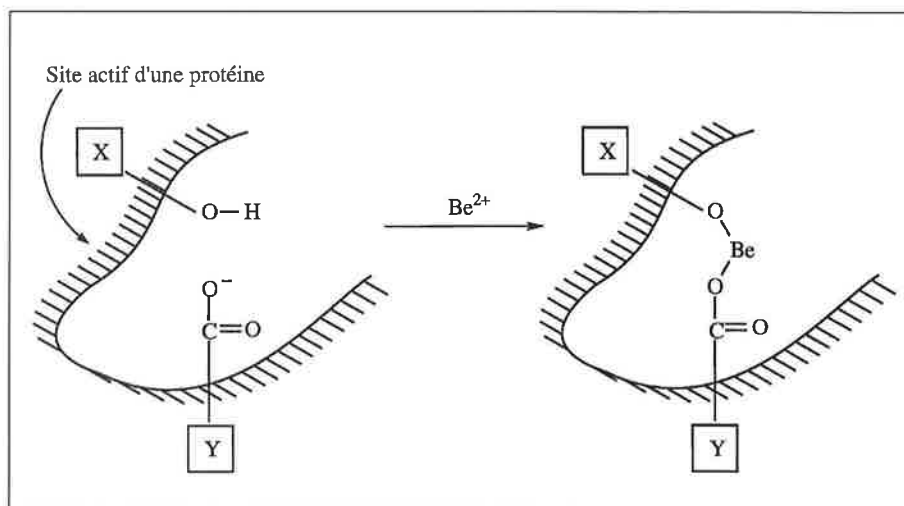


Figure 2 - Interaction du béryllium (Be^{2+}) avec les fonctions hydroxyles et carboxyliques d'acides aminés du site actif d'une protéine.

X = Acide aminé hydroxylé (sérine, thréonine, tyrosine).

Y = Acide aminé à fonction carboxylique terminale (acide aspartique, acide glutamique).

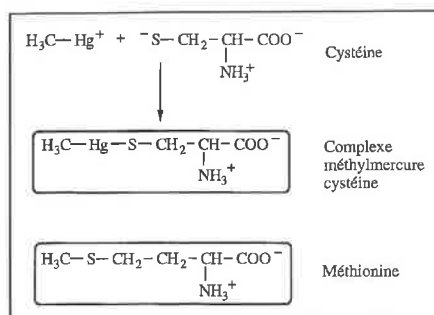


Figure 3 - Comparaison de la formule du complexe méthylmercure cystéine avec celle de la méthionine.

fères, ces protéines sont constituées d'une soixantaine d'acides aminés, dont un tiers de cystéine, et peu-vent fixer 7 cations bivalents (figure 4). La présence de nombreux restes de cystéine (S est un donneur mou) et leur arrangement tout à fait particulier en séquences est favorable à la fixation de cations ayant un comportement mou. L'ordre d'affinité des ions bivalents pour la métallothionéine est la suivante : $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Ainsi les ions Cd^{2+} libres, bien que présents à très basse concentration dans la cellule, sont fixés au détriment du zinc présent dans la métallothionéine à l'état natif, car leur affinité pour cette protéine est 10^4 fois plus forte que celle des ions Zn^{2+} .

Ions métalliques acides intermédiaires

Certains accepteurs peuvent présenter des caractéristiques qui les rapprochent des accepteurs mous et d'autres qui les associent aux accepteurs durs. Ils se situent entre ces deux classes et sont dénommés intermédiaires (ou borderline selon Pearson). On trouve dans cette catégorie des ions tels que Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} ainsi que Zn^{2+} .

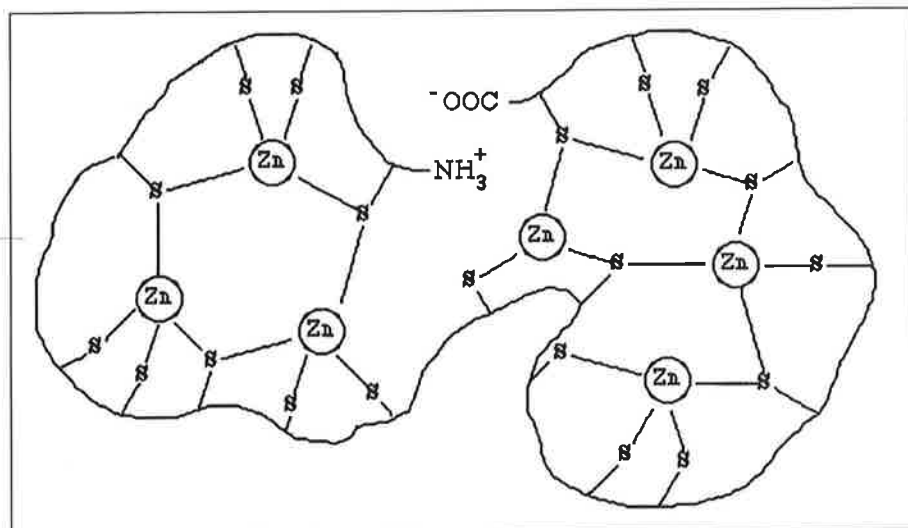


Figure 4 - Répartition des ions Zn^{2+} dans la métallothionéine [9].

La plupart des ions des éléments traces sont des acides intermédiaires (ou intermédiaires mous). Ils forment donc des liaisons moins stables (réversibles) avec les ligands biologiquement actifs (à atome donneur dur O et moins dur, N aliphatique), ce qui permet de maintenir des conditions dynamiques, nécessaires à la vie cellulaire. Bien entendu, en quantité excessive, ils peuvent être toxiques.

Du point de vue chimique, ils appartiennent aux métaux de transition (bloc d), qui ont en commun un certain nombre de propriétés physico-chimiques. Leur substitution par un congénère proche se révélera toxique. Ainsi, la toxicité du nickel serait en partie due à ses interférences (antagonismes) avec des ions essentiels comme Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ou Mn^{2+} . En particulier, la génotoxicité des ions Ni^{2+} pourrait être en partie liée à l'interaction avec l'ion Zn^{2+} des protéines nucléaires à doigts de zinc.

Atomes donneurs durs caractérisant les bases dures

Ils forment un petit bloc, situé tout en haut à droite de la classification périodique et constitué de l'oxygène et du fluor. Ces atomes donneurs durs ont l'électronégativité la plus élevée (3,5 à 4) : ce sont donc des éléments non métalliques avec les plus petits rayons anioniques (environ 0,12 nm).

L'oxygène est l'atome donneur d'une multitude de ligands biologiques : oxo-anions tels que sulfate, carbonate, silicate, phosphate ; anions d'acides organiques comme l'acétate ; groupements fonctionnels, alcool, phénol, éther-

oxyde, aldéhyde, cétone, etc., sans oublier bien entendu l'eau (solvant). Ces ligands seront des bases dures.

Ceci explique la toxicité de xenobiotiques comme les oxo-anions, isostères et isoélectroniques de certains oxo-anions précédemment cités : par exemple les arsénates (V) et vanadates (V), remplaçant les phosphates (V), ou les chromates (VI) se substituant aux sulfates (VI) (figure 5).

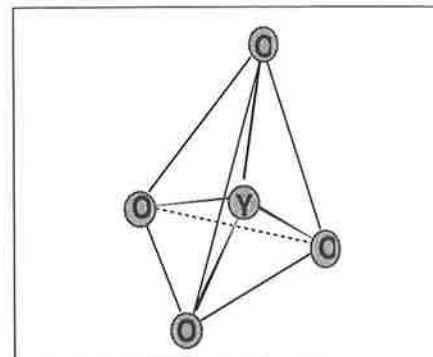


Figure 5 - Structure de quelques oxo-anions (Y atome central = P^{V} , As^{V} , V^{V} ou S^{VI} , Cr^{VI} , Mo^{VI} , etc.).

Ces analogues chimiques utilisent vraisemblablement les mécanismes de transport d'anions endogènes (transporteurs, soit des phosphates, soit des sulfates), et/ou interfèrent avec certaines voies métaboliques de ces anions biologiquement essentiels.

On sait que l'arsénate (V) est notamment un découplant durant la glycolyse des réactions de phosphorylation oxydative par un mécanisme bien connu, dit réaction d'arsénolyse.

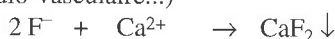
Le vanadate (V) est un inhibiteur puissant de l'ATPase Na^+ , K^+ dépendante, au niveau des cellules du cœur, des reins et du cerveau. Par contre, son interaction avec les phosphates semble peu importante.

Quant aux chromates (VI), ils pénètrent dans les cellules par le système de transport des sulfates (alors que le Cr (III) est incapable de le faire) et, après réduction, il apparaît transitoirement l'espèce radicalaire Cr^{V} capable de réagir avec le dioxygène moléculaire pour engendrer des espèces très électrophiles et donc susceptibles d'agression au niveau des macromolécules cellulaires en particulier de l'ADN nucléaire, comme l'indique le schéma de la figure 6.

Les molybdates (VI) sont considérés comme peu toxiques.

- Le fluor est un élément essentiel à très petites doses, nécessaire à la calcifica-

tion des os et des dents (fluoro-apatite) mais, à plus forte dose (lors d'intoxication à long terme), il entraîne au contraire la destruction de l'apatite et une décalcification (fluorose d'origine domestique ou industrielle). L'anion fluorure (base dure) bloque de nombreux mécanismes (tel celui de la coagulation) et inhibe de nombreuses enzymes (par exemple celles de la glycolyse) par complexation des coenzymes à Mg^{2+} et Ca^{2+} (ions acides durs). L'intoxication aiguë par les fluorures est rare mais fatale, par complexation du Ca^{2+} sous forme de fluorure de calcium insoluble (syndrome digestif, neuromusculaire, pulmonaire, cardio-vasculaire...)



Anion fluorure Cation calcium Fluorure de calcium

Atomes donneurs mous caractérisant les bases molles

Comme le *tableau n°II* [6] le montre, les atomes donneurs C, P, As, Se, Te, Br, I sont le plus souvent mous. Les plus mous sont ceux ayant l'électronégativité la plus faible : As, Se, Te, I. On voit qu'ils forment une rangée oblique, située à la frontière métal-non métal.

Du point de vue fondamental, ces donneurs mous sont des éléments non métalliques, avec une électronégativité de 2,1 à 2,8. Ce sont les plus gros des éléments non métalliques, avec un rayon anionique supérieur à 0,17 nm.

Ils ont une chimie plus complexe et, pour certains, une variété de valence importante (exemple de l'arsenic [(-III) à (+V)].

Il faut noter que le carbone, le phosphore (à l'état de liaisons phosphates) et le soufre sont des constituants majeurs de la matière vivante.

Beaucoup peuvent être bénéfiques à petite dose et sont même essentiels à la vie (sélénium, iode).

- L'**iode** est incorporé dans les hormones thyroïdiennes, d'où le danger de ^{131}I lors d'accidents nucléaires, responsable de cancers de la thyroïde (Tchernobyl).

- Le **sélénium** est un élément trace, constituant notamment la glutathion peroxydase qui protège contre les effets oxydants du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et des hydroperoxydes. Par ailleurs, le sélénium protège aussi contre la toxicité de métaux comme l'argent, le mercure, le cadmium et le cuivre par formation de

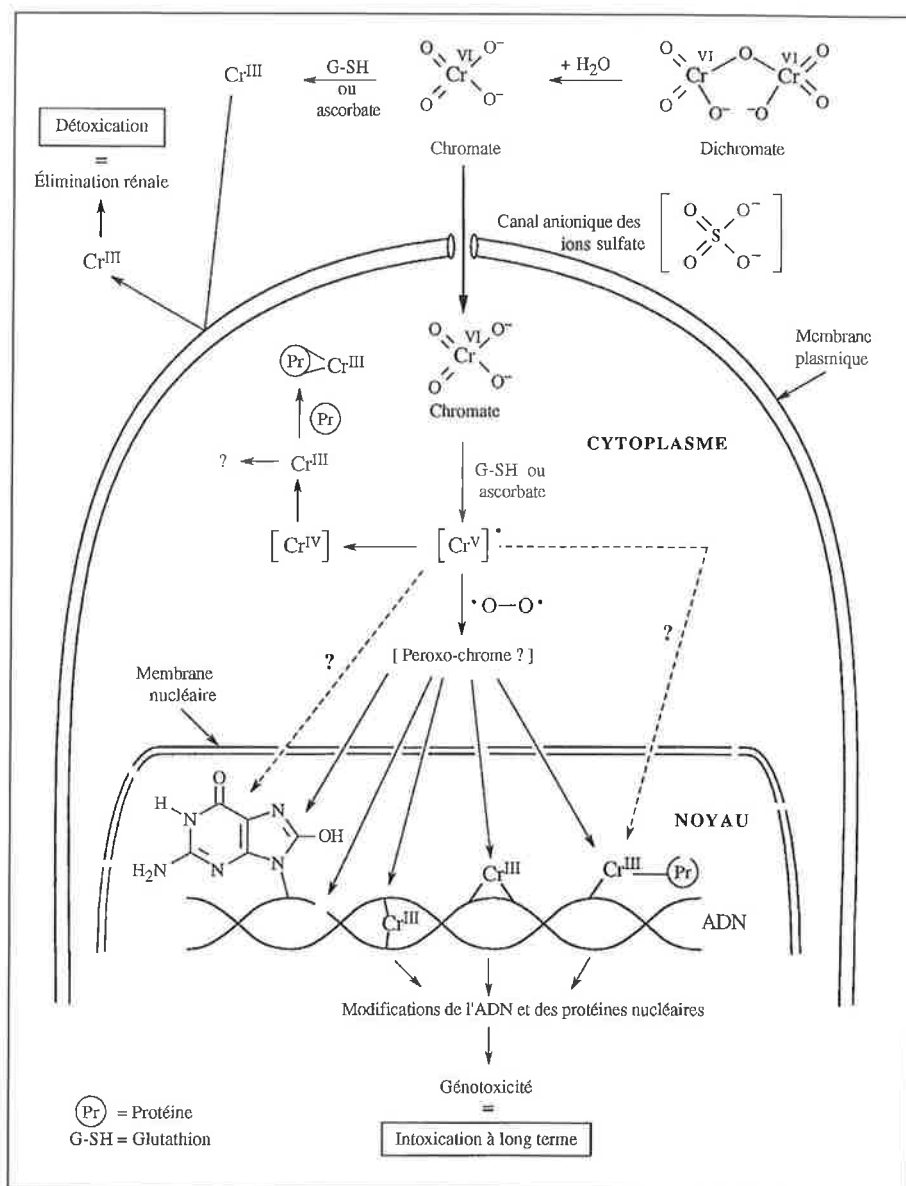


Figure 6 - Transport, métabolisation et bioactivation de l'anion chromate (VI).

séléniures insolubles. En excès, le sélénium est un élément toxique (atteinte de la peau, des phanères, du système nerveux, du foie...) mais on ignore par quels mécanismes biochimiques.

Des bases molles comme l'oxyde de carbone (CO) et les ions cyanures (CN^-) sont des toxiques bien connus (par leur atome de carbone qui est un donneur mou). Elles complexent fortement des ions métalliques (biologiquement essentiels) qui sont des acides mous intermédiaires comme le fer (II) dans l'hème, le fer et le cuivre dans la cytochrome oxydase.

- PH_3 (phosphane), AsH_3 (arsane), SH_2 (sulfane), SeH_2 (séléthane) et leurs dérivés méthylés ont des atomes donneurs mous et sont donc des bases molles également très toxiques.

Les transferts mono-électroniques dans les processus de métabolisation des poussières

A la différence des composés organiques, les poussières minérales sont pour l'essentiel transformées (métabolisées) en milieu aqueux et non en milieu lipophile et, sauf pour quelques cas particuliers, l'intervention des systèmes enzymatiques n'a pas d'influence majeure sur le devenir des particules.

Les interactions premières entre particules et milieu biologique impliquent donc des phénomènes de pénétration de l'eau et des molécules biologiques en solution dans les couches superficielles

des particules, conduisant soit à une dissolution simple, soit à une mise en solution complexante, soit à une transformation du solide par lixiviation.

C'est lors de ces processus de métabolisation primaire qu'apparaissent des entités chimiques réactives susceptibles de jouer un rôle dans les processus toxiques :

- cations hydratés en solution,
- cations complexés avec pour ligands des acides aminés, des peptides, etc.,
- sites actifs à l'interface de la particule et du milieu.

Espèces électrophiles et toxicité

Des nombreuses études sur les propriétés des poussières inorganiques toxiques, il ressort que la plupart des pneumopathies induites par ces poussières sont liées à la capacité de ces matériaux à générer des espèces électrophiles, mais aussi à la sensibilité des macromolécules biologiques aux attaques électrophiles au niveau de leurs sites nucléophiles.

Toute recherche toxicochimique appliquée aux poussières minérales va donc se focaliser sur la formation possible d'espèces électrophiles lors du processus de métabolisation. Pour l'essentiel, ces espèces sont des espèces activées de l'oxygène (EAO) formées lors de l'interaction entre les métabolites primaires et l'oxygène moléculaire (dioxygène) présent en concentration stationnaire dans tous les compartiments biologiques. Les processus biologiques dus à l'apparition d'EAO relèvent de ce qu'il est convenu d'appeler maintenant le stress oxydant (ou agression oxydante), processus dû à une rupture d'équilibre entre pro-oxydants et antioxydants.

L'agression oxydante est impliquée dans tous les phénomènes de vieillissement et d'inflammation et dans un nombre sans cesse croissant de pathologies (emphysème, fibrose, cancer, ischémie cardiaque, cataracte, etc.).

Trois groupes d'EAO peuvent être distingués :

- celui où l'oxygène est seul ou lié à l'hydrogène ($^1\text{O}_2$, O_3 , $\text{O}_2^{\cdot-}$, O_3^{\cdot} , H_2O_2 , OH^{\cdot} , etc.),
- celui où l'oxygène est lié à une entité organique (ROOH , ROO^{\cdot} , RO^{\cdot} , etc.),
- celui où l'oxygène est lié à un cation en état d'hypervalence (espèces ferryl,

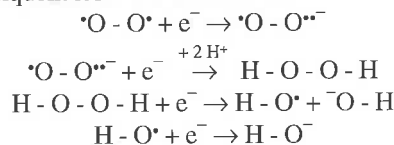
perferryl, cuivre-oxo, nickel-oxo, etc.).

Ce dernier groupe, où les espèces sont les moins bien connues, joue sans doute le rôle le plus important dans la toxicité de nombreux composés minéraux.

