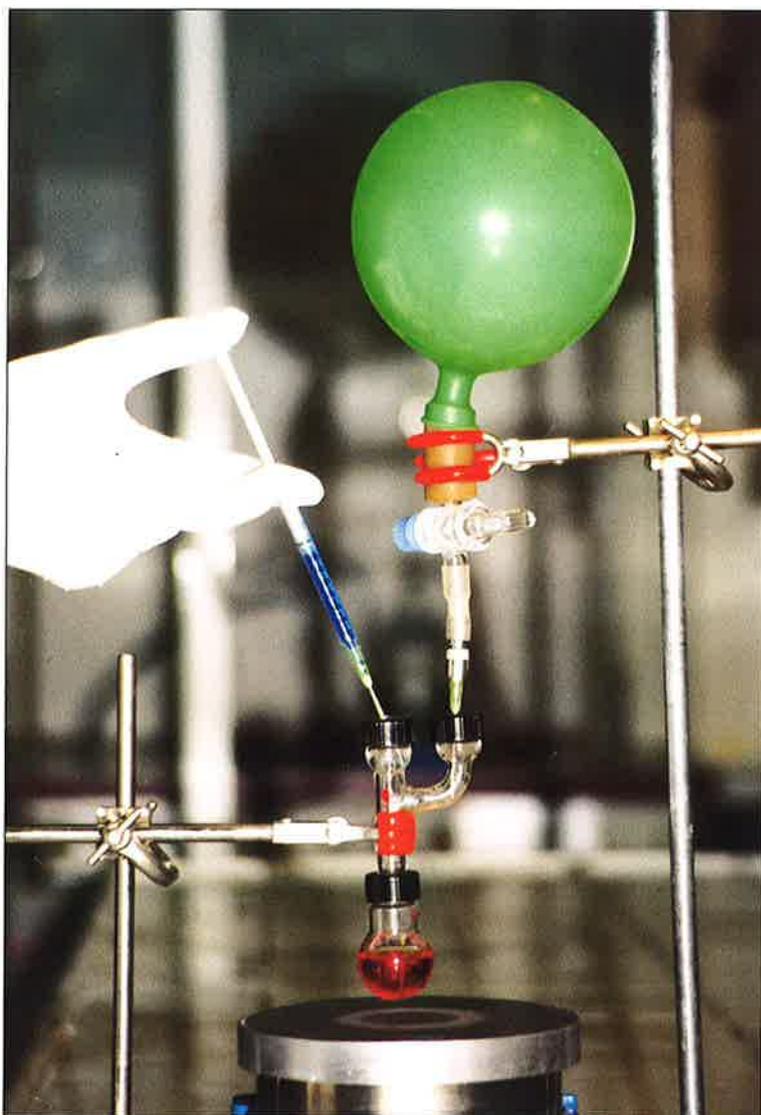


# l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

Mensuel Février  
1998

n° 2



- La microchimie :  
intérêt  
et perspectives
- L'approche  
pluridisciplinaire  
de la catalyse  
hétérogène

# SOMMAIRE



<b>É D I T O R I A L</b>	
• Leçons d'une enquête, par G. Schorsch.....	2
<b>R E C H E R C H E</b>	
• Chimie de coordination et catalyse hétérogène, par Ch. Lepetit, J.-F. Lambert, M. Che.....	4
<b>E N S E I G N E M E N T</b>	
• La « microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale, par N. Cheymol, R.-E. Eastes, M. Hoff.....	10
• Expérience en version « microchimie ». Addition d'un organocuprate sur une énone, par N. Cheymol, R.-E. Eastes, M. Hoff.....	18
• Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 9 : Chimie industrielle (fin).....	21
<b>H Y G I È N E - S É C U R I T É</b>	
• Que deviennent les radionucléides chez l'homme et dans son environnement ?, par H. Métivier.....	24
<b>M A N I F E S T A T I O N S</b>	
• Les Congrès mondiaux de l'émulsion : une initiative et une expérience française intéressantes, Bordeaux, 23-26 septembre 1997, par G. Schorsch.....	32
• Intérêt et applications de la sous-couche « f ». Résumé de la 3e Conférence internationale sur les éléments « f » (ICFE3), Paris, 14-18 septembre 1997, par P. Porcher.....	37
• Choix de solvants pour l'extraction, la purification et l'analyse de résidus de pesticides, Angers, 6-9 octobre 1997, par J. Fournier.....	38
• Calendrier.....	39
<b>I N F O R M A T I O N S G É N É R A L E S</b>	40
<b>L I V R E S</b>	42
<b>A C T I V I T É S D E L A S F C</b>	44
<b>B O U R S E D E L ' E M P L O I</b>	46
Bulletin d'adhésion à la SFC à la fin de la revue.....	47