Les toxiques ultimes formés lors de la métabolisation

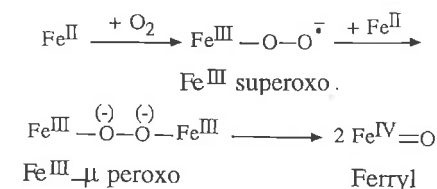
Le processus de formation des toxiques ultimes peut être schématisé comme ci-après (figure 7).

Quelques exemples de formation d'EAO lors de la réduction du dioxygène peuvent permettre de préciser ce processus. Un exemple très général est celui de la réduction monoélectronique du dioxygène en eau en quatre étapes comme l'indiquent les réactions ci-dessous.

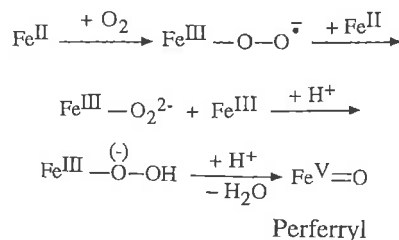


Le radical hydroxyle OH^{\cdot} est une entité remarquablement active et capable d'oxyder pratiquement toutes les molécules biologiques. Le processus réel, quand la source d'électrons correspond à un composé des métaux, est en général plus compliqué et il n'est pas encore connu dans le détail. Deux des propositions avancées dans le cas où la source d'électrons est le fer divalent peuvent être rapportées :

- Schéma avancé par Mimoun [10] :



- Schéma avancé par Yamaguchi et coll. [11] :



Les espèces ferryl et perferryl sont, au même titre que le radical hydroxyle, des espèces très électrophiles capables d'attaquer les macromolécules biologiques.

Bielski [12, 13] récemment a caractérisé les espèces perferryl comme des anions ($\text{HFe}^{\text{VO}_4}{}^{2-}$ et $(\text{H}_2\text{Fe}^{\text{VO}_4})^-$ où le fer, tétracoordiné, est lié aux atomes d'oxygène par des liaisons covalentes.

Toutes ces espèces ont évidemment des durées de vie d'autant plus courtes qu'elles sont plus actives, d'où les difficultés de leur caractérisation.

Après réaction avec des molécules cibles, elles évoluent vers l'état Fe^{III} stable.

Dans certains processus pathologiques comme les fibroses, les particules sont phagocytées par des cellules particulières du système immunitaire, les macrophages. Deux autres entités oxygénées : l'anion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peuvent alors intervenir dans ce type de cellules et, par réaction avec les métabolites primaires, engendrer des EAO à caractère plus électrophile.

Compte tenu de la diversité des EAO, il est absolument nécessaire d'introduire des distinctions au sein de l'ensemble qu'elles forment. Mais la plupart de ces espèces étant très difficiles à caractériser, on peut se contenter de subdiviser l'ensemble des EAO en trois sous-ensembles en fonction de leur caractère électrophile. Le sous-ensemble A^* contient les espèces très électrophiles, à durée de vie courte. Le sous-ensemble P^* contient des espèces moins électrophiles, essentiellement capables de déclencher la peroxydation de lipides polyinsaturés (figure 8). Enfin le troisième sous-ensemble contient des espèces peu agressives comme $\text{O}_2^{\cdot-}$ et H_2O_2 .

Dans le cadre des mécanismes impliqués dans l'agression oxydante, ce sont essentiellement les espèces A^* et P^* qui jouent le rôle de toxiques ultimes [14].

Il faut aussi signaler que d'autres entités réactives comme les espèces activées de l'azote (EAN) telles que l'oxyde d'azote ($\text{N} = \text{O}$) peuvent aussi intervenir dans les processus toxiques impliquant des xénobiotiques inorganiques (amiante...) [15].

La formation à partir de composés inorganiques d'EAO du type A^* et P^* permet, dans des milieux modèles, de juger de la capacité des matériaux à déclencher des phénomènes d'agression oxydante.

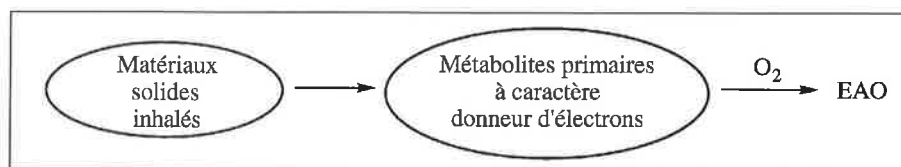


Figure 7 - Processus de formation des toxiques ultimes.

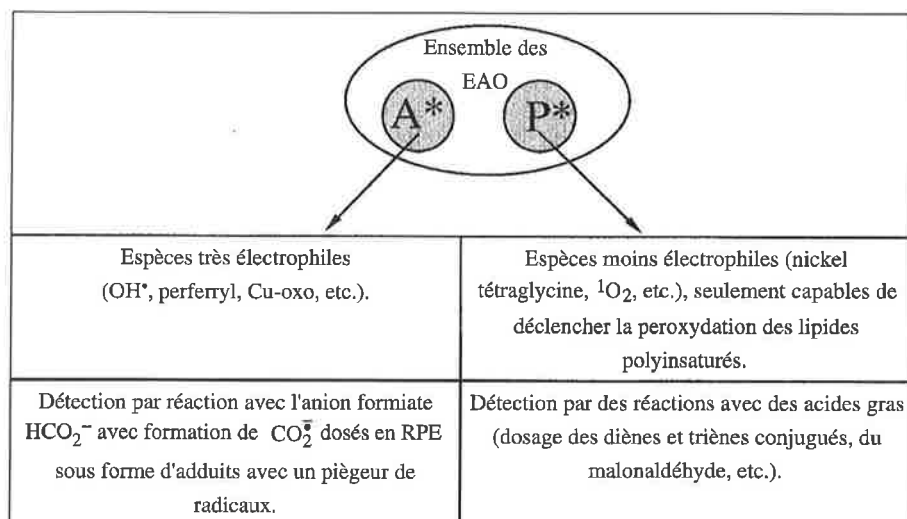


Figure 8 - Espèces activées de l'oxygène (EAO) très électrophiles et moins électrophiles.

Groupes de composés minéraux précurseurs de l'agression oxydante

Les composés minéraux précurseurs de l'agression oxydante sont les composés qui, lors du processus de métabolisation primaire, sont à même de présenter des propriétés de donneur d'électrons pour l'oxygène moléculaire.

Quatre groupes de composés peuvent être distingués sans pour autant préjuger de ce que sera la toxicité d'un composé particulier au sein de l'un des groupes.

- Le groupe des métaux et des composés à caractère métallique, comme certains sulfures et arséniures (Ni₃S₂, NiAs par exemple).
- Le groupe des matériaux contenant des cations à caractère réducteur (Fe^{II}, Ti^{III}, Cu^I, Cr^{II}).
- Le groupe des composés contenant des cations à haut degré d'oxydation, mais aisément réductibles par des réducteurs biologiques communs, comme l'ascorbate, avec formation de cations capables de réduire l'oxygène moléculaire. Tel est le cas des composés du Cr^{VI} et du Cu^{II} aisément réduits en Cr^V et Cu^I, capables d'activer le dioxygène [16, 17]. Le Fe^{III} ne sera aisément réduit en Fe^{II} que s'il est entouré de certains ligands qui augmentent son caractère oxydant.
- Enfin, le groupe des composés qui

contiennent des cations incapables, à l'état hydraté, de réduire le dioxygène, mais qui forment aisément des complexes avec des peptides, des acides aminés, etc., dont certains sont capables d'activer l'oxygène moléculaire (par exemple le complexe nickel tétraglycine [Ni (II) G4] (figure 9) [18]).

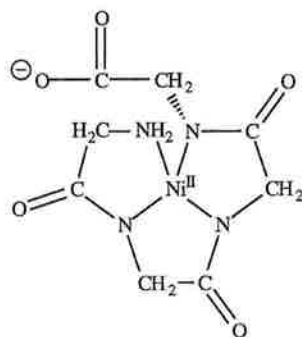


Figure 9 - Nickel tétraglycine Ni (II) G4.

Cinétique de formation des EAO et toxicité

S'il est possible, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, de délimiter des groupes de composés précurseurs potentiellement capables d'activer le dioxygène en milieu biologique, cela ne signifie pas que tous les composés de ces groupes peuvent jouer un rôle identique. Certains sont très actifs dans une pathologie et pas dans une autre, d'autres sont peu actifs ou même inactifs.

En effet les facteurs cinétiques et les conditions de milieux propres à chaque pathologie jouent un rôle déterminant.

Les facteurs cinétiques dépendent étroitement de la structure des matériaux au sein du grain de poussière mais aussi de la structure des couches superficielles, ces facteurs conditionnant directement l'interaction entre entités réductrices et oxygène moléculaire.

Parallèlement, la nature du milieu et le type d'agression en cause sont à prendre en compte, pathologie par pathologie.

Dans le cas de l'emphysème, où l'agression oxydante intervient en milieu extracellulaire en inhibant un système de défense, seules les poussières capables de libérer rapidement en solution le métabolite à caractère donneur d'électrons jouent un rôle. Tel est, semble-t-il, le cas du FeSO₄·7H₂O soluble, composé que l'on trouve par exemple dans certaines poussières de charbon [19].

Dans le cas des fibroses (silicose, asbestose, etc.) l'activité toxique en cause implique un mécanisme permanent, donc catalytique, au sein de cellules particulières (les macrophages) où la phagocytose s'accompagne de la production de l'anion superoxyde (O₂⁻) et d'eau oxygénée, d'où la nécessité d'une modélisation particulière des processus en cause.

Enfin, dans le cas des cancers du poumon, au stade de l'initiation, la formation des entités électrophiles est à rechercher après internalisation des particules au sein de cellules épithéliales. En milieu modèle, il apparaît nettement que certains composés appartenant aux groupes des précurseurs ne sont pas métabolisés avec une cinétique conséquente dans la formation d'EAO. Tel est le cas du chromate de baryum (BaCrO₄) insoluble et non lixiviable. Il en est de même pour la sidérite (FeCO₃) où la couche superficielle oxydée ralentit considérablement l'accessibilité du dioxygène aux Fe^{II}. Par contre, il est de plus en plus largement admis que le caractère cancérigène des diverses variétés d'amiantes est dû en partie à leur contenu en fer divalent.

Spéciation dynamique des matériaux

Une simple caractérisation classique des matériaux est donc souvent insuffisante pour juger de ce que sera leur activité toxique dans telle ou telle pathologie. C'est la raison pour laquelle les anglo-

saxons ont introduit le concept de spéciation dynamique par référence, non seulement à la description de la structure et des propriétés les plus courantes des matériaux, mais aussi par référence à la caractérisation de l'évolution de leurs propriétés dans tel ou tel milieu.

Toute démarche toxicochimique implique de fait une telle spéciation, susceptible de rendre compte de l'apparition d'entités toxiques dans un milieu donné face à des molécules cibles préalablement identifiées selon les modalités de la recherche biologique [22].

Un exemple, toujours par référence à des processus d'agression oxydante, peut illustrer ce type de démarche.

D'importants excès de cancer (nez et poumons) sont apparus dans d'anciennes raffineries de nickel (1903-1930) utilisant des processus pyrométallurgiques. L'approche toxicochimique [20, 21] étudiant l'apparition d'EAO à caractère fortement électrophile (espèces A*), à partir des différents matériaux pouvant polluer l'atmosphère des usines concernées, permet de montrer que les arséniures de nickel et les arséniures nickel-cuivre sont parmi les matériaux les plus actifs pour générer, en milieu aqueux tamponné, les EAO fortement électrophiles (espèces A*). Il apparaît donc, que ces matériaux, et en particulier l'orcélite, arséniure de nickel complexe de la forme $(NiFeCu)_4,2(AsS)_2$, sont très probablement responsables de l'excès de cancers observés, d'autant plus que cet excès de cancer a considérablement régressé dès que l'ajout d'arsenic dans le processus technologique a été supprimé (après 1930).

Conclusion

L'état des connaissances sur les mécanismes intervenant dans la toxicité des produits inorganiques est actuellement en plein développement, mais l'approche au niveau moléculaire apparaît beaucoup plus complexe que pour les composés organiques [1].

En effet, beaucoup de recherches seront encore nécessaires pour arriver à interpréter correctement la toxicité des composés minéraux, toxicité variable selon l'espèce chimique considérée, d'où l'importance grandissante de la prise en considération de la spéciation [22].

Certaines propriétés physico-

chimiques des ions, notamment au niveau de l'acido-basicité (selon le concept dur-mou de Pearson) permettent de comprendre, sinon de prédire leur interaction avec les macromolécules cellulaires et une première approche de ce type est proposée. Il est opportun de réaliser que ces éléments doivent être pris en compte de manière relative par le toxicologue. Par exemple, on ne peut négliger dans l'analyse les expérimentations réalisées *in vitro* et à plus forte raison dans celle d'expérimentations réalisées *in vivo*, l'existence d'interactions ioniques dont les conséquences physiopathologiques et toxicologiques sont mal connues actuellement. Il reste évident que, de nombreux systèmes enzymatiques fonctionnent de façon réversible et comme les réactions mettent en jeu des variations énergétiques souvent faibles, la prédiction qualitative peut quelquefois être erronée. Il faudra souvent tenter une approche plus quantitative à partir des données thermodynamiques correctes lorsqu'elles sont accessibles.

Les transferts monoélectroniques, mis en jeu durant la réactivité de divers composés minéraux (solubles ou insolubles), font aussi l'objet de nombreuses recherches. Ceci devrait à terme conduire à une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans les agressions toxiques et aboutir à proposer des produits de substitution pour les composés les plus dangereux pour la santé (amiante, composés du chrome hexavalent, etc.).

Bien entendu, la toxicochimie à elle seule ne résoud pas tous les problèmes. Seule une approche pluridisciplinaire (intégrant les expérimentations *in vitro* et *in vivo*, mais aussi l'épidémiologie) peut permettre d'obtenir des données pertinentes quant à la toxicité réelle de ces composés chez l'Homme. Néanmoins, l'étude de la toxicochimie des éléments inorganiques constitue un domaine de recherche ouvert et passionnant dans lequel les chimistes, les biologistes, mais aussi les biophysiciens ont un rôle essentiel à jouer.

En conclusion, il apparaît que cette approche toxicochimique peut contribuer à une meilleure mise en place de la prévention du risque chimique que ce soit pour les produits minéraux, pour les composés organiques [1, 23], mais aussi pour les dérivés organo-minéraux [24].

Remerciements

Nous tenons à remercier M. Jean-Marie Louis (Université Paris-Sud) pour sa contribution.

Références

- [1] Picot A., Sécurité et prévention, III - Approche chimique de la toxicologie, partie A, La toxicochimie organique. *L'Actualité Chimique*, octobre-novembre 1993, 5, p. 51-60.
- [2] Luckey T.D., Venugopal B., *Metal toxicity in mammals*, vol. 1 et 2, Plenum Publishing Corp., New York, 1977-1978.
- [3] Pearson R. G., Acids and bases, *Science*, 1963, 151, p.172-177.
- [4] Ahrlund S., Chatt J., Davies N. R., The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions, *Quarterly Rev.*, 1958, 12, p. 265-276.
- [5a] Pearson R. G., Hard and soft acids and bases, HSAB Part I, *J. Chem. Educ.*, 1968, 45, p. 581-587.
- [5b] Pearson R. G., Chemical hardness - A historical introduction, *Structure and bonding*, vol. 80, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993, p. 1-10.
- [6] Wulfsberg G., *Principles of descriptive inorganic chemistry*, chap. 8 : The hard and soft acide-base (HSAB), Brooks-Cole, Monterey, 1987, p. 268-305.
- [7] Skilleter D.N., To be or not to be - The story of beryllium toxicity, *Chem. Brit.*, 1990, 26, p. 26-30.
- [8] Clarkson T.W., Molecular and ionic mimicry of toxic metals, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 1993, 33, p. 545-571.
- [9] Kagi J.H.R., Vasak M., Kerch K., Gilg D.E.O., Hunziker P., Bernhard W., Good M., Structure of mammalian metallothionein, *Environ. Health Perspect.*, 1984, 54, p. 93-103.
- [10] Mimoun H., *Comprehensive Coordination Chemistry*, (Wilkinson G., ed.), Pergamon Press, Oxford, 1986, p. 317-410.
- [11] Yamaguchi K., Takahara Y., Fueno T., *The role of oxygen in chemistry and biochemistry*, (Ando W. ed.), vol. 33, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 263-268.
- [12] Bielski B. H. J., *Free Rad. Res. Commun.*, 1991, 12-13, p. 469-477.
- [13] Cyr J. E., Bielski B. H. J., *Free Rad. Biol. & Med.*, 1991, 11, p. 157-160.
- [14] Pézerat H., *Mechanisms in fibre carcinogenesis* (Brown R. C. et coll. ed.), Plenum Press, New York, 1991, p. 387-395.
- [15] Beckman J.S. et Crow J.P., Pathological implications of nitric oxide, superoxide and peroxynitrite formation, *Biochem. Soc. Trans.*, 1993, 21, p. 330-334.
- [16] Lefebvre Y. et Pézerat H., *Chem. Res. in Toxicol.*, 1992, 5, p. 461-463.
- [17] Zuberbuhler A., *Helv. Chim. Acta*, 1970, 53, p. 473-485.
- [18] Fournier J., Communication personnelle.
- [19] Huang X., Laurent P. A., Zalma R., Pézerat H., *Chem. Res. Toxicol.*, 1993, 6, p. 452-458.
- [20] Costa D., Guignard J., Pézerat H., *Toxicol. and Ind. Health*, 1989, 5, 6, p. 1079-1097.
- [21] Costa D., Guignard J., Pézerat H., In *Effects of mineral dust in cells*, vol. H30, (Mossman, B. T. and Bégin R. D. ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1988, p. 189-196.
- [22] Picot A., Proust N., Spéciation, toxicologie et environnement : l'exemple du mercure, *Toxicorama*, 1995, VII (1), p. 39-47.
- [23] Picot A., Louis J.M., *Toxicologie moléculaire. Notions de biologie et de chimie appliquées*, Lavoisier, Paris (à paraître).
- [24] Picot A., Proust N., La Toxicochimie organo-minérale, *L'Actualité Chimique* (à paraître).

Chronique chimiophile :

La chimie par référendum et la mort des forêts

Ayant lu récemment les travaux dont je vais vous rendre compte*, j'ai fait un test auprès de mes amis, chimistes ou laïcs : je leur ai demandé s'ils connaissaient la cause du dépérissement des forêts ? Ce référendum a donné un résultat écrasant : "les pluies acides". Les autres réponses ("l'ozone" ou "les gaz d'échappement des autos") étaient très minoritaires. Aucun de mes interlocuteurs, même les chimistes, n'avait la moindre idée des expériences ou des mesures éventuellement réalisées, ni même de la faisabilité éventuelle de telles mesures, pour vérifier une hypothèse ou une autre. Chacun, simplement, savait comment il devait voter.