## Rédaction

**Rédacteur en chef** : Gilbert Schorsch

**Rédacteur en chef adjoint** : Thérèse Chaudron

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

**Comité de rédaction** : F. Bonneville (Club des jeunes), J. Buendia (SCI), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-C. Depezay (com. inter. Ens.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), D. Duprez (div. Cata.), N. El Murr (div. Chim. anal.), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), C. Jeanmart (SFC), J.-M. Lefour (Polytechnique), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), P. Millié (div. Chimie physique), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), M. Quarton (div. Chim. solide), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire)

**Publication analysée ou indexée par** : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL

## Édition

Société Française de Chimie.  
Directeur de la publication : Marc Julia, président de la Société Française de Chimie.

**Imprimerie** : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

**ISSN 0151 9093**

**Commission paritaire n°0402 G 75884**

**Publicité** : EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.  
Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1<sup>er</sup> 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.

## Index des annonceurs

## Tarifs 1998

**L'Actualité Chimique (11 numéros par an)**

### • Particuliers/Institutions

France ..... 1 100 FF  
Étranger ..... 1 325 FF

### • Étudiants\*

France ..... 420 FF  
Étranger ..... 660 FF

\* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

### Abonnement

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

**Prix de vente au numéro : 120 FF.**

© SFC, 1998 - Tous droits réservés - Dépôt légal : février 1998

L'Actualité Chimique. . . . . 11e couv  
Société Française de Chimie. . . . . 11e couv

30e Olympiade internationale de la chimie  
Wiley-VCH . . . . .

p. 17  
1<sup>er</sup> couv

## Leçons d'une enquête

L'analyse de l'enquête récente, menée par le bureau de la Société Française de Chimie, n'a pas réellement surpris le comité de rédaction.

De l'indifférence mais des attentes, telles sont les deux messages forts exprimés par nos lecteurs.

Certes, il est décourageant de constater que la moitié des personnes n'ait pas répondu à la question de savoir, si la revue répondait, oui ou non, à leur attente.

Il est, par contre, motivant de relever que les réponses fournissent des indications, unanimes et précises, sur le contenu de la revue. A une large majorité, elles réclament des mises au point scientifiques, des articles sur des thèmes pluridisciplinaires, des informations sur les activités industrielles et sur les produits nouveaux, ainsi qu'une rubrique emploi... plus fournie.

L'interprétation du signal est évidente : en dépit des progrès, la revue ne donne toujours pas entière satisfaction. Mais les lecteurs n'ont pas trouvé d'autre revue de langue française pour se substituer à *L'Actualité Chimique*, et qui réponde mieux à leurs besoins.

Si elle est partagée, cette analyse interpelle la communauté chimique française. Ne traduit-elle pas une certaine coupure entre ses trois composantes - Enseignement, Recherche, Industrie - qui ne consultent pas les mêmes revues et ne partagent donc pas les mêmes préoccupations ?

Une telle situation ne favorise pas un dialogue approfondi au sein de la communauté dont les composantes concourent pourtant ensemble, de manière spécifique mais complémentaire, au développement, ou... au déclin de la chimie française.

*L'Actualité Chimique* tire les conséquences de cette analyse : elle poursuivra l'effort d'adaptation, étoffera sa partie industrielle et s'orientera vers des articles plus courts. Simultanément, elle est prête à participer à une concertation pour aider à la diffusion des informations techniques.