La pratique de la chimie par référendum (peut-être faudrait-il plutôt dire "par confiance dans l'information journalistique" - mais cela faisait un titre moins attrayant) n'est pas limitée au dépérissement des forêts : c'est aussi par conviction non scientifique, parce que nous n'avons généralement lu que les journaux, que nous savons qu'il y a peu d'hélium sur Jupiter (comment l'a-t-on mesuré ?), que les CFC sont la cause du trou d'ozone (d'ailleurs, le comité Nobel l'a confirmé), ou que Seveso a été une catastrophe.

Trêve de généralités. Ma source récente étant allemande, les données que je présenterai sont largement relatives à nos voisins ; je ne doute pas qu'il y ait des travaux français (ou américains, ou suédois...) comparables dans ce

domaine, mais je ne chercherai pas à faire ici une revue équilibrée.

Que sait-on sur le dépérissement des forêts ?

D'abord, que la forêt européenne est en pleine croissance. Une surexploitation intensive (bois, charbon de bois, cendres pour la potasse) avait ramené sa surface des 90 % d'origine à 20 % environ en Allemagne vers 1800 ; aujourd'hui, on en est à plus de 30 %. Dans le musée du Parc régional des Vosges du Nord, des photographies aériennes prises à quelques dizaines d'années d'intervalle montrent l'envahissement spectaculaire de nombreux terrains découverts. Et sur chaque parcelle, sauf celles qui sont trop gravement atteintes par le "mal des forêts", la productivité en bois augmente régulièrement.

Ensuite, il est exact que, dans les années 70, on a commencé à observer des dégâts inhabituels : jaunissement ou chute des aiguilles ou des feuilles, éclaircissement des couronnes, et mort de nombreux arbres. Ces dégâts ont été dramatiques dans certaines régions d'Europe centrale, et nous avons tous vu les photos de pentes entières couvertes de squelettes de pins. Mais en même temps, même les arbres présentant des symptômes apparemment graves (chute de près de 50 % des aiguilles) n'en poussaient pas moins : toutes les forêts européennes ont une productivité accrue depuis une vingtaine d'années, et si les "dégâts" sont parfois évidents, le "dépérissement" n'est marqué que quand ces dégâts finissent par tuer l'arbre.

Enfin, on a pu retrouver tous les symptômes de ces dégâts sur des peintures du début du XIXe siècle ainsi que

sur des photographies du début du XXe siècle. Il ne faut pas, ou pas seulement, rechercher des causes modernes pour les effets observés : ils pouvaient, dans des localités particulières, se produire sans automobiles.

On a d'abord incriminé SO₂. Avec raison, pour les dégâts observés à proximité des usines métallurgiques, et, avec une acuité particulière, autour des centrales à lignite d'Europe de l'Est. L'établissement de normes limitant l'émission de SO₂ était nécessaire. Elle a permis de réduire partout les teneurs mesurées, qui étaient parfois jusqu'à près de dix fois supérieures aux teneurs actuellement acceptées. Mais, dans des régions où sont observés des dégâts, la teneur en SO₂ peut être pourtant dix fois inférieure aux normes, qui ont été établies expérimentalement après qu'on eut pu démontrer le seuil au-dessous duquel on n'observait plus d'effet chronique sur les arbres (on peut combiner des observations prolongées *in situ*, sur des forêts adultes ou des arbres de ville, sur des sites où les teneurs en polluants sont suivies régulièrement, ou avec des cages d'exposition - mais les arbres observés sont alors plus jeunes).

Il semble clair que SO₂ ne peut pas être incriminé, en tout cas pas comme le coupable principal.

L'ozone a ensuite été mis en cause. En effet, les teneurs mesurées en pleine Forêt-Noire dépassaient en été (de peu - beaucoup moins qu'à Strasbourg !) les teneurs maximales jugées admissibles pour une exposition permanente. Mais il a été impossible, au cours d'expériences soignées, de démontrer quelque effet que ce soit de ces teneurs en ozone sur la photosynthèse ou sur le métabolisme des

* H. Mohr, *Verhdigen Ges. Deutsch. Naturforsch. Arzte*, 117. Versamml., Aachen 1992 (Stuttgart, 1992).
H. Mohr, *Votr.*, N 417, Nodrh.-Westfâl. Akad. Wissenschaft, Westdeutscher Verlag GmbH (Opladen, 1995).

pins. Le seul effet observable, aux teneurs maximales mesurées, était une ouverture anormale des stromates, avec accroissement de la transpiration et par conséquent, aggravation de l'effet négatif d'une déficience en eau.

Et les pluies acides ? Depuis plus de dix ans, on sait qu'il n'existe en fait aucune corrélation entre les dégâts observés et l'apport d'acides par les pluies (à l'exception sans doute des forêts détruites sous le vent de fortes concentrations industrielles proches, conduites sans aucune protection). Les mêmes dégâts sont d'ailleurs observés sur terrains calcaires, neutralisant les acides introduits, et il a été formellement démontré qu'il n'y a aucun effet mesurable des ions Al^{+++} libérés par ces acides.

Alors, qu'y a-t-il de changé ?

On dispose maintenant de mesures précises et suffisamment rétrospectives pour avoir pu démontrer, sur un ensemble de 12 stations près de Stuttgart que, si l'apport atmosphérique d'ions sulfate et d'acidité a diminué régulièrement de 1987 à 1990, et si l'apport de

nitrate est resté à peu près constant, par contre l'apport de sels d'ammonium n'a cessé de croître, et a en fait à peu près compensé l'apport d'acidité. Ces tendances ont été confirmées ailleurs.

J'ai personnellement été fort surpris d'apprendre en effet que l'apport atmosphérique d'azote a énormément augmenté. Il était typiquement de 1 kgN/ha.an, et était complété par l'apport des cyanobactéries fixatrices d'azote du sol aux 5-12 kg N/ha.an environ que peut assimiler une forêt saine, dans nos conditions climatiques. Actuellement, les quantités déposées sont souvent bien supérieures : 8,5-72 kg N/ha.an ont ainsi été mesurés en Allemagne sur trois sites éloignés, 40-80 kg N/ha.an aux PaysBas, 12-50 en Autriche. L'azote ammoniacal prédomine largement dans ces teneurs excessives. On peut d'ailleurs l'observer simplement en se promenant, sans analyses chimiques, par le grand développement que prennent les surfaces couvertes de plantes ammoniophiles comme les orties ou le sureau. Cette surproduction d'azote assimilable provient de l'excédent d'engrais ammoniacaux utilisés en agriculture, des usines de traitement des eaux usées, et

des dépôts d'ordures, contrôlés ou non.

La conséquence de l'excès d'azote ammoniacal conduit à une alimentation déséquilibrée, la croissance étant dopée sans que soient fournies les quantités nécessaires de cations (K^+ , Mg^{++} , Ca^{++}) d'oligo-éléments (Mn^{++}), et surtout d'eau. En outre, le coup de fouet donné à la croissance conduit à retarder la dormance en fin de saison. Les forêts de feuillus jaunissent plus tard et sont plus sensibles aux premiers gels ; chez les conifères, la croissance accrue augmente les besoins en eau, et la chute d'aiguilles tend à compenser l'évaporation trop importante ; bien sûr, si les conditions deviennent extrêmes, et si plus de 60 % des aiguilles sont victimes de ce mécanisme compensatoire, l'arbre souffre, et peut finir par mourir. Les arbres jeunes résistent, parce qu'ils sont physiologiquement mieux adaptés à profiter de l'aubaine d'une surabondance d'azote assimilable. Mais l'ensemble des symptômes observés sont maintenant interprétés comme un syndrome de dessiccation.

Au prochain référendum sur la mort des forêts, votez donc : "l'ammoniac".

G.O.

CHIMIE ORGANIQUE. UNE INITIATION

J.-P. Mercier et P. Godard

Reliure souple, 306 p.

Presses Polytechniques et Universitaires
Romandes, Lausanne, 1995

Le dessein des auteurs est de présenter et d'enseigner d'une manière rationnelle la chimie organique moderne, à la lueur des conceptions actuelles des mécanismes réactionnels. Grâce aux progrès dans ce domaine, la chimie organique a cessé, depuis quelques décennies, d'être une science dans laquelle la mémoire joue un rôle prépondérant. Il est, en effet, maintenant possible de déduire des faits expérimentaux des règles qui gèrent le comportement des molécules et, par suite, de prédire le déroulement des réactions chimiques.

Pour ce livre, les auteurs ont repris un plan déjà éprouvé. Ils exposent tout d'abord, les théories électronique et quantique de la liaison chimique, la représentation et la structure des molécules, l'isométrie plane et la stéréoisométrie et les effets électroniques dus aux déplacements des électrons (effets inducteurs et mésomères). Après une classification des réactions et des réactifs, les auteurs passent en revue les mécanismes fondamentaux : substitution nucléophile aliphatique, addition sur la double liaison carbone-carbone, réactions d'élimination, réactions de la fonction carbonyle, substitution sur cycles aromatiques, monomères et polymères et enfin oxydation et réduction.

Les auteurs introduisent de brèves notions sur la nomenclature systématique qu'ils utilisent à côté des dénominations courantes. Toutefois, le lecteur non averti éprouvera parfois quelques difficultés à faire la distinction entre ces deux types de nomenclature.

Chaque chapitre comporte des exercices d'application ainsi que des références bibliographiques générales. En outre, un glossaire, en fin d'ouvrage, regroupe les principaux termes et expressions scientifiques utilisés dans les divers chapitres.

Cet ouvrage, en langue française - fait trop rare - intéressera vivement les étudiants d'autres disciplines ainsi que les étudiants en chimie organique. Il sera également utile aux techniciens déjà engagés dans la vie professionnelle qui souhaitent actualiser leurs connaissances dans ce domaine.

Robert Panico

**CHIMIE DES SURFACES
ET CATALYSE**

G.A. Somorjai, M.-P. Delplancke

Relié, 736 p., 500 F

Ediscience international, Paris, 1995

Ce livre traite, en français, d'aspects généraux sur l'utilisation des surfaces de monocristaux métalliques en vue d'applications en chimisorption et réactivité catalytique. C'est la traduction d'un livre de G.A. Somorjai édité en 1994 chez John Wiley and Sons (New York). Ce livre est un ouvrage de référence pour des étudiants, chercheurs et ingénieurs en science des matériaux, chaque chapitre constituant une sorte de cours en lui-même portant sur la thermodynamique, les liaisons chimiques, la chimie de l'état solide et la cristallographie de surface. Il est composé de 8 chapitres portant sur les surfaces, la structure de surface, la thermodynamique des surfaces, leur aspect dynamique et leurs propriétés électriques. Les trois derniers chapitres portent sur la liaison de surface de molécules adsorbées et leur effet sur la surface elle-même (telle la reconstruction), la catalyse (évidemment de surface) et les propriétés mécaniques.

L'introduction rappelle quelques notions élémentaires de la science des surfaces et des interfaces, et propose une classification des propriétés.

Le deuxième chapitre est relatif aux structures :

- de surfaces propres,
- d'interfaces métal/métal,
- et surtout, d'adsorbats moléculaires sur ces surfaces.

Ce chapitre s'accompagne d'une importante base de données extrêmement documentée décrivant les structures de surfaces propres et avec adsorbats (plus de deux mille références). Il dépasse le seul cadre des métaux.

Le troisième chapitre décrit les concepts de la thermodynamique des surfaces, et leurs applications pour comprendre la ségrégation de surface sur les alliages, l'adsorption-désorption, l'adhésion...

Le chapitre quatre aborde la dynamique de surfaces, en regardant surtout les processus de diffusion et d'adsorption-désorption des adsorbats, par différentes méthodes comme les vibrations de surface, la thermodésorption, les isothermes d'adsorption...

L'auteur fait état des propriétés électroniques des surfaces dans le chapitre cinq, en introduisant aux spectroscopies d'analyse des surfaces.

Les chapitres six et sept sont dédiés à la liaison chimique, aux réactions de surface et à la catalyse sur monocristaux. L'effort de synthèse montrant les tendances d'évolution de la réactivité en se déplaçant le long des lignes et/ou des colonnes du tableau périodique des éléments est à souligner.

Le dernier chapitre traite des propriétés mécaniques des surfaces, comme bases à la

compréhension des propriétés superficielles en adhésion-lubrification, tribologie et déformation-rupture des matériaux.

C'est sûrement un ouvrage de base où la quantité de références bibliographiques est remarquable (1926 dans les tableaux de valeurs du chapitre 2.5 !) et l'analyse des surfaces faite de façon sérieuse, complète et approfondie. Chaque chapitre comporte des exercices dont la solution est donnée en fin d'ouvrage. La science des surfaces a essentiellement été développée sur métaux monocristallins. Le livre est presque exclusivement dédié aux métaux du groupe VIII. Même le chapitre 6 dévolu à la catalyse considère principalement ce type de matériaux bien que certaines notions générales sur certains catalyseurs : oxydes, sulfures, zéolithiques, soient aussi prises en considération.

En conclusion, ce livre peut être considéré comme une base de la physico-chimie des surfaces, présentant de façon très claire les concepts généraux. Il est d'un abord agréable et s'adresse à un large public, d'étudiants en troisième cycle comme de chercheurs confirmés. Il est, de plus, agrémenté d'exercices pratiques présentant un aspect pédagogique certain.

Notre analyse de cet ouvrage est excellente compte tenu du titre choisi. Les auteurs ont su montrer toute l'évolution de la science des surfaces et des techniques de caractérisation des surfaces pour décrire la cristallographie de surface, l'état adsorbé et son effet sur cette cristallographie à la liaison chimique et par extension à la catalyse. Les considérations théoriques sont suffisantes pour comprendre les phénomènes décrits mais pas trop confuses pour ne pas décourager le lecteur.

Nous recommandons cet ouvrage très vivement.

J.-C. Bertolini, J.-C. Védrine

**ANNUAIRE FRANCE TECHNOLOGIES
1996/1997**

1 300 p, 1480 F (HT) version papier,

3 200 F (HT) version CD-Rom

Innovation 128, Paris

Cet annuaire passe au crible plus de 4 000 entreprises à forte compétence technologique, des grands groupes industriels jusqu'aux plus jeunes PME-PMI innovantes. La fiche d'identité de chacune de ces entreprises inclut son activité détaillée, ses produits et procédés, la liste de ses dirigeants et chercheurs, ainsi qu'une série de chiffres clés.

900 domaines spécialisés sont répertoriés, avec indexation par secteurs technologiques, par régions et par entreprises.

MODIFICATIONS MOLÉCULAIRES ET MULTIROTATION DES SUCRES ; PAR M.C. TANRET

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 195)

La plupart des sucres réducteurs ont, immédiatement après leur dissolution dans l'eau, un pouvoir rotatoire différent de celui auquel ils arrivent à se fixer après quelque temps. Si on étend à ces sucres les conclusions qui découlent de mes observations sur le glucose, on est amené à admettre que chacun d'eux se transforme dans l'eau en une modification qui correspond au glucose β et que, par conséquent, le pouvoir stable du sucre dissous est bien celui de cette modification même. Le phénomène de la multirotation des sucres s'explique ainsi sans qu'on ait besoin de supposer soit des états d'hydratation différents, soit des poids moléculaires inégaux pour le corps solide et le corps dissous, puisque le glucose α , cristallisé dans l'alcool à 95°, est anhydre comme les glucoses β et γ et que la cryoscopie assigne le même poids moléculaire aux trois glucoses. Cependant, l'exemple seul du glucose pouvait paraître insuffisant pour autoriser semblable généralisation ; j'ai donc cherché à obtenir d'autres sucres réducteurs sous des états isomériques analogues à ceux du glucose. Or, j'y suis déjà arrivé pour quelques-uns : le lactose, le galactose, l'isodulcité et l'arabinose. Chaque modification de ces sucres ayant un pouvoir rotatoire propre, il s'ensuit qu'une solution sucrée doit sa rotation à la modification ou aux mélanges des modifications du sucre qu'elle contient actuellement.

Il convient de rappeler que Dubrunfaut, qui a découvert la multirotation du glucose et du sucre de lait (ce qu'il appelait leurs états monorotatoire et birotatoire), avait reconnu la véritable cause du phénomène, car, pour lui, les deux pouvoirs rotatoires que ces sucres possèdent successivement étaient indépendants de leur état d'hydratation et dus à des modifications moléculaires profondes produites par la cristallisation, la dissolution et la fusion. L'explication de la multirotation, donnée pour la première fois par ce savant est donc aujourd'hui pleinement confirmée par les faits.

On va voir que, selon la température à laquelle on fait cristalliser le lactose et le glucose, on obtient à volonté les sucres α , β , ou γ . Mais, pour d'autres sucres, dont les modifications β et γ sont moins stables, celles-ci ne peuvent plus être préparées à chaud. On obtiendra alors la modification β en l'immobilisant, pour ainsi dire, à l'état où elle se trouve dans sa solution aqueuse concentrée par une précipitation rapide au moyen d'alcool ou d'alcool et d'éther. Mais si la précipitation tarde, le sucre se transforme sous l'influence de l'alcool, et d'autres modifications qui n'existaient pas dans la solution primitive se déposent en même temps que le sucre β . C'est en

1896

Il y a cent ans

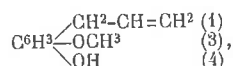
DANS LE BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

mettant cette action à profit que j'ai pu ainsi obtenir le galactose γ [...].

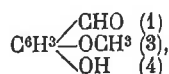
SUR LA SYNTHÈSE DU MÉTHYLEUGÉNOL ; PAR M. CH. MOUREU

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV., p. 651)

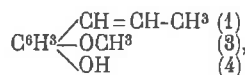
On représente l'eugénol par la formule [...]



qui fait de ce composé un allylgaïacol. La position relative des trois groupements latéraux n'est pas douteuse ; on fabrique aujourd'hui en effet, en partant de l'eugénol, de grandes quantités de vanilline :



opération [...] à transformer en groupement aldéhydique (CHO) la chaîne latérale hydrocarbonée (C^3H^5). Quant à celle-ci, c'est par exclusion que la forme allylique $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}^2$ lui a été attribuée, la forme propénylique ($\text{CH}=\text{CH-CH}^3$) appartenant à l'isoeugénol :



isomère de l'eugénol dont la constitution a été nettement établie par les expériences de MM. Tiemann et Kraaz.

Je me suis proposé, étant donnée l'importance actuelle de l'eugénol, d'établir sa constitution par synthèse directe. Après un grand nombre d'essais infructueux très variés, je suis parvenu à fixer le radical allyle $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}^2$ sur l'éther diméthyle de la pyrocatechine ou vétratol :



j'ai montré ensuite que l'allylvétratol obtenu était identique avec l'éther méthylique de l'eugénol (méthyleugénol), dont la synthèse se trouve ainsi réalisée. La constitution de l'eugénol en découle immédiatement ; ce phénol est un allylgaïacol.

Le procédé consiste à faire réagir l'iodure d'allyle $\text{ICH}_2\text{-CH}=\text{CH}^2$ sur le vétratol, en présence de poudre de zinc, qui provoque l'élimination de HI ; ce dernier, au lieu de se dégager, déméthyle une partie du vétratol, en donnant de l'iodure de méthyle, du gaïacol et de la pyrocatechine [...].

La méthode que je viens de décrire est susceptible de généralisation.

ÉTUDE DU PROCÉDÉ KJELDAHL ET MODIFICATIONS A Y APPORTER ; PAR MM. G. RIVIÈRE ET G. BAILHACHE

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 806)

Le procédé Kjeldahl, dont l'usage s'est si rapidement généralisé en France à cause de sa simplicité, présente cependant certains inconvénients qui ont déjà été signalés par divers chimistes.

L'emploi du sulfate de cuivre ou de mercure ne va pas, en effet, sans quelques difficultés, car on ne peut prétendre obtenir de bons résultats avec le sulfate de cuivre qu'en opérant avec de très petites doses de celui-ci, ce qui prolonge l'attaque pendant plusieurs heures. En outre, le mercure, dont l'action est plus vive que celle du cuivre, nécessite une précipitation ultérieure par un sulfure alcalin ; enfin, comme on l'a démontré, si, pour hâter l'opération, on accroît la dose de métal, les résultats deviennent de plus en plus inexacts au fur et à mesure que la disproportion augmente entre la matière attaquée et le sel métallique employé.

A la station agronomique départementale de Seine-et-Oise, nous suivons la méthode de Kjeldahl depuis déjà plusieurs années, mais seulement comme contrôle du procédé à la chaux sodée. Dans ces conditions, elle nous a toujours été très précieuse, et notamment pour les matières d'une préparation mécanique difficile, tels que : les déchets de viande, de poils, de chiffons, etc., etc. Mais c'est aussi parce qu'elle nous a été quelquefois infidèle dans l'analyse de substances analogues à celles que nous venons de signaler que nous avons tenté de la modifier dans son principe.

Dès le début de ces recherches, nous pensâmes, comme beaucoup d'autres chimistes qui se sont occupés de cette question, que si l'on pouvait opérer l'attaque de la matière organique à analyser à une température supérieure à celle de l'acide sulfurique, on aurait chance de transformer plus complètement et dans un temps plus court tout l'azote en sel ammoniacal.

Aussi fîmes-nous d'abord usage d'acide phosphorique à 60° et de bioxyde de manganèse et ensuite de phosphate de sesquioxyde de manganèse.

Les résultats furent peu encourageants.

Dans le second cas d'ailleurs, nous nous aperçûmes, et nous vérifiâmes par une opération directe, en opérant sur du sulfate d'ammoniaque, qu'une partie de l'azote ammoniacal était brûlée et même qu'une certaine proportion passait à l'état d'azote nitrique qui se dégagait.

Les oxydes du manganèse étant naturellement à écarter, nous eûmes recours à l'emploi du sesquioxyde de fer qui nous fournit des résultats très encourageants relativement à la précision des dosages, mais le procédé étant plus compliqué et aussi plus lent et plus désagréable que le procédé Kjeldahl, nous abandonnâmes l'acide phosphorique pour revenir à l'emploi de l'acide sulfurique et des oxydes.

Nous employâmes d'abord le sulfate de fer, puis le fil de clavecin, qui donnait des résultats tout aussi satisfaisants que le sulfate de fer, puis ensuite le manganèse. Mais, comme nos expériences antérieures le faisaient prévoir, plusieurs inconvénients sérieux subsistaient toujours. D'abord, les sulfates de fer étant insolubles dans l'acide sulfurique, il en résultait des soubresauts, puis, à la reprise par la soude, on avait un volumineux précipité de sesquioxyde de fer qui entraînait considérablement la distillation ; ensuite le bioxyde de manganèse et le permanganate détruisaient une partie de l'ammoniaque.

Nous avons essayé également les acides vanadique et molybdique, toujours avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique et 0^{gr},500 de matière à analyser, mais ces divers procédés sont à abandonner à cause de la longueur du temps qu'ils exigent.

Convaincus désormais que l'emploi des oxydes présentait toujours des inconvénients, nous en cherchâmes la suppression, et c'est dans cette intention que nous employâmes les acides borique et arsénique. Si le dernier est à écarter par suite du dégagement très lent de l'ammoniaque par la soude, le premier, au contraire, nous a fourni des résultats satisfaisants. Mais, ne voulant pas pousser cette étude plus loin, nous nous sommes arrêtés au procédé suivant qui nous a donné toute satisfaction.

Revenant à notre première idée, nous cherchâmes à élever le point d'ébullition de l'acide sulfurique à une température assez haute pour abrégier l'oxydation des matières organiques. Après avoir essayé différents sels, nous fîmes choix du sulfate de potasse qui remplit parfaitement le but et qui possède, en outre, le grand avantage d'être soluble dans l'acide sulfurique chaud. Nous en employâmes d'abord 10 grammes. Dans ces conditions, le point d'ébullition s'élève, en effet, et la décoloration s'obtient en deux heures au plus ; mais nous ne tardâmes pas à nous apercevoir que ce n'était pas à cette élévation de température qu'il fallait attribuer les bons résultats constatés, mais au sel lui-même, car à la dose de 1 à 2 grammes seulement, il procure les rendements en azote les plus élevés, quoique les liqueurs soient encore sensiblement teintées. Ce qui démontre que la décoloration du liquide ne prouve absolument rien. Le seul inconvénient de ce sel, c'est d'exiger encore un temps relativement trop long pour que l'attaque de certaines substances, telles que la corne, soit complète.

Aussi, nous rappelant les bons résultats obtenus par l'emploi de l'acide phosphorique, pensâmes-nous à joindre son action à celle d'un sulfate alcalin. Le pyrophosphate de soude obtenu par la calcination du phosphate de soude ordinaire remplit parfaitement ce but, car l'attaque est réduite à deux heures et la décoloration est complète avec 1 ou 2 grammes [...].

Il résulte [...] que les proportions d'azote trouvées sont supérieures, ou tout au moins égales dans la méthode que nous proposons, comparées à celles obtenues par la chaux sodée ou par le procédé Kjeldahl.

Elle offre, en outre, sur ce dernier procédé, plusieurs avantages qui sont à considérer, car on n'a plus à redouter les soubresauts dus à l'emploi d'un sel insoluble dans l'acide sulfurique, ni l'usage du sulfure de sodium qui est si désagréable. Enfin les entraînements d'alcali ne sont plus à craindre et, à la reprise par la soude, on n'éprouve point de difficultés pour faire dégager les dernières traces d'ammoniaque.

En résumé, nous pensons avoir contribué par cette étude à éclairer l'emploi d'un procédé encore discuté dans ses résultats et de l'avoir modifié d'une façon avantageuse tant sous le rapport de la facilité de l'exécution que pour la plus grande exactitude des dosages.

SUR LA RÉACTION DE SCHIFF ; PAR M. G. URBAIN

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 455)

On considère généralement la recoloration par les aldéhydes de la fuschine décolorée par l'acide sulfureux comme résultant de la régénération de la fuschine.

En réalité, il se forme dans ces conditions des produits de condensation entre les aldéhydes et la rosaniline, composés que l'acide sulfureux ne décolore pas. Ce qui caractérise ces composés est leur propriété de virer au bleu par addition d'acide chlorhydrique.

Avec l'aldéhyde éthylique, on obtient aussi le bleu décrit par M. Lauth. On voit donc qu'il est illusoire de décolorer exactement la dissolution de fuschine par la quantité juste nécessaire d'acide sulfureux.

Avec les aldéhydes polymérisées, la réaction n'est sensible que dans les limites de la dissociation des polymères.

La démonstration la plus nette de la théorie

de cette réaction consiste à opérer sur de la fuschine décolorée par l'acide chlorhydrique.

On obtient du jour au lendemain une coloration bleue intense. Quoique je n'aie trouvé nulle part la théorie de cette réaction, il semble qu'elle paraissait bien être telle que je la présente dans l'esprit de M. Caro ; car, dans une note très courte, M. V. Meyer dit que M. Caro a obtenu avec la fuschine et le chloral un produit de condensation violet rouge qu'il n'a pu obtenir avec l'hydrate de chloral.

Cette réaction est assez difficile à mettre en évidence à cause de la facilité avec laquelle le chloral s'hydrate. Voici comme il importe d'opérer. On verse dans un tube à essais quelques gouttes du réactif de Schiff, puis de l'éther.

On ajoute alors quelques gouttes de chloral et l'on agite. La matière colorante violette se rassemble dans l'éther.

On n'obtient rien de pareil avec le chloral hydraté.

SUR LA PROPYLNAPHTYLÉTONE β ; PAR M. G. PERRIER

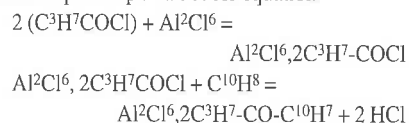
(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 322)

La propylnaphtylétone β, que j'avais isolée dès le mois d'avril 1894, mais sur laquelle je n'avais fait aucune communication, vient d'être séparée de son isomère α au moyen de l'acide picrique par M. Rousset, qui en a commencé l'étude.

Dans une communication faite à l'Académie par M. Louise et moi, nous avons signalé de nouvelles combinaisons obtenues avec le chlorure d'aluminium et les cétones produites synthétiquement par la méthode de MM. Friedel et Crafts. Ces combinaisons sont cristallisées et leur différence de solubilité permet, en général, une séparation facile lorsque plusieurs cétones isomères ont pris naissance simultanément.

C'est en me servant de cette méthode que j'avais isolé la propylnaphtylétone β avec un rendement de 68 à 70 0/0 [...].

La réaction expliquant leur mode de formation peut s'exprimer par la double équation



le chlorure de butyryle se combinant tout d'abord au chlorure d'aluminium et le composé formé réagissant à son tour sur le naphtalène.

Par la même méthode, j'ai encore isolé deux benzoylanthracènes, deux benzoylphénanthrènes, un benzoylacénaphthalène, un benzoylfluorène, un butyryldiphényle, un benzoylretène et un certain nombre d'acétones-phénols.

(Travail fait au laboratoire de la Faculté des sciences de Caen).

Recherche

BILAN 1995 DE L'ANVAR

En 1995, l'Anvar est intervenue au titre de l'aide à l'innovation pour un montant total de 1,217 milliard de francs, dont 1,1 milliard ont permis de soutenir directement l'effort de R et D des PME : 990 projets d'innovation pour la mise au point de produits et procédés nouveaux (900 MF), 619 recrutements de chercheurs et ingénieurs de R et D au sein des PME (94 MF) et 554 recours à des conseils externes (90 MF).

Les secteurs de la chimie de base et de la parachimie représentent 4,7 % en nombre et 7 % en montant des aides aux projets en 1995.

- Anvar, 43, rue de Caumartin, 75436 Paris Cedex 09. Tél. : (1) 40.17.83.42.

UN NOUVEAU COMPOSÉ QUI PIÈGE LE FER

Signalé par *CNRS Info* (n° 322), des chimistes du Laboratoire d'études dynamiques et structurales de la sélectivité (CNRS-université Joseph Fourier de Grenoble) viennent de mettre au point un nouvel agent hydrosoluble capable de piéger le fer et de former avec lui un complexe stable (un chélate). Ce composé chélateur du fer, baptisé O-Trensox, possède une forte affinité à la fois pour le fer ferrique (trivalent) et le fer ferreux (bivalent), ce qui est très rare. De plus et en comparaison à d'autres chélateurs du fer, la stabilité des complexes ferreux et des complexes ferriques formés, non photoréductibles pour le premier et ne catalysant pas de réactions productrices de radicaux hydroxyles - hautement toxiques - pour le second, constitue un avantage majeur. D'intéressantes propriétés biologiques ont déjà été mises en évidence, aussi bien dans le domaine de la nutrition des plantes que dans l'optique du traitement des surcharges en fer chez l'homme, au sein du laboratoire de Grenoble ainsi que dans le cadre

de collaborations induites par le Groupement de recherche du CNRS « Transport du fer dans les systèmes biologiques ».

- Jean-Louis Pierre, Université Joseph Fourier, Laboratoire d'études dynamiques et structurales de la sélectivité. Tél. : 76.51.48.36. Fax : 76.51.43.82.

UN COMPOSÉ ANALOGUE AU BLEU DE PRUSSE A PROPRIÉTÉS INTÉRESSANTES

CNRS Info (n° 317) signale la synthèse d'un aimant à précurseur moléculaire, qui présente une aimantation spontanée à une température supérieure à la température ambiante, réalisée par l'équipe de Michel Verdaguer, du Laboratoire de chimie des métaux de transition (UPMC), en collaboration avec l'équipe de Pierre Veillet de l'Institut d'Électronique Fondamentale (Orsay). Ces chercheurs ont réussi à synthétiser, à partir de molécules d'hexacyanochromate (III) et d'ions vanadium (II), un aimant dont la température d'aimantation spontanée, ou température de Curie (T_c), est de 315 K (+42 °C). Il s'agit d'un dérivé de la famille du bleu de Prusse. Le nouveau matériau s'oxyde lentement à l'air, mais on peut en obtenir des formes stables à l'atmosphère. Les propriétés magnétiques sont celles d'un aimant doux. Deux dispositifs ont d'ores et déjà été réalisés, qui utilisent le fait que la température d'ordre est voisine de l'ambiante : un interrupteur magnétique qui se déclenche à la température de 42 °C (sonde thermique) et un système qui transforme l'énergie lumineuse (artificielle ou solaire) en énergie mécanique. Ce dernier système a effectué des millions de cycles autour de la température de Curie sans fatigabilité du matériau.

- Michel Verdaguer, Paris VI, Chimie des métaux de transition. Tél. : (1) 44.27.55.62. Fax : (1) 44.27.38.41.

Enseignement

LE CD-ROM ASPIRINE, UN COMPRIMÉ DE CHIMIE

Ce CD-Rom, catalogue interactif de l'exposition « Aspirine » du Palais de la Découverte à Paris, est un outil de sensibilisation :

- d'une part, à la longue histoire d'un médicament, depuis la révélation de son principe actif jusqu'aux process de production industrielle, en passant par les mécanismes de sa mise sur le marché,
- d'autre part à la fabuleuse histoire de l'aspirine, médicament atypique mais universel et chargé d'imaginaire, antidote à la douleur, la fièvre, l'inflammation ou la coagulation sanguine.

Il contient, au travers de 121 chapitres et sous-chapitres, un volume encyclopédique de sources iconographiques (photos, documents vidéo, textes littéraires, affiches, images de boîtes d'aspirine...) et des centaines de fiches-glossaires liées entre elles par mille liens hypermédia.

La découverte de la molécule, les hommes et l'histoire de cette découverte, les plantes médicinales, les effets thérapeutiques, la recherche fondamentale, la pharmacologie, la publicité du médicament, l'aspirine dans la littérature..., autant de chapitres dans lesquels le CD-Rom permet de naviguer à la vitesse des autoroutes de l'information.

En outre, 121 jeux interactifs sont proposés au « navigateur » du CD-Rom, qui le placent dans l'ambiance du laboratoire de recherche, de la production industrielle, ou encore de l'officine.

Cibles : le public scolaire (collèges, lycées), les associations de chimistes-amateurs, les laboratoires de recherche, les élèves-infirmiers, les étudiants (médecine, pharmacie, chimie, biologie...)... et le grand public curieux de la genèse d'un produit qu'il avale si souvent.

Ce CD-Rom (bi-standard Mac/PC), dont les auteurs sont Maryvonne Pellay, Michelle Lienne, est co-édité par le Palais de la Découverte, Quaternaire, et les productions La Forêt. Il a été réalisé avec le concours de la Fondation Rhône-Poulenc et de Bayer.

Le Comité de sélection français du 5e Prix Möbius International a retenu le CD-Rom « Aspirine, un comprimé de chimie » pour représenter la France (Amphithéâtre du CNRS), du 24 au 26 septembre 1996 dans la catégorie mention spéciale du Jury.

- Palais de la découverte, avenue Franklin-D. Roosevelt, 75008 Paris. Tél. : (1) 40.74.80.00.
- Quaternaire, 11, rue de Laborde, 75008 Paris. Tél. : (1) 44.90.29.29.
- Productions La Forêt, 4, rue du Dahomey, 75011 Paris. Tél. : (1) 43.70.16.50.

MODULE DE FORMATION POUR TRAVAIL EN ENVIRONNEMENT CONTRÔLÉ

Micron Video International diffuse un module de formation intitulé « Les GMP du travail en environnement contrôlé », qui s'adresse à un large éventail de personnel impliqué dans les procédures de GMP afin de leur donner les connaissances de base nécessaires en ce qui concerne les disciplines et les contrôles.

Ce programme a été conçu à l'usage de l'industrie pharmaceutique, des fabricants d'ustensiles et d'appareils médicaux, de cosmétiques, de produits de toilette et de produits similaires. Une vidéo de présentation est disponible gratuitement sur demande chez Micron Vidéo International. Elle présente les programmes de formation MVI sur vidéo qui couvrent les procédures en salles propres et dans d'autres environnements contrôlés ainsi que les normes et systèmes de qualité.

- Michel Combet, MCC, 1, rue des Bûcherons, 78100 Saint Germain-en-Laye. Tél. : (1) 34.51.14.82. Fax : (1) 39.73.02.20.

Industrie

1996 : UNE ANNÉE CLÉ POUR L'INDUSTRIE PÉTROLIÈRE EN FRANCE

Les résultats financiers de l'industrie pétrolière en France se sont encore dégradés en 1995. En raffinage-distribution, les sept sociétés pétrolières les plus importantes ont perdu 888 millions de francs (résultat courant économique après impôts). Deux raisons à cela : les marges de raffinage ont atteint seulement un niveau inférieur de 30 % au seuil de couverture des seuls frais fixes. Quant aux marges de distribution, elles sont restées parmi les plus basses d'Europe. Avec la disparition de 747 stations-service, et donc d'environ 2 000 emplois, le total des points de vente a été ramené à 18 406 en 1995. Malgré cette conjoncture défavorable, les sociétés ont investi 6,5 milliards de francs en 1995.