C'est ensemble qu'il faut œuvrer pour une meilleure sélection des informations et leur rédaction sous une forme accessible et exploitable. A l'ère des progrès des technologies de la communication, la qualité - choix et contenu - des informations doit aussi progresser. Il nous faut trouver le niveau - ni trop spécialisé, ni trop simpliste - qui permet un dialogue, large et fructueux. Certes, ce dialogue existe : il se chiffre en nombre de contacts, et devrait s'évaluer davantage en contenu et qualité des échanges. Trop d'initiatives sont encore prises, de manière indépendante et à des niveaux élevés. Les grandes consultations, colloques, assises ou autres plans sociaux restent-ils les seuls moyens de dynamiser la collaboration au sein de - et entre - les composantes de la communauté ou pour restituer la compétitivité des entreprises ?

La tâche est lourde. *L'Actualité Chimique* ne peut qu'y contribuer car elle dispose de moyens limités. Son apport et sa crédibilité dépendront de l'implication de ses membres. Elle doit aider à l'élaboration, l'entretien et la circulation de ce fond de connaissances qui constitue le socle et le ciment de la communauté.

Mais cette tâche n'est pas insurmontable. Les responsables des divisions et des sections régionales, et l'ensemble des membres de la Société sont sollicités pour proposer, sous forme brève, mises au point, informations, comptes rendus de manifestations, lettres au courrier des lecteurs, pour mettre à la disposition de la communauté leurs compétences et leurs expériences.

C'est le devoir de tous, si nous voulons conserver une revue de langue française de bon niveau et éviter de nous orienter vers une chimie française à deux vitesses, condamnée à la relégation en deuxième division...

Le comité et l'équipe de rédaction sont à la disposition des membres pour, ensemble, mettre fin à l'indifférence et répondre aux attentes.

**Gilbert Schorsch**  
Rédacteur en chef

# Chimie de coordination et catalyse hétérogène

**Christine Lepetit\*** chargée de recherche, **Jean-François Lambert\*** maître de conférence, **Michel Che\*** et \*\* professeur

**Summary :** *Coordination chemistry and heterogen catalysis*

*The main characteristics of interfacial coordination chemistry (ICC) are described in the context of the preparation of oxide-supported transition metal catalysts. The common concepts of ICC and classical coordination chemistry as well as the specific concepts of ICC are illustrated through some examples.*

**Mots clés :** *Chimie de coordination interfaciale, catalyseurs supportés sur oxydes, préparation de catalyseurs, ions de métaux de transition, interaction ion-support, catalyse.*

**Key-words :** *Interfacial coordination chemistry, oxide-supported catalysts, catalysts preparation, transition metal ions, ion-support interaction, catalysis.*

**L**a conception, la préparation et la mise en œuvre à l'échelle industrielle des catalyseurs hétérogènes font appel à des disciplines très variées allant de la science des matériaux au génie chimique en passant par la chimie de coordination et la spectroscopie.

Un grand nombre de catalyseurs hétérogènes sont constitués d'une ou plusieurs phases catalytiquement actives généralement supportées sur un oxyde amorphe de grande surface spécifique. La plupart des théories cinétiques de l'adsorption et de la catalyse postulent l'existence d'une ou de plusieurs familles de sites actifs situés à l'interface entre la phase catalytiquement active et celle qui contient les réactifs. Or, la nature exacte de ces sites catalytiques est souvent mal connue parce qu'ils sont localisés à la frontière de deux phases (catalyseur solide d'une part, phase gaz ou liquide d'autre part) où les théories classiques, développées pour des milieux homogènes, s'appliquent difficilement. On se trouve confronté à tous les problèmes d'interfaces : absence d'ordre à grande distance (ce qui exclut toute caractérisation par des techniques de diffraction), coexistence de plusieurs espèces dont certaines peuvent être instables, coordinations non classiques dues à l'anisotropie très prononcée du milieu interfacial.

Tous ces facteurs structuraux ont une influence déterminante sur les étapes élémentaires de la catalyse. Avant même toute réaction, les réactifs doivent diffuser du milieu réac-

tionnel vers le site catalytique : cette diffusion dépend de la localisation précise des sites ainsi que de la taille et de la forme des pores accessibles. L'adsorption d'au moins un des réactifs constitue la première étape élémentaire de la transformation catalytique, ce qui impose certaines contraintes sur les sites d'adsorption. La transformation catalytique ne s'opère pas nécessairement sur les sites d'adsorption : il faut parfois envisager une diffusion de surface vers un site réactionnel sur lequel pèsent des contraintes différentes, notamment de structure électronique. Enfin, le produit formé doit pouvoir désorber de la surface puis diffuser vers la phase homogène liquide ou gazeuse. Cet ensemble de paramètres conditionne la réactivité, la sélectivité, la régénéralité et le vieillissement du catalyseur à optimiser [1].