En ce qui concerne l'environnement, après avoir réalisé les investissements requis pour la production de carburants sans plomb, pour un montant de 5 milliards de francs depuis 1990, l'industrie pétrolière a entrepris un programme visant à améliorer la qualité des gazoles. A ce jour, 1,8 milliard de francs a été investi. Au total, les investissements pour la désulfuration des gazoles devraient s'élever à près de 5 milliards de francs. 5 autres milliards de francs seront également investis pour la récupération des vapeurs d'hydrocarbures dans toute la chaîne de livraison des stations-service depuis les raffineries et les dépôts.

L'existence de surcapacités de raffinage en Europe évaluées à l'équivalent d'une dizaine de raffineries de taille moyenne, un marché globalement en stagnation et totalement ouvert à la concurrence mondiale et des marges insuffisantes entraîneront nécessairement des restructurations profondes de l'outil industriel.

• Union Française des Industries Pétrolières (UFIP), 4, av. Hoche, 75008 Paris. Tél. : (1) 40.53.70.00. Fax : (1) 40.53.70.49.

DOW PLASTICS S'ENGAGE DANS LE SECTEUR DU POLYPROPYLENE

Dow Plastics annonce la première phase de sa stratégie par laquelle il entend devenir l'un des premiers fournisseurs mondiaux de polypropylène. Dow prépare son entrée sur le marché tout d'abord en développant des métallocènes pour les produits du polypropylène, puis en engageant des accords de fourniture à l'échelle mondiale avec Montell Polyolefins, ensuite, par l'acquisition des licences du procédé Sphéripol pour la fabrication du polypropylène et, enfin, en construisant de nouvelles usines.

La société s'est montrée optimiste quant au développement de la chimie des métallocènes appliquée au polypropylène ; elle s'attend à des améliorations des procédés de fabrication grâce à ces nouveaux catalyseurs (cf. également l'article sur les métallocènes de R. Spitz et T. Saudemont, p. 5).

Dow commencera la production du polypropylène sur le site de BSL à Schkopau, en Allemagne. BSL, qui doit devenir, au plus tard cette année, une filiale dans laquelle Dow sera majoritaire, construira une installation de production de 200 000 t/an de polypropylène qui entrera en service en 1998.

D'ici l'an 2000, comme première phase de sa stratégie de pénétration du marché du polypropylène, Dow projette de construire au moins deux autres usines à l'échelle mondiale. Les sites envisagés pour la construction des installations de polypropylène comprennent ceux des sociétés de Dow à Tarragone, en Espagne, et des sites en Amérique du Nord. Dow étudie également les possibilités qui s'offrent dans le Pacifique.

• Dow France, BP 31, 06561 Vallonne Cedex. Tél. : 93.95.62.00. Fax : 93.95.63.57.

LE PROCÉDÉ SMB POUR LA PHARMACIE ET LA CHIMIE FINE

UOP GmbH (à Heidelberg, Allemagne) et l'entreprise anglaise Hickson viennent d'annoncer leur collaboration afin d'optimiser le service dans le domaine du procédé de séparation SMB (simulated moving bed) pour la pharmacie et la chimie fine.

Le procédé Sorbex-SMB est une procédure de séparation chromatographique continue qui permet l'obtention de produits de haute pureté à partir de substances chimiques brutes.

La technologie SMB fonctionne selon le principe suivant : un mélange de substances à forte concentration est pompé en circuit dans une colonne chromatographique dont la sortie est court-circuitée en boucle avec l'entrée. De cette façon, il y a formation, de zones de substances très pures au début et à la fin de ce profil chromatographique, c'est-à-dire sur les côtés de pics. Pour pouvoir prélever ces substances pures, il faut que la colonne annulaire soit découpée en de nombreux segments, chacun d'entre eux relié par une vanne. Le prélèvement s'effectue à chaque fois que la substance passe devant l'une des 16 vannes. Simultanément, un nouveau mélange brut doit être fourni à une position située au centre du profil de pic, ce mélange étant environ cinq fois plus concentré que les fractions pures prélevées.

Le système de séparation peut fonctionner en continu pendant de nombreuses années, à condition qu'il soit correctement réglé et reste équilibré.

La technologie SMB Sorbex développée par UOP est appliquée depuis plus de trente ans dans les industries de production (ex. : le p-xylène), de traitement de pétrole et dans l'industrie sucrière, mais n'est quasiment pas exploitée pour les substances ultrapures de la production pharmaceutique et de la chimie de spécialités.

• UOP GmbH, Im Neuenheimer Feld 517, 69120 Heidelberg, Allemagne. Tél. et fax : +49 (6221) 403830.

HÉLIOSYNTHESE DÉVELOPPE DES MÉDICAMENTS A PARTIR DE MICROALGUES

Héliosynthèse, société spécialisée dans l'identification et le développement de molécules originales extraites de microalgues, vient de réaliser une augmentation de fonds propres pour poursuivre la mise au point de molécules à vocation pharmaceutique.

Créée en 1992 par le CEA, avec le concours de sociétés françaises de capital risque, Héliosynthèse dispose pour ce faire de deux atouts majeurs : une technologie originale de production en continu de microalgues (en photobioréacteur tubulaire clos et autonettoyant), protégée par une dizaine de brevets, et un savoir-faire unique, fruit de 20 années de recherche, en matière de sélection de souches et d'optimisation des procédés de production en fonction des applications recherchées.

La société s'intéresse à trois grandes familles de molécules - les antioxydants, les acides gras polyinsaturés et les caroténoïdes - et à leurs applications potentielles dans les secteurs pharmaceutique (à long terme) mais aussi nutritionnel (à plus court terme).

Dans le domaine des antioxydants, elle dispose d'une avance décisive en étant seule au niveau mondial à maîtriser la production de la superoxyde dismutase (SOD) à partir de souches de microalgues (*Porphyridium Cruentum*). Présente chez tous les organismes, la SOD est une métalloprotéine capable de « détoxifier » les radicaux libres - formes toxiques de l'oxygène, clefs du vieillissement cellulaire, de la mutagenèse et de la carcinogénèse - en les transformant en oxygène et peroxyde d'hydrogène.

Autre axe majeur de développement : les acides gras polyinsaturés, et plus particulièrement le DHA (acide docosahexaénoïque) et l'AA (acide arachidonique). A l'heure actuelle, ces acides gras - utilisés principalement comme suppléments alimentaires - sont extraits d'huiles de poisson, une source certes peu chère et abondante, mais souffrant d'un handicap majeur : sa grande irrégularité. Leur produc-

tion par microalgues permettrait d'en assurer un approvisionnement plus régulier, d'une qualité nettement supérieure, et donc de viser de nouvelles applications pharmaceutiques.

Enfin, dans le domaine des caroténoïdes, Héliosynthèse optimise actuellement son procédé de production d'Astaxanthine, colorant naturel de la chair des saumons et des truites, à partir de souches d'*Haematococcus Pluvialis*.

Ces travaux sont actuellement menés dans deux laboratoires : le premier à Marcy l'Étoile (au sein de Pasteur Mérieux Sérums et Vaccins), le second à Châtenay-Malabry (au sein de l'École Centrale). Dès la fin de l'année 96, Héliosynthèse disposera d'une unité de production autotrophique de 1 000 m² (dont la construction va bientôt débiter) à Tarbes, qui s'ajoutera à l'unité de production hétérotrophique déjà existante à Marcy l'Étoile.

• Héliosynthèse, Centre d'affaires Actimart, 1140, rue Ampère, 13795 Aix-en-Provence Cedex 03.
Tél. : 42.16.47.38. Fax : 42.16.47.39.

SOLVAY INVESTIT DANS LE BICARBONATE DE SOUDE ET LE CARBONATE DE SOUDE EN EUROPE

Pour répondre à la croissance du marché européen du bicarbonate de soude et au succès du développement du procédé Neutrec d'épuration des fumées, Solvay a décidé de construire une nouvelle ligne de production de bicarbonate de soude de 45 000 tonnes/an à Dombasle (France) et de porter la capacité de son unité de Rosignano (Italie) de 80 000 à 100 000 tonnes/an.

Grâce à ces investissements, la capacité totale de Solvay en bicarbonate de soude passera de 250 000 tonnes/an actuellement à 315 000 tonnes/an. La capacité de production de soude du groupe en Europe atteindra 4,20 millions de tonnes/an, contre 4,13 millions de tonnes/an avant l'expansion du bicarbonate.

En prenant ces décisions, Solvay vise à augmenter la compétitivité de ses activités dans le domaine du carbonate de soude en Europe et veut contribuer à la poursuite du développement d'une

gamme de produits à valeur ajoutée comparativement plus élevée.

Neutrec est un procédé sec d'épuration des fumées au bicarbonate de soude. Il s'est avéré être une méthode particulièrement efficace et propre tant pour l'incinération des déchets ménagers que des déchets hospitaliers et industriels. Il est également utilisé dans l'industrie métallurgique et dans la fabrication de la céramique.

Les produits Bicar de Solvay trouvent d'autres applications allant des aliments pour animaux à l'industrie alimentaire humaine et divers produits pharmaceutiques, en passant par les détergents et les produits chimiques.

• Solvay, rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 509 61 16.

TAUX DE RECYCLAGE DU CHLORE

Plus d'un tiers du chlore utilisé en Europe occidentale est recyclé et réutilisé sur les sites de production. C'est ce que révèle le rapport *Flux du chlore en Europe**, première étude européenne consacrée à la principale matière première de l'industrie chimique.

L'analyse de l'équilibre des flux effectuée par Ecotec, institut allemand de recherche indépendant à Munich, indique que l'industrie chimique en Europe occidentale a produit, en 1992, 8,2 millions de tonnes de chlore dont 4,3 millions de tonnes ont été recyclés, principalement sous forme d'acide chlorhydrique (HCl), pour répondre à une demande totale de près de 12,5 millions de tonnes.

Tandis que 34 % sont recyclés en usine, 46 % sont utilisés - comme intermédiaire - dans la fabrication de dérivés chlorés (principalement des polymères, des produits chimiques inorganiques, des solvants, des produits chimiques organiques et intermédiaires). Les 20 % restants retournent en toute sécurité à l'état de sel, la matière première dont le chlore est extrait.

Cette étude a par ailleurs révélé que, en 1992, 3,4 millions de tonnes de produits non chlorés (qui ne contiennent pas de chlore dans le produit fini) ont été fabriqués à l'aide de chlore et dérivés chlorés. Il s'agissait principale-

ment de matières premières utilisées dans la fabrication du polyuréthane, de résines époxy, du polycarbonate, de produits pharmaceutiques, de médicaments et de teintures.

Le chlore, principale matière première et intermédiaire utilisée dans la fabrication de très nombreux produits, est un produit chimique omniprésent et polyvalent. D'après les estimations industrielles, 55 % des produits chimiques traités en Europe sont liés au chlore et à ses dérivés, lesquels contribuent chaque année pour plus de 100 000 millions d'ECU à l'économie.

*Le rapport *Flux du Chlore en Europe* a été commandité par Euro Chlor, représentant de l'industrie du chlore. Cette étude a été réalisée sur 83 usines de chlore, qui, en 1992, ont représenté à elles seules 94 % de la production de l'Europe occidentale.

• Euro Chlor, avenue E. Van Nieuwenhuysse 4, Box 2, B-1160 Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 676 72 11. Fax : +32 (2) 676 72 41.

ELF ATOCHEM PRODUCTEUR MONDIAL DANS LE SECTEUR DES AMINES

Elf Atochem atteint désormais une capacité de 65 000 tonnes dans le secteur des amines. Cette capacité confère à la société une place de choix parmi les producteurs mondiaux d'amines.

La production, réalisée sur trois sites dont deux en France (Feuchy et La Chambre), un aux États-Unis (Riverview), s'articule autour de trois pôles :

- les alkylamines (éthylamines, isopropylamines, butylamines, amines de spécialité),
- les alkylalcanolamines,
- les alkylhydroxylamines.

Au cours de ces trois dernières années, la construction d'unités ou l'augmentation de capacités ont permis à Elf Atochem de conforter sa place de premier producteur mondial sur plusieurs amines (DEHA, diméthyléthylamine, diisopropylamine, diéthylaminoéthanol).

• Elf Atochem, La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La Défense. Tél. : (1) 49.00.80.18. Fax : (1) 49.00.80.50.

LA RECHERCHE CHEZ ROUSSEL UCLAF

L'année 1995 a été marquée par Roussel Uclaf essentiellement par la constitution du nouvel ensemble Hoechst Marion Roussel suite à l'acquisition, par Hoechst, du groupe américain Marion Merrell Dow et, par Roussel Uclaf, des activités pharmaceutiques de Dow Chemical en Amérique latine. L'avenir de Roussel Uclaf est désormais lié à celui de Hoechst Marion Roussel.

Les dépenses consacrées à la Recherche et au Développement devraient s'élever à 1,9 milliard de DM en 1996 pour Hoechst Marion Roussel, avec 92 % pour la santé humaine, 4,5 % pour la santé animale et 3,5 % pour la chimie fine.

En ce qui concerne la volonté de focalisation du groupe, huit domaines ont été sélectionnés et répartis sur les trois sites principaux : Romainville pour la France (anti-infectieux, maladies de l'os), Francfort (Allemagne) et Bridgewater (États-Unis).

Les fonctions développement, enregistrements, marketing international, nouvelles technologies seront localisées dans le nouveau centre de Bridgewater qui est mis en place progressivement.

• Roussel Uclaf, 102, route de Noisy, 93235 Romainville Cedex. Tél. : (1) 49.91.49.91. Fax : (1) 49.91.34.49.

NOUVELLES ACTIVITÉS A MOURENCH POUR ELF ATOCHEM

Elf Atochem confirme son orientation vers les marchés de spécialités (électronique, pharmacie, agrochimie, photographie) en accroissant largement ses productions d'acide méthane sulfonique (AMS) et de chlorure de méthane sulfonyle (CMS).

Ces investissements s'échelonnent de 1996 à 1998, tant aux États-Unis qu'en Europe.

Aux États-Unis, sur son site de Riverview (Michigan), Elf Atochem démarrera une capacité supplémentaire de 2 500 tonnes d'AMS 70 % au second semestre 1996. Cette unité peut également produire du CMS.

En France, sur le site de Mourenx (Pyrénées-Atlantiques), Elf Atochem augmentera de 25 % sa capacité de CMS et démarrera une première capacité de 500 tonnes/an d'AMS 70 % au cours du premier trimestre 1997.

Ultérieurement, Elf Atochem prévoit de réaliser sur ce site une nouvelle ligne de production d'AMS 70 %. Cette unité, actuellement, à l'étude, devrait être démarrée au deuxième semestre 1998.

Après les investissements récemment annoncés sur les dérivés de l'acroléine, sur le site Sobegi de Mourenx, les nouveaux développements confirment la volonté d'Elf Atochem de développer de nouvelles activités dans le bassin de Lacq, notamment dans la chimie du soufre.

• Elf Atochem, 4, cours Michelet, La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La Défense.
Tél. : (1) 49.00.70.29.
Fax : (1) 49.00.80.50.

CONSTRUCTION D'UNE UNITÉ DE DÉRIVÉS DU TOLUÈNE À TESSENDERLO

Le groupe Tessenderlo Chemie décide de construire une unité de dérivés du toluène correspondant à une production de 15 000 tonnes/an.

Tessenderlo produit déjà actuellement 45 000 tonnes/an de dérivés chlorés du toluène. Plusieurs secteurs d'application, dont l'alcool benzylique, connaissent un développement qui justifie l'augmentation de capacité de ces produits. D'autre part, les services de recherche et développement du groupe ont mis au point un procédé permettant la production de benzaldéhyde de haute qualité à partir de ces mêmes produits.

Cet investissement s'inscrit dans la stratégie de développement du groupe dans les spécialités de chimie fine. L'investissement, qui s'élève à 1 milliard de francs belges (environ 166 MF), conforte le site de Tessenderlo (Limbourg belge) qui dispose de l'infrastructure et des matières premières nécessaires. L'unité devrait entrer en production dans un délai d'un an à partir de l'obten-

tion des autorisations nécessaires.

Cet investissement permet au groupe Tessenderlo de consolider la place de leader mondial qu'il occupe déjà dans ces produits.

• EMC, 62, rue Jeanne d'Arc, 75013 Paris. Tél. : (1) 44.06.54.30.

HÜLS CÈDE DES ACTIVITÉS À ARCO CHEMICAL

Hüls, dont le siège est à Marl près de Düsseldorf, cède ses activités oxyde de propylène (OP) et propylèneglycols (PG) à Arco Chemical. Ces produits continueront à être fabriqués par Hüls à Marl, seule leur commercialisation sera reprise par Arco Chemical.

L'oxyde de propylène est le produit de base servant à la fabrication des propylèneglycols. Ils sont utilisés dans l'industrie pour la fabrication de polyesters, de résines époxy et polyester et de mousse polyuréthane. De plus, ils sont employés dans l'industrie pharmaceutique, alimentaire et cosmétique.

• Hüls France, 49-51, quai de-Dion-Bouton, 92815 Puteaux Cedex.
Tél. : (1) 49.06.51.09.
Fax : (1) 47.73.99.44.

PEINTURE EN POUDRE SANS COMPOSANTS TOXIQUES

DSM Resins (Pays-Bas) a présenté un nouveau système de liant, exempt de substances toxiques, pour la production de peintures en poudre.

Dans ce nouveau système Uranox, on ajoute comme durcisseur un oxirane aliphatique à la résine polyester. C'est une substance qui se retrouve dans la nature et qui est dérivée d'huile végétale. Le système Uranox est conforme aux exigences les plus rigoureuses en matière d'environnement et de sécurité. Les propriétés de la peinture sont comparables à celles des systèmes usuels. En outre, Uranox offre pour la première fois, de façon simple et économique, la possibilité de matifier la peinture pour des applications à l'extérieur.

• DSM, PO Box 6500, 6401 JH Heerlen, Pays-Bas.
Tél. : +31 45.5782422.

BASF VA AUGMENTER SA CAPACITÉ DE PRODUCTION DE COPOLYMÈRES STYRÉNIQUES

BASF va fortement augmenter sa capacité de production de copolymères styréniques ABS, SAN, ASA et MABS. Le groupe chimique entend ainsi consolider sa position de leader sur le marché mondial, notamment dans les spécialités ASA et MABS.

Au cours des dix prochaines années, BASF investira près d'un milliard de deutschemarks (3,5 milliards de francs) dans l'extension de ses unités de production actuelles et dans la construction de nouvelles installations de taille mondiale. La recherche et le développement ainsi que le suivi technique du marché seront aussi sensiblement renforcés.

Les copolymères styréniques sont un élément intégré de la chaîne de production de valeur ajoutée de BASF : celle-ci va des matières de base - comme le styrène, l'acrylonitrile, le butadiène et les esters acryliques - à des spécialités matières plastiques réalisées sur mesure en fonction des exigences d'une clientèle largement structurée.