L'approche la plus fréquemment rencontrée dans la littérature sur la préparation des catalyseurs hétérogènes est principalement empirique : selon Richardson [2], préparer un catalyseur consiste à trouver le « secret » pour atteindre l'activité, la sélectivité et la stabilité souhaitées.

Nous pensons que le meilleur moyen de découvrir ce « secret » et de maîtriser de façon reproductible les propriétés du catalyseur final, est de se livrer à une étude fondamentale systématique des étapes successives de sa préparation : le but est d'acquies un contrôle de l'architecture des sites catalytiques comparable à ce qui est obtenu en catalyse homogène, tout en tenant compte des conditions particulières imposées par la morphologie de la surface.

De nombreux catalyseurs sont constitués d'ions métalliques déposés sur des supports oxydes. Le cas des ions de métaux de transition est exemplaire car ceux-ci peuvent sou-

\* Laboratoire de réactivité de surface (URA 1106 CNRS), Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.55.33. Fax : 01.44.27.60.33.

E-mail (C. Lepetit) : cml@ccr.jussieu.fr

E-mail (J.-F. Lambert) : lambert@ccr.jussieu.fr

E-mail (M. Che) : che@ccr.jussieu.fr

\*\* Institut Universitaire de France.

Exposé présenté à l'école d'été de Gujan-Mestras (Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie), Gujan-Mestras, 8-14 septembre 1996.

vent jouer le rôle de *sondes spectroscopiques* de l'environnement du site catalytique qu'ils constituent. En effet, du fait de leurs orbitales d partiellement remplies, les propriétés optiques et magnétiques de ces ions sont très sensibles à toutes les altérations de la première sphère de coordination, comme celles qui se produisent lors de l'élaboration et de la mise en œuvre des catalyseurs. Cette approche moléculaire a conduit, ces dernières années, à l'émergence de la *chimie de coordination interfaciale* [3], définie comme le domaine de la chimie inorganique qui traite de l'interaction entre des ions et leurs ligands quand certains de ces derniers appartiennent à un solide, que ce soit à l'interface solide-liquide, solide-solide ou solide-gaz.

Dans ce qui suit, nous illustrons, par quelques exemples, les concepts de la chimie de coordination interfaciale et leur application à la préparation de catalyseurs supportés.

### Mécanismes d'adsorption et chimie de coordination interfaciale

L'emploi de catalyseurs homogènes conduit souvent à des sélectivités élevées. Toutefois, leur mise en œuvre industrielle reste limitée, car il est difficile de séparer le catalyseur des réactifs et des produits. En déposant sur un support solide un complexe organométallique connu pour être catalytiquement actif, on s'attend à combiner les bonnes performances catalytiques obtenues en catalyse homogène avec la séparation aisée catalyseur/produits propre à la catalyse hétérogène. On a pu appeler cette approche « catalyse homogène supportée » ; elle conduit aux concepts de la **chimie organométallique de surface** [4]. En catalyse homogène supportée, le complexe actif est préparé en solution puis greffé sur le support. Par exemple, le greffage par liaison covalente d'un cluster carbonyle d'osmium sur les groupements silanol d'une surface de silice (réaction 1) conduit à une espèce hydruire active en hydrogénation de l'éthylène [5].



Dans cette approche, il faut éviter de modifier l'entité active, au cours du greffage ou dans les conditions catalytiques, et de relarguer le complexe actif lorsque le catalyseur est ensuite mis en suspension dans un solvant.

Une autre approche, appelée « ship-in-a-bottle synthesis », consiste à construire, dans les micropores d'une zéolithe, un complexe de métal de transition trop volumineux pour y être introduit directement, par diffusion dans les pores. Les constituants sont envoyés indépendamment et la synthèse du complexe s'effectue à l'intérieur du système microporeux. La synthèse de  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  dans les supercages d'une zéolithe NaY a ainsi été effectuée par carbonylation réductrice d'une zéolithe NaY échangée par  $\text{Rh}^{3+}$  (figure 1) [6]. Dans ce cas, il est évident que le complexe ne peut plus être relargué en phase homogène, mais les contraintes stériques imposées par la porosité peuvent rendre difficile son utilisation catalytique ultérieure. Cette voie est, d'autre part, limitée aux supports possédant une microporosité structurale.