En Europe, à Ludwigshafen, des travaux déjà engagés vont accroître de 25 % la capacité de polymérisation du site et la porter à 190 000 tonnes/an. Une nouvelle augmentation de capacité qui permettra d'atteindre rapidement 250 000 tonnes sans investissements majeurs, est à l'étude. Des développements sont également prévus sur les sites de production en Asie et en Amérique.

• BASF France, 49, avenue Georges Pompidou, 92593 Levallois-Perret Cedex. Tél. : (1) 49.64.50.00.
Fax : (1) 49.64.51.00.

Sécurité

LES INDUSTRIES CHIMIQUES REGROUPENT LEURS EXPERTS EN ENVIRONNEMENT

Huit sociétés opérant en France (Arco Chimie France, Elf Atochem, Exxon Chemical France, Rhône-Poulenc SA, Shell Chimie, Société Française Hoechst, Solvay France, Total) ont créé, avec l'Union des Industries Chimiques (UIC) et le Groupement des Industries Chimiques pour les Études et la Recherche (GICPER), le Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique (CNEBIC).

Cette association - loi de 1901 - a pour objet principal :

- de promouvoir la qualification professionnelle et la formation des experts de l'industrie chimique dans le domaine de l'environnement ;
- de développer des méthodologies et des codes de bonne pratique.

M. Lenci, directeur des relations industrielles de Solvay France, a été coopté par l'assemblée générale comme président et M. Papp, directeur sécurité/environnement d'Elf Atochem, comme vice-président et président du comité scientifique et technique.

• Union des Industries Chimiques, Cedex 99, 92909 Paris-La Défense.
Tél. : (1) 46.53.11.00.
Fax : (1) 46.53.11.05.

ENVIRONNEMENT J'ÉCOUTE

Afinege et Arene (Agence Régionale pour l'Environnement et les Nouvelles Énergies) ont créé un service téléphonique « Environnement j'écoute » pour répondre aux attentes des entreprises confrontées à l'application des obligations réglementaires ainsi qu'aux aspects normatifs, commerciaux et technologiques relatifs à l'environnement.

• Afinege, Le Diamant A, 92909 Paris-La Défense Cedex.
Tél. : (1) 46.53.11.89.
Fax (1) 46.53.11.91.

Appareils

ANALYSE DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES

Développé par Dilor, le Labram est un appareil analytique Raman conçu pour l'analyse de structures moléculaires dans les domaines de la chimie, la pharmacie, l'électronique, la gemmologie, les nouveaux matériaux, la biologie... où il est aussi utilisé comme instrument de caractérisation, en complément de techniques de dépôt chimique en phase vapeur ou de séparation.

Son utilisation présente de nombreux avantages :

- Non destruction et non préparation de l'échantillon.
- Analyse de microquantités.
- Délocalisation de la mesure grâce à des fibres optiques.
- Analyse à l'air libre dans le domaine visible.

• **Jobin Yvon, 16-18, rue du Canal, 91165 Longjumeau Cedex.**
Tél. : (1) 64.54.13.00. Fax : (1) 69.09.93.19.

DÉTECTEUR PORTABLE MINIATURE

Zellweger Analytics (division Sieger) lance un nouveau détecteur de gaz miniature personnel jetable pour utilisation en zone dangereuse. Il est spécialement conçu pour la détection des gaz CO, H₂S, O₂. La garantie est de 2 ans. Principales caractéristiques : jetable, pas de calibration, ni de remplacement de batterie.

• **Zellweger Analytics, 33, rue du Ballon, 93166 Noisy le Grand.**
Tél. : (1) 48.15.80.80. Fax : (1) 48.15.80.00.

SYSTÈME DE VAPORISATION ÉLECTROTHERMIQUE DE PAILLASSE POUR L'ICP-MS

Hewlett-Packard propose le système de vaporisation électrothermique de paillasse spécifiquement conçu pour le spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) HP 4500. Il est destiné à l'analyse multiélémentaire ultrasensible de microéchantillons, étend les performances analytiques du HP 4500, et permet de résoudre des interférences spectrométriques telle que ArCl sur l'arsenic dans HCl. Les limites de détection sont de l'ordre de la ppt pour les métaux de transition en mode multiélémentaire.



Le système de vaporisation électrothermique offre plusieurs caractéristiques matérielles et logicielles optimisant le système lors de l'utilisation de la technique ICP-MS en routine, ainsi qu'une enceinte hors poussière spécifiquement conçue pour les applications de vaporisation électrothermique.

Une enceinte blanche est proposée en option pour protéger le système de vaporisation électrothermique et le passeur automatique de toute contamination atmosphérique.

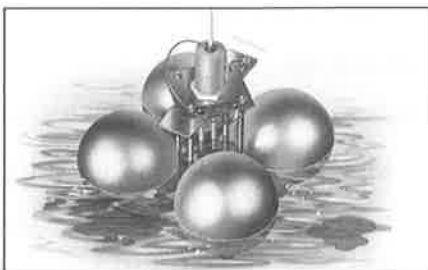
• **J.-L. Guinamant, Hewlett Packard, Technopole de la Robole, ZI Les Miles, rue Pierre Duhem, 13856 Aix-en-Provence Cedex 3.**
Tél. : 42.37.28.00. Fax : 42.37.28.50.

ÉLECTRODE FLOTTANTE D'ALARME

Ces électrodes sont prévues pour détecter la présence d'un liquide léger et non conducteur sur un liquide de densité supérieure et conducteur, par exemple de l'huile sur de l'eau (un niveau minimal de liquide conducteur est nécessaire).

Jola présente un modèle de base et 6 nouveaux modèles dont trois conformes à l'utilisation en atmosphère explosive (zone 1 ou 2).

• **Jola, 14, rue du Progrès, 93230 Romainville.**
Tél. : (1) 48.70.01.30. Fax : (1) 48.70.84.44.



Produits

PAPIER RECYCLÉ POUR PAILLAGE

Terrasana est un paillage mis au point par Dow pour les agriculteurs, composé de papier recyclé sélectionné (pas de présence de métaux lourds), de fibres naturelles (le kéna) et d'agents organiques qui permettent de programmer la dégradation du produit selon le type de culture. Terrasana offre, ainsi, 3 programmes de dégradation (10 semaines, 6 mois ou 1 an).

Ce produit totalement biodégradable a reçu le 2e prix Écoproduit 1995-1996.

• **Dow France, BP 110, 21, rue Saint-Denis, 92106 Boulogne Cedex.**
Tél. : (1) 49.09.78.78. Fax : (1) 49.09.06.19.

NOUVEAU VERRE POUR LES ÉCRANS A PLASMA

Saint-Gobain et Corning Inc. annoncent le développement d'un nouveau verre de spécialité pour écrans à plasma. Plus stable thermiquement que les verres utilisés jusqu'à présent pour ces applications, ce nouveau verre est adapté à la production d'écrans en couleur, de haute définition et de grandes dimensions. Il pourra s'utiliser comme substrat pour les futurs écrans plats de la télévision murale, de plus d'un mètre de diagonale et de moins de 10 centimètres d'épaisseur.

• **Compagnie de Saint-Gobain, Cedex 27, 92096 Paris La Défense.** Tél. : (1) 47.62.30.00.

LES TENSIOACTIFS NOROPLAST A FAIBLE TENEUR EN AMINE LIBRE

La Ceca, filiale d'Elf Atochem, élargit sa gamme de tensioactifs de type amines éthyloxyées en lançant sur le marché un nouveau produit le Noroplast 2002.

Ce produit, dont la teneur en amine libre est inférieure à 2 %, permet d'anticiper les contraintes législatives européennes relatives à la réduction du taux de ce constituant.

Les tensioactifs de type Noroplast sont utilisés comme additif dans la fabrication de polymères tels que les polypropylène, polyéthylène, ABS, polystyrène.

• **Elf Atochem, 4, cours Michelet La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La-Défense.**
Tél. : (1) 49.00.70.29. Fax : (1) 49.00.80.50.

Adhésion

Demande d'adhésion à la SFC

Formulaire à renvoyer à
 Société française de Chimie
 250, rue St Jacques, 75005 Paris,
 Tél. (33-1) 40.46.71.60,
 Fax. (33-1) 40.46.71.61.

Nom _____ Prénom _____
 Adresse _____
 Code postal _____ Ville _____

Merci de me faire parvenir un bulletin d'adhésion à la Société Française de Chimie.

À _____ le _____
 Signature _____

Bulletin d'abonnement

L'Actualité Chimique

Tarifs 1996 7 numéros par an
 L'Actualité Chimique

	France	Export	
Particuliers	1050 FF	1260 FF	
Étudiants*	420 FF	630 FF	* Joindre une photocopie de la carte étudiant
Membres de la SFC**	Tarif préférentiel		** Contacter directement la SFC

Nom _____ Prénom _____
 Adresse _____
 Code postal _____ Ville _____ Pays _____

- Je désire m'abonner pour 1996
- Je désire recevoir une facture pro-forma
- Paiement joint
- Veuillez débiter la somme sur ma carte de crédit (Visa, Eurocard, Mastercard)

N° | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Date d'expiration _____ Signature _____

À retourner
 à votre librairie spécialisée
 ou à Dunod Gauthier-Villars,
 SPES - Service des Périodiques
 5 rue Laromiguière
 75005 Paris .
 France

Activités de la Société Française de Chimie

MARC JULIA, RÉÉLU PRÉSIDENT DE LA SFC

Le professeur Marc Julia, membre de l'Institut, a été renouvelé dans son mandat de Président de la Société Française de Chimie par l'assemblée générale des sociétaires.

Les résultats de cette élection, qui a porté sur 1256 votes reçus, ont accordé 1230 suffrages à Marc Julia.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DE LA SFC

Paris (Maison de la Chimie), 19 juin 1996

COMPTE RENDU DE L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE

Le Président Julia, ouvre la séance à 10 h 40 :
– Le nombre des membres présents est de 25,
– Le nombre des pouvoirs donnés au Président s'élève à 843,
– à d'autres membres présents : 39,
– et à d'autres membres absents : 27, considérés comme nuls.

Le Président procède à la lecture du rapport moral de l'exercice 1995 et des perspectives 1996, s'il est reconduit dans ses fonctions (dépouillement du vote en cours).

Puis le Président passe la parole au trésorier, M. Louis Cahuzac, pour la lecture de son rapport annuel.

M. Cahuzac demande l'autorisation (qui lui est accordée) de ne pas procéder à la lecture *in extenso* de son rapport, qui a été adressé aux membres de la SFC et confirmé par le rapport de notre commissaire aux comptes. Il se livre alors aux commentaires suivants :

L'année 1995 s'achève sur un résultat légèrement positif, environ 29 kF, ce qui n'avait plus été le cas depuis longtemps. Le facteur essentiel de ce redressement est la réduction de la masse salariale à la suite des licenciements effectués en 1993 et 1994, dont c'était l'objectif.

Ont également participé à cette évolution favorable :

– une légère réduction des coûts de fabrication de *L'Actualité Chimique* par rapport à l'an dernier, due à l'amélioration de la qualification de notre personnel,

– la participation de l'ensemble des entités périphériques - à hauteur de 173 kF - à l'amélioration de notre trésorerie, en réduisant leurs dépenses et répondant pour la plupart au transfert de fonds vers le siège, décidé par notre conseil d'administration, à la demande de notre Président. Il rappelle que l'objet essentiel de cette disposition était d'effacer le report à nouveau négatif, issu des pertes antérieures inscrites à notre bilan, qui alourdissait notre trésorerie de façon récurrente.

Quant au budget 1996, approuvé par notre conseil d'administration, au mois de janvier il s'établit avec un résultat positif avoisinant 200 kF. Cette nouvelle amélioration a pour raison essentielle :

– une nouvelle minoration de la masse salariale faisant suite à deux licenciements début 1996,
– une réduction volontaire du coût de fabrication de *L'Actualité Chimique*, dont Dunod nous a fait bénéficier en totalité.

Puis, il répond à diverses questions posées par les membres présents dans la salle : avant de soumettre au vote les 3 résolutions suivantes :

Résolution n°1

Ayant pris connaissance du compte d'exploitation de l'exercice 1995 et du bilan de fin d'exercice, arrêtés par le conseil d'administration, du rapport du trésorier et de celui du commissaire aux comptes, l'Assemblée générale approuve les dits comptes se clôturant par

un profit de F 28 936,10.

Elle donne quitus de leur mandat aux membres du Conseil d'administration.

Elle est adoptée à l'unanimité.

Résolution n°2

L'Assemblée générale approuve l'affectation du résultat constaté à l'issue de l'arrêté des comptes de l'exercice en 1995, soit un profit de F 28 936,10, majoré de :

– La reprise à hauteur de F 222 005,32 sur la provision pour frais des entités périphériques, portant celle-ci à F 1 059 926,23 constatant ainsi l'évolution du solde créditeur de l'ensemble des comptes financiers des entités périphériques à la clôture de l'exercice.

– La reprise du solde du compte « réserve » pour projet associatif 1993/1995, soit F 97 808,73, à titre de participation aux actions promotionnelles de l'association, portant celui-ci à F 348 750,15, soit :

– Imputation de F 23 658,83 au compte « dotation », résultant des 10 % statutaires des produits financiers, soit F 63 658,83, minorés du montant des Grands prix de la SFC, soit F 40 000,00 portant le montant de ce dernier inscrit au bilan à F 12 058 079,59.

– Inscription de l'excédent à affecter, soit F 325 091,32, au compte de « report à nouveau », portant sa valeur au bilan à F 72 232,05.

Elle est adoptée à l'unanimité.

Résolution n°3

Ayant pris connaissance du compte d'exploitation prévisionnel pour l'exercice 1996, l'Assemblée générale approuve ce budget conduisant à un résultat positif de 196 kF.

Elle est adoptée à l'unanimité.

*

**

Le dépouillement du scrutin pour l'élection du Président de la SFC étant terminé, le résultat du vote est proclamé par notre secrétaire général, M. Jean-Claude Brunie.

– Nombre d'électeurs inscrits : 3765.

NOUVEAUX NUMÉROS DE LA SFC

Tél. : (1) 40.46.71.60

Fax : (1) 40.43.71.61.

- Votes reçus : 1256, dont 1232 par correspondance et 24 votes sur place.
- Votes blancs ou nuls : 15.
- Votes exprimés : 1241.

Monsieur Marc Julia a obtenu 1230 voix et est donc élu président de la SFC pour un nouveau mandat de 2 ans.

11 autres personnes ont obtenu 1 voix : Mmes I. Nenner, L. Rawas, M. Verdenelli et MM. P. Batail, B. Brunie, J.-B. Donnet, E. Brown, A. Gleizes, R. Rosset, A. Sevin, P. Potier.

Le Président reprend la parole pour remercier l'assistance de la confiance qui lui est renouvelée, qui lui permettra de poursuivre les actions déjà entreprises.

La séance est déclarée close à 11 h 45.

RAPPORT MORAL

Comme chaque année à pareille époque, je dois vous dire comment va votre, notre Société. L'année 94 avait été marquée par le grand rassemblement de SFC 94 à Lyon.

Pendant l'année 95, les effectifs se sont un peu tassés, ce qui n'est pas extraordinaire. Par contre, je voudrais dire dès maintenant que le début de 96 n'est pas très encourageant ; en effet, l'effectif a connu une décroissance nette surtout dans les clubs de jeunes. Il est vrai que l'on a modifié la procédure de rappel en nous adressant cette année beaucoup plus nominativement, mais plus tard, aux personnels des formations de recherche. Nous serons fixés seulement dans quelque temps sur l'efficacité de cette nouvelle approche. Je vous ai demandé à tous de persuader un ou une collègue de se joindre à nous pour donner plus de force à notre action. J'espère que vous trouverez des mots convaincants.

Finances

Vous avez pu constater que les finances de la Société se sont améliorées puisque l'exercice 95 se solde par un très léger excédent. Nous poursuivons nos efforts de compression des coûts mais certains effets ne se feront sentir que dans quelque temps et certaines dépenses augmentent alors que certaines rentrées diminuent. Dans le même temps, certains travaux, en particulier la remise en état de la couverture de notre immeuble, ne pourront bientôt plus être différés et, d'autre part, les activités nouvelles, qui visent à rendre plus de services à nos membres, se développent et coûtent de plus en plus cher. Cependant, c'est notre raison d'être que de rendre service et nous poursuivons les actions entreprises, voir ci-dessous.

L'équipe bénévole du siège a également été

renforcée par l'arrivée du Dr G. Lartigau qui fait la liaison avec les clubs de jeunes et contribue à l'animation de la région Ile-de-France, ainsi que J.-B. Leonetti qui s'occupera des congrès et réunions. Je les remercie de nous faire bénéficier de leur talent et je voudrais remercier aussi l'équipe au siège : MM. J.-Cl. Brunie, L. Cahuzac, G. Montel et C. Mordini, ainsi que le personnel administratif, pour leur dévouement.

D'autre part, le report à nouveau négatif figurant à notre bilan qui alourdissait notre trésorerie a pu être effacé. Je remercie encore ici les divisions et sections régionales qui ont, dans leur très grande majorité, manifesté une grande solidarité avec le reste de la Société.

Enfin, toujours au chapitre finances, les regroupements des comptes des « unités périphériques » et du siège dans le même établissement nous permettra de bénéficier de ressources supplémentaires et aussi d'offrir, en particulier à nos jeunes membres, des conditions très avantageuses pour certains services bancaires tels que carte bleue, etc. et, pour les seniors, le traitement privilégié de demandes de prêts pour l'immobilier.

Serveur Internet

Le branchement du siège sur le réseau Internet est maintenant en service. Ceci permet, d'une part, de faciliter considérablement la correspondance - c'est-à-dire entre unités et siège - mais aussi la transmission bien plus rapide des informations qui continuent à transiter par *SFC Info*.

D'autre part, un serveur est mis à la disposition des membres pour leur apporter sur demande des informations détaillées : voir *SFC Info* (1996 n°1, p. III).

Sont déjà enregistrés :

- Un document précieux où l'UIC a rassemblé les domaines de chimie où les connaissances fondamentales sont tout simplement insuffisantes pour la bonne marche des recherches industrielles et où, par conséquent, les laboratoires « académiques » qui le souhaitent pourraient utilement s'engager. C'est déjà une partie de réponse à une question souvent posée. La première partie du document (abondant) doit paraître dans *L'Actualité Chimique*. Nous avons été très heureux de pouvoir ainsi contribuer à une meilleure diffusion du document de l'UIC.