La troisième approche, dont il sera surtout question par la suite, vaut pour les solides à porosité texturale et consiste à construire, en plusieurs étapes contrôlées, le complexe actif

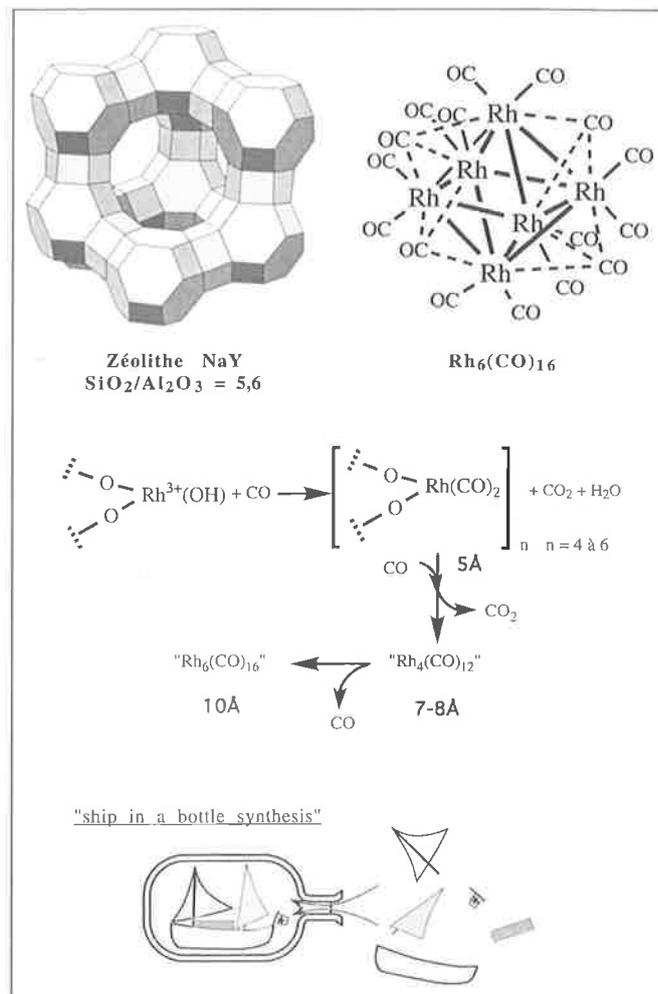


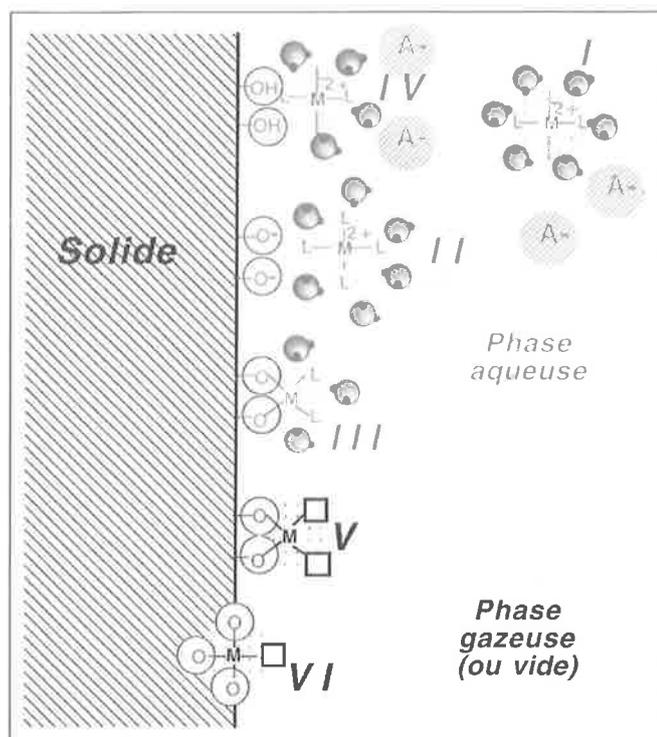
Figure 1 - Représentation schématique d'une synthèse de type « ship-in-a-bottle » : la préparation de  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  dans les supercages d'une zéolithe NaY par carbonylation réductrice d'une zéolithe échangée au  $\text{Rh}^{3+}$ . D'après la référence [6].

sur le support. La première étape consiste à créer une interaction entre un précurseur du site actif (généralement un complexe ionique de métal de transition) et le support. Les transformations subies lors des étapes ultérieures de la préparation, et donc l'état final du catalyseur, vont dépendre de la nature et de la force de l'interaction ion-support créée initialement.

### Création d'une interaction électrostatique

Les différents types d'interactions ion-support sont décrits schématiquement sur la figure 2, par comparaison avec un complexe de métal de transition (CMT) en phase homogène (modèle I). Il faut d'abord considérer l'interaction électrostatique, qui est non spécifique, dans le sens où l'ion adsorbé peut être facilement remplacé par un autre ion de même charge. Le CMT est retenu électrostatiquement dans une « atmosphère » diffuse au voisinage de la surface chargée (théorie de la *double couche*), au sein de laquelle il reste très mobile. La surface agit alors comme **contre-ion supramoléculaire** (modèle II).

Dans le cas des supports oxydes, l'origine de la charge de surface est attribuable aux réactions de protonation-déprotonation.



**Figure 2** - Représentation de la sphère de solvation et de la sphère de coordination d'un complexe de métal de transition (CMT) cationique situé à l'interface solide-fluide (solution ou gaz), dans les différents types d'interactions possibles. La partie hachurée à gauche représente l'oxyde solide, à droite, la partie ombrée représente la solution ; le fond blanc représente la phase gazeuse. Les sphères de coordination et de solvation du CMT sont représentées dans chaque cas.  
 I : CMT en solution ; II : CMT en interaction électrostatique avec une surface chargée ; III : CMT adsorbé par formation d'un complexe de sphère interne (greffage) ; IV : CMT adsorbé par formation d'un complexe de sphère externe ; V et VI : CMT greffé, à l'interface solide/gaz, illustrant l'apparition d'une insaturation de coordination.

nation des groupes fonctionnels de surface, essentiellement des groupes hydroxyles. Le traitement le plus fréquemment utilisé (malgré ses limitations évidentes) considère que les groupes hydroxyles de surface sont tous semblables et amphotères, donnant lieu aux deux réactions acido-basiques successives 2 et 3 [7] :



où les constantes  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  sont les deux constantes de déprotonation successives. Il existe donc un pH, appelé « point de charge nulle » ou  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , pour lequel la charge globale portée par la surface est égale à zéro (on montre facilement que  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 1/2(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$ ). A des valeurs de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface est chargée positivement et peut retenir des anions dans la couche diffuse ; à des  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , elle est chargée négativement et retient donc des cations. Le terme d'échange ionique est parfois utilisé pour désigner la succession des réactions : (déprotonation d'un groupe amphotère + rétention d'un cation par la charge négative ainsi formée). Ce terme est à utiliser avec prudence car il est clair que certains auteurs ne distinguent pas cette situation de celle où l'adsorption du cation implique la formation

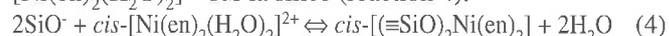
d'un complexe de sphère interne (voir ci-après). Il importe aussi de ne pas confondre le PZC avec le point isoélectrique (PIE), déterminé par électrophorèse : le PIE ne concerne pas la charge de surface au sens où nous en parlons ici, mais la charge au « plan de coupure » définissant la couche limite de solvant qui se déplace solidairement avec la particule solide.

Un exemple bien documenté d'adsorption électrostatique d'un complexe de métal de transition (CMT) concerne le dépôt de nickel en milieu ammoniacal sur une surface de silice, où l'on forme la paire d'ions :  $(2\equiv\text{SiO}^-, \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+})$  [8].