- Les archives des Olympiades de chimie ainsi que des dossiers d'assistance aux enseignants de premiers cycles passeront aussi par ce canal grâce à l'aide du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et

de la Recherche.

- La liste et les programmes des formations permanentes offertes par les divers organismes organisateurs.

Emploi

Une bourse de l'emploi où seront reçues aussi bien les demandes que les offres d'emplois. En même temps, une aide plus personnalisée à l'emploi a été mise en route grâce à l'arrivée de Bernard Brunie.

La coopération avec l'Association Bernard Grégory se développe d'une façon qui devrait être très bénéfique.

La Société de Chimie Industrielle se servira également de notre serveur.

Europe

- J'évoquais très brièvement l'an dernier les mouvements européens. Ils se sont fortement développés. D'une part, la FECS, qui concerne depuis 25 ans de nombreuses sociétés savantes de l'Europe (jusqu'à l'Oural et même au-delà), et le ECCC, de création plus récente et qui concerne la Communauté (maintenant l'Union) européenne, ont engagé des conversations approfondies qui devraient aboutir au milieu de 96. Une fusion des deux organismes apporterait, pour beaucoup de buts, l'unité de voix (et une plus grande force), et les spécificités de l'Union européenne seraient respectées.

- D'autre part, un groupe de jeunes collègues autour du professeur I. Marko (de Louvain-la-Neuve) a mis en route une « European Chemical Society ». La désirabilité d'une association européenne ne fait de doute pour personne et on peut espérer que les débuts un peu foisonnants conduiront à terme à une structure où les efforts des uns et des autres se conjugueront harmonieusement. Les sociétés sœurs sont activement concernées, et on peut dire qu'elles cherchent à se rapprocher les unes des autres. Le but à terme étant que l'on soit membre de plusieurs (voire toutes) sociétés concernées d'un coup. On devrait très bientôt voir s'ouvrir un espace européen chimie avec participation aux réunions scientifiques organisées par les sociétés chimiques locales.

- Magazine européen. La mise en route d'un magazine qui s'adressera à tous les professionnels chimistes européens prend forme lentement. A ce stade, un supplément d'une dizaine de pages contenant des informations d'intérêt européen et général sera diffusé avec les magazines des sociétés savantes à leurs membres. Il est clair que l'influence dans ce magazine sera en rapport avec la diffusion dans chaque pays.

PUBLICATIONS

– *L'Actualité Chimique, SFC Info*

Les coûts de production ont pu être un peu réduits et les études effectuées font espérer la poursuite de ce mouvement. De plus, la fréquence de parution pourra être élevée l'année prochaine à 11 numéros (dont un double) par an ; ceci devrait raccourcir les délais de publication. Une augmentation du lectorat permettrait de réduire sérieusement le prix d'abonnement.

– *Bulletin de la Société Chimique de France*

La cadence est montée à 11 numéros (dont un double) en 1995. De plus, l'amélioration nette de la qualité depuis quelques années s'est maintenant traduite par une notable amélioration de l'indice d'impact qui est maintenant comparable à celui de revue de niveau international. Le mouvement devrait continuer. Je dois exprimer la reconnaissance de la Société à François Mathey et à son équipe qui ont obtenu ce résultat. Il a transmis le flambeau à Jean-Yves Lallemand qui porte maintenant nos espoirs.

Le prix du Bulletin a été attribué à Henri Kagan, Sana el Baba, Karina Sartor, Jean-Claude Poulin.

A partir de 1996, deux prix seront attribués : un pour les seniors et un pour les juniors.

– *Le Journal de Chimie Physique* (12 numéros dont deux doubles) suit une trajectoire analogue décalée dans le temps.

Le Comité National de la Recherche et le CNU ont pris conscience de l'amélioration et leurs attitudes devraient contribuer très positivement au développement futur.

Les projets de coopération avec le CNRS qui publie le *New Journal of Chemistry* n'ont malheureusement pas avancé.

– *Analisis*

Après de sérieuses difficultés, des modifications sérieuses sont intervenues : Claude Mordini, le président de la division Chimie analytique a bien voulu prendre la responsabilité de cette publication dont notre collègue Patrick Arpino est le nouveau rédacteur en chef.

– *Journal of Chemical Research*

Ce périodique a été fondé et est géré conjointement par la RSC, la GDCh et la SFC. Malgré son caractère résolument international, il a été handicapé par son mode d'édition inhabituel : synopsis et version complète. Il correspond cependant à un besoin réel.

– *Chemistry, an European Journal (CEJ)*

Les pourparlers visant à associer d'autres sociétés savantes à cette revue vont probablement s'accélérer car une grave question a,

entretemps, été résolue. La maison d'édition VCH est maintenant contrôlée par la société américaine Wiley. Une structure européenne doit être mise en place pour CEJ.

SFC 97

Notre prochaine réunion nationale doit avoir lieu l'an prochain du 8 au 12 septembre 1997, à Bordeaux, grâce au dévouement et à l'efficacité de nos collègues bordelais renforcés au siège par J.-B. Léonetti.

Prix

– Le prix Grignard-Wittig a été décerné en 1995 au professeur K.H. Dötz, de Marburg (maintenant à Bonn), et le prix Wittig-Grignard en 1996 au professeur B. Roques de Paris-René Descartes.

– Prix franco-italien

Ce prix a été décerné en 1995 au professeur G. Longoni de Bologne.

Animation scientifique

Les divisions et sections régionales ont montré une activité scientifique soutenue et de très haut niveau au cours de l'année écoulée. J'ai pu aller participer à un certain nombre d'entre elles. J'ai été frappé par la qualité des conférences et par le dévouement des collègues qui consacrent une partie de leur temps à la cause commune. Je voudrais leur dire à tous notre reconnaissance.

En 1995, le nombre de manifestations organisées par nos divisions et sections a été en très forte augmentation par rapport à l'année 1994.

DIVISION Chimie organique

JOURNÉE DE LA DIVISION

Paris, 10 décembre 1996

Cette journée se déroulera à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris). Au programme :

9 h 30, B. Cazes (université de Lyon) : *Réaction de Pausow Khand en série allénique.*

10 h 15, H. Kagan (université Paris-Sud) : *L'oxydation asymétrique des sulfures en sulfoxydes : de la réaction stoechiométrique à la voie catalytique.*

11 h 30, T.Y. Luh (National Taiwan University) : *Synthetic applications of the dithioacetal functionality.*

14 h 30, remise du prix Dina Surdin.

15 h, J. Moreau (École Nationale Supérieure

de Chimie de Montpellier) : *Hybrides organominéraux : chimie moléculaire pour le design du solide.*

16 h 15, Conférence SFC-Rhône Poulenc-Rorer : A.I. Meyers (Colorado State University) : *Routes to enantioselective heterocycles and carbocycles via chiral lactam templates.*

• Renseignements : Christine Greck, ENSCP, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.67.42. Fax : (1) 44.07.10.62.

DIVISION Chimie de coordination

JOURNÉE DE LA DIVISION

Paris, 12-13 décembre 1996

Les prochaines Journées de la division auront lieu à l'École Nationale Supérieure de Chimie (11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris).

Le programme scientifique détaillé sera établi ultérieurement mais, dès à présent, les personnes intéressées peuvent adresser leur projet de communications ou de posters. Par ailleurs, il conviendrait de faire connaître à la division les professeurs étrangers séjournant en France au cours du mois de décembre 1996 qui pourraient éventuellement présenter une conférence lors de ces journées.

• Renseignements : R. Guillard, Université de Bourgogne, Laboratoire d'ingénierie moléculaire pour la séparation et les applications des gaz, LIMSAG (UMR 5633), Faculté des sciences Gabriel, 6, bd Gabriel, 21100 Dijon. Tél. : 80.39.61.11. Fax : 80.39.61.17. E.mail : rguillard@satie.u-bourgogne.fr

DIVISION Matériaux polymères et élastomères

INAUGURATION DE L'INSTITUT DE CHIMIE DES SURFACES ET INTERFACES

Le 20 juin, l'Institut a été inauguré par M. Bayrou, ministre de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, en présence de M. Rigny, directeur du département des Sciences chimiques du CNRS. Les activités principales de l'institut de Mulhouse

sont l'étude des surfaces, interfaces et multimatériaux, essentiellement à base de polymères.

POLYCONDENSATION '96

Paris, 23-26 septembre 1996

Ce colloque international est organisé en l'honneur du professeur Ernest Maréchal.

- Renseignements : A. Fradet, Laboratoire de synthèse macromoléculaire, case 184, Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : (1) 44.27.38.04. Fax : (1) 44.27.70.54.
E.mail : sym@ccr.jussieu.fr

JEPO XXIV

Albé, 6-11 octobre 1996

Les Journées d'Études des polymères, destinées plus spécialement aux jeunes « polyméristes » se tiendront à 60 km de Strasbourg.

- Renseignements : ICS-JEPO XXIV, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.
Tél. : 88.41.40.00. Fax : 88.41.40.99.
E.mail : catala@janus.u-strasbg.fr ou sarazin@janus.u-strasbg.fr

COLLOQUE NATIONAL 1996 DU GFP

Mulhouse, 19-21 novembre 1996

Polymères : surfaces, interfaces et multimatériaux sont les principaux thèmes du colloque du GFP-division Matériaux polymères et élastomères de la SFC.

- Renseignements : P. Dumas, Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, 15, rue Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse Cedex.
Tél. : 03.89.60.87.97. Fax : 03.89.60.87.99.
E.mail : P.Dumas@univ-mulhouse.fr

COMMISSION INTERDIVISIONS ENSEIGNEMENT

COOPTATION DES MEMBRES DE LA COMMISSION

La création de la commission par le conseil d'administration de la SFC conduit à procéder à l'élection de son président et à la cooptation de personnalités particulièrement compétentes dans le domaine de l'enseignement de la chimie.

Lors de la dernière réunion de la commission, le 12 juin 1996, des personnalités ont été cooptées. Elles représentent chacune une activité particulière de l'enseignement, ou un partenaire bien identifié :

- Didactique de la chimie : Josette Carretto.

- Jirec : Roland Lissillour.
- Olympiades Nationales de la Chimie : Michel Boyer.
- Industrie : Jean Tracez.
- Formation des maîtres : Nicole Leray, Hélène Mestdagh, Jean-Louis Vignes.
- Écoles de chimie : personnalité à désigner par la Fédération Gay-Lussac.
- Enseignement secondaire : personnalité à désigner par l'Union des Physiciens.
- Rédaction d'ouvrages pour l'enseignement : Marc Laffitte.

Par ailleurs, les représentants des divisions ont souhaité disposer d'un suppléant. La désignation de ce dernier sera sollicitée auprès des présidents de division.

Les personnalités cooptées devant participer à l'élection du président, cette élection aura lieu lors de la prochaine réunion, le 17 octobre 1996.

Prix de la commission interdivisions

La commission a souhaité récompenser les auteurs d'ouvrages, destinés au premier cycle des universités, apportant une innovation dans la présentation de la chimie conforme aux critères qu'elle a définis.

- Le choix s'est concentré sur deux ouvrages :
 - *Atomistique et liaison chimique : cours et exercices corrigés* (Ediscience), par Yves Jean et François Volatron ;
 - *Thermodynamique chimique*, par Françoise Brenon-Audat, Catherine Busquet, Claude Mesnil.

Le vote, à bulletins secrets, a conduit à la désignation de Yves Jean et François Volatron comme lauréats du prix

SECTIONS Auvergne Bourgogne - Franche-Comté Rhône - Alpes

JOURNÉES CENTRE-EST DE LA SFC

Lyon, 19-20 septembre 1996

Les deux Journées Centre-Est de la SFC, organisées par les sections régionales Rhône-Alpes, Bourgogne-Franche Comté et Auvergne, auront lieu sur le site de la Doua à Villeurbanne (université Claude Bernard-Lyon I et CPE).

L'accueil des participants sera organisé dès le mercredi 18 septembre après-midi dans le bâtiment 301 (chimie enseignement, 2e cycle).

Deux cents communications, conférences ou interventions sont prévues, couvrant les domaines de toutes les divisions de la SFC. Plusieurs centaines de chercheurs, et particulièrement des jeunes, pourront ainsi présenter leurs travaux et en débattre. Un prix sera attribué à la meilleure communication dans chaque division et remis au cours de la séance de clôture par le président de la Société Française de Chimie, le professeur Marc Julia.

- Renseignements : A. Tranquard, Université Lyon I, Laboratoire physico-chimie minérale III, 69622 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 72.44.82.31. Fax : 72.43.13.96.

SECTION Languedoc - Roussillon

JOURNÉES GRAND SUD-OUEST

Perpignan, 29 novembre 1996

Cette journée se tiendra à l'université de Perpignan. Au programme, une présentation de communications et de posters et une conférence présentée par le Pr André Tartar (Institut Pasteur, Lille) sur la chimie combinatoire.

- Renseignements : Jean Bastide, Centre de Phytopharmacie, URA 461, 52, avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan Cedex.
Tél. : 68.66.22.59. Fax : 68.66.22.23.

SECTION Nord - Pas-de-Calais Picardie

JOURNÉE JEUNES CHERCHEURS

Villeneuve d'Ascq, 19 septembre 1996

Cette première Journée est organisée par la section régionale et le club des jeunes sociétaires. Elle aura lieu à la MACC (Maison des activités culturelles et des colloques) de l'USTL.

- Renseignements : J.-C. Fischer, Laboratoire de chimie analytique et marine, bât C8, 59650 Villeneuve d'Ascq.
Tél. : 20.43.49.28. Fax : 20.43.48.22.

SECTION Bourgogne - Franche-Comté

LES 5^e JOURNÉES DE L'ÉCOLE DOCTORALE LOUIS PASTEUR

La section régionale a organisé ces Journées, les 9 et 10 mai derniers, sur le campus de la Bouloie à Besançon.

Cinq conférences étaient au programme de la première journée, elles ont été présentées par : Jean Rouxel, membre de l'Académie des sciences (IUF et Institut des matériaux de Nantes), Joseph Zyss (Cnet, Bagneux), Gérard Jaouen (École Nationale Supérieure de Chimie, Paris), Michel Schott (université Paris VII, Groupe de physique du solide, URA CNRS 17) et Jean-Pierre Taran (Laerte, Onera, Palaiseau).

Enfin, un jury réunissant les conférenciers ainsi que des industriels a attribué deux prix de thèse, dotés par EDF (10 000 F) et la société L'Air Liquide (10 000 F), à Christophe Valot et Florence Zaegel, tous deux ATER à l'université de Bourgogne.

Le 10 mai était consacré aux communications des étudiants en thèse, de l'École doctorale « Louis Pasteur ». 22 communications orales et 38 communications par affiches ont été présentées prenant en compte aussi bien des aspects fondamentaux qu'appliqués et témoignant de la grande vitalité des équipes de recherche bourguignonnes et franc-comtoises. Les deux meilleures affiches ont été primées cette année grâce au soutien de Novelect Franche-Comté.

Anne Grosjean de Besançon (1er prix) et Sébastien Chevalier de Dijon (2e) ont été récompensés pour la qualité des résultats et de leur présentation.

Le nouveau bureau de la section régionale SFC Bourgogne-Franche-Comté se réjouit du succès scientifique et de l'excellente participation à ces deux journées qui auront été remarquablement organisées par un groupe de jeunes enseignants et doctorants de Besançon.

SECTION Normandie (Haute)

JOURNÉE DU 24 MAI 1996 A ROUEN

Cette Journée de conférences de la section a été tenue à l'occasion de la construction du nouveau bâtiment Ircof (Institut de Recherches

en Chimie Organique Fine) qui marque une étape dans le développement de la chimie dans cette région.

Les conférenciers éminents étaient les collègues Léon Ghosez (« New stereoselective annulation reactions »), de Louvain-La-Neuve, qui a présenté de nouvelles réactions d'annulation stéréosélective, utilisant en particulier l'équivalent d'un dipole-1,3 ; Stuart Warren de Cambridge (Grande-Bretagne) a présenté les réactions extraordinairement variées d'hydroxythioéthers et discuté les « Stereoelectronic factors in synthesis with sulfur migration ». Jean Normant (UPMC Paris) a présenté les résultats des études de « carbométallation en série linéaire et cyclique ». Le professeur Eckerhard Winterfeldt de Hanovre (Allemagne), qui est en même temps président de la Gesellschaft Deutscher Chemiker, a parlé de « Marine natural products - synthetic exercises and biological bilan », en particulier sur les didemnonones et la céphalostatine. La Journée s'est terminée par un exposé de Gilbert Stork (Columbia, États-Unis) sur la « Stereospecific total synthesis of 12 a-deoxy-tetracycline », qui a conclu cette journée d'un niveau scientifique extrêmement élevé.

L'hospitalité et le haut niveau des exposés laisseront de cette journée une impression très forte dans l'esprit des participants. Que le bureau de la section régionale soit grandement félicité et remercié.

M. Julia

SECTION Alsace - Mulhouse

PRIX DE LA MEILLEURE COMMUNICATION

La section a organisé, le jeudi 28 mars, sa séance annuelle de la meilleure communication réservée aux jeunes chercheurs chimistes du campus mulhousien.

Trois prix récompensent les lauréats : un 1er prix de 3 000 F, un second de 2 000 F et un troisième de 1 000 F.

Le premier prix a été décerné à Mme Croutxe-Barghorn du Laboratoire de photochimie générale de l'ENSCMu (URA 431) ; le second à M. Lambert du Laboratoire de chimie macromoléculaire, ENSCMu et ICSI, CNRS UPR 9069 et, le troisième ex-aequo, à M. Cheret (ICSI, CNRS UPR 9069) et à Mille Dieval (Laboratoire de physique et mécanique textile de l'Ensimt).

GROUPE Electrochimie

JOURNÉE D'ÉTUDE SUR LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM

Paris, 5 décembre 1996

La Journée, organisée par la section technique de conversion non classique d'énergie de la Société Française des Thermiciens et par le groupe Electrochimie de la SFC, se tiendra au Cnam. Tarif préférentiel pour les membres de la SFT et de la SFC.

- Renseignements : André Marquet, EDF/DER/ERMEL, 1, av. du Général de Gaulle, 92141 Clamart Cedex. Fax : (1) 47.65.42.74.

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

Sommaire du numéro juin-juillet 1996

Éditorial

La Société Française de Chimie : une société en mouvement, par G. Montel

Recherche

Les métalloènes, un triomphe de la chimie moderne et peut-être une révolution pour l'industrie, par R. Spitz, T. Saudemont

Arbres moléculaires (dendrimères) phosphorés : une future forêt d'applications, par J.-P. Majoral, A.-M. Caminade

L'activité scientifique et la langue française, par P. Deslongchamps

Une rencontre de chimistes au plus haut niveau, par G. Ourisson, G. Solladié

Industrie

Recherche et stratégie d'entreprise dans l'industrie chimique : 11e Carrefour des entreprises de l'industrie chimique, Paris, 15 février 1996, Compte rendu établi par G. Montel

Réflexions à propos du 4e Forum mondial de l'industrie chimique, Paris, 25-26 avril 1996, par G. Mattioda

Enseignement

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 5 : Additifs alimentaires

Autoformation à l'analyse organique par spectrométrie d'absorption infrarouge, par D. Cabrol-Bass, J.-P. Rabine, D. Ricard, M. Rouillard, C. Genty, B. Arnaud, A. Prigent

Fiche catalyse n° 38

Oxydation du butane en anhydride maléique

Hygiène - Sécurité

La toxicochimie inorganique, par P. Baudot, M. Boisset, H. Pézerat, A. Picot

Chronique chimiophile : La chimie par référendum et la mort des forêts, par G. O.

Nouvelles d'ailleurs

CNRS

J.-CL. BERNIER DIRECTEUR DU DÉPARTEMENT DES SCIENCES CHIMIQUES

Jean-Claude Bernier, professeur des universités, a été nommé directeur du département des sciences chimiques du CNRS, sur proposition du directeur général du CNRS, par arrêté du ministre de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche et du secrétaire d'État à la Recherche, en date du 27 juin 1996. Il succède à ce poste à Paul Rigny.

Le département des sciences chimiques est l'un des 7 départements scientifiques du CNRS. Il comprend 2082 chercheurs et 1542 ingénieurs, techniciens et administratifs répartis dans 281 unités de recherche. Son budget est de 178 MF représentant 15,3 % du budget total du CNRS.

LETRE DES SCIENCES CHIMIQUES

Sommaire du n° 57, mai-juin-juillet 1996

- Éditorial de Paul Rigny : Le financement des laboratoires de chimie.
- La tectonique moléculaire, par E. Graf, A. de Cian, et al.
- Enfin une échelle d'acidité de Brønsted pour les solides ?, par C. Dorémieux-Morin, J. Fraissard.
- Complexes cuivre (II)-nitroxydes à transition de spin, par P. Rey, D. Luneau.
- Élaboration de matériaux carbonés à propriétés adsorbantes spécifiques, par G. Furdin, D. Begin.
- Une famille d'oxoborates de terres rares et d'alcalino-terreux, nouveaux matériaux pour l'optique, par G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien.
- La catalyse hétérogène de polymérisation par ouverture de cycles oxygénés, par T. Hamaide, R. Spitz.
- La formation d'une couche de passivation sur une anode de lithium, par I. Nainville, J.-P. Badiali, A. Lemarchand.

INSTITUT DE FRANCE

SCIENCE EN FÊTE

11 octobre 1996

« A quoi servent les sciences ? », tel est cette année l'esprit général de la manifestation organisée à l'Académie des sciences, le vendredi 11 octobre 1996, pour la cinquième édition de la « Science en fête ».

Accueillis par François Gros, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, des élèves du second degré, accompagnés par leurs professeurs, assisteront en salle Hugot à des conférences données par des académiciens et suivies d'échanges avec le public.

Programme

- Matin (9 h 30-12 h 30), élèves de collèges : Ouvrez l'œil sur la vie.
- Après-midi (14 h-17 h), élèves de lycées : Les sciences peuvent-elles aider les pays en développement ?

Au cours de cette journée pourront être évoqués d'autres aspects de la vie académique.

- Renseignements : Béatrice Ajchenbaum-Boffety, Cellule de communication pédagogique de l'Académie des sciences, 23, quai de Conti, 75006 Paris. Tél. : (1) 44.41.43.89. Fax : (1) 44.41.43.63.

NOUVEAUX CORRESPONDANTS

Lors de la séance du 15 avril 1996, de nouveaux correspondants ont été élus à l'Académie des sciences.

Section chimie : Christian Amatore (École Normale Supérieure, Paris) ; Guy Bertrand (Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse) ; Yves Chauvin (Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison) ; Gérard Ferey (Faculté des sciences, Le Mans) ; Michel Rohmer (Institut Le Bel, Strasbourg) ; Pierre Sinaÿ (École Normale Supérieure, Paris).

Section biologie-chimie : Jean-Yves Lallemand (École polytechnique).

IUPAC

VOTRE AVIS SUR DE NOUVEAUX DOCUMENTS

Toute personne souhaitant contribuer à la critique de ce document, avant sa parution au titre de « Recommandations définitives », peut obtenir une copie du texte intégral auprès de Françoise Rouquerol, Centre de Thermody-

namique et de Microcalorimétrie, 26, rue du 141e RIA, 13331 Marseille Cedex 3.

• Glossaire des termes utilisés en chimie bioinorganique 1995 (Glossary of terms used in bioinorganic chemistry 1995)

Ce glossaire contient des définitions et (lorsque cela est nécessaire) des notes explicatives pour environ 400 termes utilisés dans le domaine pluridisciplinaire de la chimie bioinorganique. Le besoin de définitions globalement acceptables de termes dans ce domaine est reconnu et ce glossaire a été fait dans le but de couvrir ce besoin. Il ne s'agit absolument pas d'un dictionnaire complet. Les termes sélectionnés sont ceux qui sont supposés essentiels ou largement utilisés. Les définitions données reflètent l'usage courant et complètent les règles de l'IUPAC. On trouvera aussi les abréviations et les acronymes fréquemment utilisés en chimie bioinorganique.

Les commentaires sur ce document sont les bienvenus et doivent être adressés, avant le 30 novembre 1996, au Dr M.W.G. de Bolster, Vakgroep Organische en Anorganische Chemie, Faculteit der Scheikunde, Vrije Universiteit, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, Pays-Bas.

UNION DES PHYSICIENS

BULLETINS DE L'UDP

Sommaire n° 784 (mai 1996)

- Quelques réflexions sur la dénomination des vecteurs E, B, D et H (F. Broucher)
- Une mauvaise définition de l'énergie interne (J.-P. Pérez)
- Bilan d'une chaîne énergétique et conséquences (R. Laffont)
- Autopsie d'une image (A. Deiber, O. Kempf)
- Simulation du redressement triphasé sous Edwin 1.1 (J.-C. Maurin)
- Maquette et utilisation d'un récepteur d'ondes modulées en amplitude (G. Blachère)
- Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet (R. Meyer, C. Denier et G. Biasini)
- Spectroscopie : apprentissage et évaluation (C. Denier, R. Meyer et G. Biasini)
- Cinétique de la réaction des ions $S_2O_8^{2-}$ sur les ions I (D. Gauthier et F. Fréchetin)

- Atténuation du bruit lors du conditionnement du signal fourni par un capteur (R. Boudie).

Sommaire du n° 785 (juin 1996)

Cahier n° 1

- Pour des épreuves de concours dans l'esprit des nouveaux programmes (A. Boussié et M. Sonnevill)
- La couleur des solides (J.-P. Jolivet)
- Acoustique et propagation des ondes sonores dans les fluides : fondements théoriques (J.-L. Menet)
- Analyse spectrale et filtrage en sup PCSI (F. et A. Clausset)
- Électrotechnique : une proposition de séquence autour du moteur asynchrone (B. Calmettes)
- Viscosimètre de Couette et écoulement de Poiseuille : deux expériences d'introduction à la viscosité (F. Fermigier, P. Jenffer et V. Jeudy)

- Détente adiabatique d'une mousse sous pression (C. de Izarra et O. Vallée)
 - Kepler, Newton... et Mercure (J.-P. Rosenstiehl)
 - Synthèse et analyse d'un complexe : l'oxalate de fer II (J. Girard et F. Michaud)
 - Différents types de dosages (R. Meyer)
 - Traitement quantitatif d'une réaction chimique (A. Gilles)
 - La physique-chimie dans la filière MP des classes préparatoires (J.-P. Sarmant et M. Maruani)
 - Masses magnétiques et faits de société (P. Delorme)
 - Le rayon vert (L. Dettwiller)
 - A propos des problèmes de concours
- Cahier n° 2 : partie chimie*
- Autour de l'enthalpie libre (J.-M. Vanhaecke)
 - Défense et illustration du principe de Le

Chatelier (A. Reinhart)

- Erreur dans la transposition didactique : le trifluoropropène ne donne pas d'additions « anti-Markovnikov » (R. Le Goaller et A. Loumouamou)
- Méthodes électrochimiques de détection du point équivalent de titrages : interprétation à l'aide des courbes intensité-potential (D. Zann)
- Une présentation « unitaire » des transferts particuliers en solution aqueuse (J.-P. Foulon, A. Jardy, T. Zobiri et J.-C. David)
- Détermination des RP à l'aide des diagrammes de prédominance (J.-Y. Magna)
- Au hasard de la diffusion : simulation par automates moléculaires (J. Randon)
- Automates moléculaires et cinétique chimique (J. Randon)
- Un siècle de synthèse glycosidique (A. Cheriti et A. Kessat)

Manifestations

20 septembre 1996

Conférences de la Société de Chimie Thérapeutique Paris

La Société de Chimie Thérapeutique marquera son trentième anniversaire par une session de conférences qui aura lieu à la Maison de la Chimie (rue Saint-Dominique), à partir de 9 heures. Les conférences seront données par S. Omura (Kirasato Institute, Japon), A. Gallochat (Institut Pasteur), J. Weissenbach (Genethon Laboratoire), C. Monneret (Institut Curie).

- Renseignements : Michel Debaert, Faculté de pharmacie, Laboratoire de pharmacie chimique, 3, rue du Professeur Laguesse, BP 83, 59006 Lille Cedex. Tél. : 20.96.40.17.

22-25 septembre 1996

12e Symposium franco-japonais de chimie fine et thérapeutique

Deauville

Ce symposium est centré sur les divers aspects de la chimie thérapeutique et bioorganique, ainsi que sur les aspects

synthétiques de la chimie fine. Il se caractérise par une forte participation du milieu industriel, tant japonais que français.

- Renseignements : Henri Kagan, Université Paris-Sud, ICMO, Laboratoire de synthèse asymétrique, bât. 420, 91405 Orsay Cedex. Fax : (1) 69.41.13.03.

24-26 septembre 1996

Eurocorr'96

Nice

La Fédération Européenne de la Corrosion a chargé le Cefracor (Centre Français de l'Anticorrosion) et la Société de Chimie Industrielle (SCI) d'organiser le congrès Eurocorr'96. Pendant trois jours se dérouleront 15 sessions traitant de tous les aspects de la lutte contre la corrosion. Plus de cinq cents communications orales et posters seront présentés par des spécialistes de 40 nationalités différentes. A noter les conférences plénières des professeurs :
– B. Isecke (Allemagne) : *Protection contre la corrosion : interaction entre la recherche*

fondamentale et le développement des produits,

– D. Landolt (Suisse) : *La science de la corrosion pour les ingénieurs,*

– H. Mazille (France) : *De nouvelles techniques pour la recherche et l'approche industrielle des problèmes de corrosion localisée.*

Elles auront lieu le 24 septembre et seront suivies de la remise de la médaille Marti Franques 1996 au professeur Dr E. Heitz (Allemagne) et, la médaille 1996 de la Fédération Européenne de la corrosion, au professeur R.N. Parkins (Grande-Bretagne). Une exposition est prévue.

- Renseignements : Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 45.55.69.46. Fax : (1) 45.55.40.33.

7-11 octobre 1996

Galerne 96

Région de Nancy

Ce séminaire rassemble la communauté des chimistes du solide autour du thème des nouvelles méthodes de synthèse pour de nouveaux matériaux.

- Renseignements : Marc Henry, Institut Le Bel, Laboratoire de chimie moléculaire de l'état solide, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Tél. : 88.41.53.13. Fax : 88.60.75.50. E.mail : henry@chimie.u-strasbg.fr

8 octobre 1996

Capteurs chimiques

Paris

Une conférence de Mme N. Jaffrezic-Renault (École Centrale de Lyon) est organisée dans le cadre des réunions du groupe Analyse industrielle de la Société de Chimie Industrielle.

- Renseignements : R. Verwaerde, Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 45.55.69.46. Fax : (1) 45.55.40.33.

11-12 octobre 1996

1er Colloque franco-libanais sur les sciences des matériaux

Beyrouth (Liban)

Thèmes du colloque :
– La science, chimie et l'ingénierie des matériaux.
– Polymères et sciences des matériaux.

– Caractérisation de structurés des solides.

– Matériaux pour la microélectronique.

– Caractérisation de surfaces solides.

– Adhésion polymère-métal, polymère-polymère et métal-métal.

- Renseignements : T. Hamieh, ICSI-CNRS de Mulhouse, 15, rue de Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse Cedex. Tél. : 89.60.87.69/00. Fax : 89.60.87.99. E.mail : Y.grohens@univ-mulhouse.fr

14-15 octobre 1996

Chiral Europe'96

Strasbourg

Thèmes : synthèse chimique, biotransformations, biocatalyse, résolutions et séparations.

- Renseignements : Spring Innovations Ltd., 185 A Moss Lane, Bramhall, Stockport, Cheshire SK7 1BA, Grande-Bretagne. Tél. : +44 (161) 440 0082. Fax : +44 (161) 440 9127.

21-25 octobre 1996

1re Assises francophones des sciences expérimentales

Montpellier

Consacré à la formation, l'éducation, l'innovation (de l'enseignement secondaire au supérieur), ce congrès international, patronné par l'Unesco, regroupe 7 ateliers : contenu minimal de l'enseignement expérimental, pédagogie des grands groupes, éducation non

formelle, éducation scientifique des femmes, nouvelles technologies éducatives, éducation à l'environnement et à la santé.

- Renseignements : Cifferse, Université Montpellier II, case 39, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5. Tél. : 67.14.33.69/48.32. Fax : 67.14.45.44.

29-30 octobre 1996

La chimie combinatoire. Un enjeu pour les chimistes ?

Rennes

La manifestation est patronnée par la SFC (tarifs préférentiels pour ses membres), par l'ENSCR, l'université de Rennes, le CNRS et le MESR.

- Renseignements : Guillemain, ENSCR, CNRS URA 1467, avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes. Tél. : 99.87.13.87. Fax : 99.87.13.84.

1-3 novembre 1996

Sciences et citoyens

Jaunay-Clan

Les 5e Rencontres du CNRS se dérouleront au Futuroscope de Poitiers ; elles sont réservées aux jeunes de 18 à 25 ans qui sont invités à dialoguer avec des chercheurs de toutes disciplines. Le forum est organisé autour de 10 ateliers débats :

- Qu'est-ce que la science apporte à la culture ?
- La prévision et le prévisible.
- La radioactivité : bienfaits et dangers.
- La biologie peut-elle

expliquer la société ?

– Pollution : réalité des risques, incertitude des connaissances.

– Le réel et les modèles :

représentation, simulation.

– Nouveaux médias et nouvelles formes de sociabilité.

– Le scientifique et le militaire ; les ambiguïtés d'une relation.

– Santé, médicament et société.

– Ressources et gestion de l'eau aux XXe et XXIe siècles.

- Renseignements : Jean-Louis Buscaylet, CNRS-MIST, bureau des relations éducatives et culturelles, 3, rue Michel-Ange, 75794 Paris Cedex 16. Tél. : (1) 44.96.46.34.

25-26 novembre 1996

Colloque du centenaire de Chimie Paris

Paris

Outre les conférences Moissan, inaugurées en janvier dernier, et qui ont lieu tous les deux mois, les manifestations du centenaire de Chimie Paris (École Nationale Supérieure de Chimie de Paris) ont été et seront marquées par un colloque, des actions destinées aux jeunes (Olympiades de la chimie, Opération Graine de chimiste), une médaille commémorative, une exposition (ouverte en octobre 1996) et le gala du centenaire.

« La chimie au service des hommes et de la planète. Quelles ambitions pour la science et l'industrie européenne » est le thème du colloque du centenaire auquel participeront P.-G. de Gennes, Cl. Hélène, J.-M. Lehn et P. Potier. Il se tiendra à la

Maison de la Chimie à Paris.

L'objectif est de mettre en évidence aux yeux des décideurs et de l'ensemble de l'opinion publique l'importance dans l'évolution des sociétés humaines de la chimie en tant que science, en tant qu'industrie, en tant que composante des progrès de nombreux autres secteurs. Thèmes retenus : acquis et prospective de l'apport de la chimie, et la chimie européenne au premier rang mondial.

- Renseignements : Commissariat général du Centenaire, Londez Conseil, 116, av. de Gabriel Péri, 93585 Saint-Ouen Cedex. Tél. : (1) 40.11.87.08. Fax : (1) 40.11.87.02.

4-11 janvier 1997

Wisor VI, Winter School on Organic Reactivity

Bressanone (Italie)

Les thèmes de cette École d'hiver, organisée à l'intention des étudiants européens en cours de thèse et de jeunes chercheurs industriels et universitaires, sont : propriétés moléculaires et mécanismes de réaction, réactivité-sélectivité, interactions non covalentes, interactions hydrophobes, orbitales frontières et réactivité, chimie supramoléculaire. Inscriptions avant le 30 octobre. L'École se tient dans le cadre du programme TMR de l'Union Européenne.

- Renseignements : Mme M.-F. Ruasse, Itodys-Paris 7, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris. Fax : (1) 44.27.68.14.

Tarif préférentiel d'abonnement à L'Actualité Chimique pour les membres de la SFC

Formulaire à renvoyer à la Société Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris, Tél. : (33-1) 40.46.71.60, Fax : (33-1) 40.46.71.61.

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____

Sociétaires en activités 525 F

Sociétaires (jeunes, retraités, professeurs du secondaire) 265 F

Numéro de sociétaire :

A _____ le _____ Signature _____

96

POLLUTEC

Y a-t-il un salon de l'environnement qui vous en donne plus que Pollutec ?

Le salon **Pollutec 96** met en relation l'offre et la demande du marché de l'environnement des pollutions industrielles et des collectivités locales. Pollutec 94 a réuni 1 592 sociétés exposantes de 24 pays et a attiré 41 638 visiteurs de 89 pays.



12^e salon international des équipements, des technologies et des services de l'environnement pour l'industrie et les collectivités locales

En association avec :

Ademe



22-25 octobre 1996 - LYON-EUREXPO - France

- Exposant potentiel, je souhaite recevoir un dossier d'inscription.
- Intéressé comme visiteur, je souhaite recevoir toute information utile.

Nom : Prénom :

Société :

Adresse :

Code Postal : Ville : Pays :

Tél : Fax :

P96/67

Merci de retourner ce coupon à :


BLENHEIM
Blenheim - Pollutec
70, rue Rivay
92532 Levallois-Perret cedex
Tél. : 33 (1) 47 56 21 15
Fax : 33 (1) 47 56 21 20