### Création d'un complexe de sphère interne ou greffage

Un autre mécanisme d'adsorption de CMT sur une surface est l'adsorption par formation d'un complexe de sphère interne. Ce mécanisme est l'analogue aux interfaces d'une réaction de substitution de ligands en phase homogène : un ou plusieurs des ligands présents initialement dans la sphère de coordination du CMT sont remplacés par des groupes de surface de l'oxyde (qui peuvent être formellement neutres ou porteurs d'une charge négative). C'est ce que l'on appelle parfois « greffage » dans la littérature de catalyse hétérogène.

Le rôle de la surface du support oxyde est donc celui d'un ligand mono- ou polydentate. Quand le support agit comme ligand bidentate (figure 2-modèle III), l'effet chélate de la surface constitue la force motrice de la formation du complexe greffé. La formation du complexe *cis*- $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ni}(\text{en})_2]$  [9] est ainsi observée par imprégnation du complexe *cis*- $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  sur la silice (réaction 4).

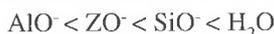


Le greffage s'accompagne d'un accroissement de l'entropie dû à la libération de 2 molécules d'eau ainsi qu'à la disparition d'espèces chargées ayant un effet structurant sur le solvant. Par contre, la variation d'enthalpie associée à la substitution de deux ligands  $\text{H}_2\text{O}$  par deux ligands  $\text{SiO}^-$  est faible car l'atome donneur est le même pour les deux ligands (à savoir l'oxygène). Le greffage conduit à un complexe « mixte » contenant deux types de ligands : des ligands rigides provenant de la surface et des ligands mobiles provenant de la phase fluide. Il s'agit là d'une particularité de la chimie de coordination interfaciale par rapport à la chimie de coordination en solution (figure 2, modèle I).

### Insertion de la surface oxyde dans la série spectrochimique des ligands

Dans les complexes de sphère interne, le support oxyde se comporte comme un ligand supramoléculaire : on peut donc se demander s'il est possible de l'insérer dans la série spectrochimique des ligands. La question n'est pas aisée à résoudre car nous sommes en présence de complexes mixtes contenant différentes sortes de ligands qui contribuent chacun au champ cristallin global subi par l'ion de transition : il n'est généralement pas possible d'obtenir un complexe parfaitement symétrique  $[\text{M}(\text{SO})_6]$ , où (SO) est un ligand de surface, pour des raisons stériques évidentes. Toutefois,

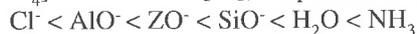
pour les complexes de surface obtenus dans les systèmes décrits précédemment, l'examen des spectres montre que l'on peut appliquer la « règle de l'environnement moyen » [8, 10]. Cette règle s'applique quand des ligands d'un complexe octaédrique sont remplacés par des ligands voisins dans la série spectrochimique, sans abaissement de symétrie trop important. Dans ce cas, la substitution se traduit simplement par une variation du champ cristallin linéairement proportionnelle au nombre de ligands substitués. Ainsi, le suivi du greffage de complexes octaédriques du  $Ni^{2+}$  par spectroscopie de réflexion diffuse dans le domaine de l'UV-visible permet d'établir une partie de la *série spectrochimique des supports*. Les déplacements bathochromes (vers les basses énergies, c'est-à-dire vers les longueurs d'ondes élevées) des bandes d'absorption observés après imprégnation du complexe octaédrique  $cis-[Ni(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$  sur silice, alumine- $\gamma$  ou zéolithe NaY [9] suggèrent que les deux ligands  $H_2O$  sont remplacés par deux ligands  $SiO^-$ ,  $AlO^-$  et  $ZO^-$  respectivement (Z désignant un atome de la charpente tétraédrique de la zéolithe). L'importance respective des déplacements suggère le classement suivant :



Cette série a été confirmée à partir de l'étude de complexes plan-carrés du  $Pd^{2+}$  : si  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$  est adsorbé sur silice, alumine- $\gamma$  ou zéolithe NaY, des déplacements bathochromes sont observés, compatibles avec l'ordre suivant [11] :



Comme on pouvait s'y attendre, l'aluminosilicate NaY est un ligand de force intermédiaire entre l'alumine et la silice. Enfin, un déplacement hypsochrome (vers les hautes énergies ou faibles longueurs d'ondes) a été observé après greffage de  $[PdCl_4]^{2-}$  sur alumine [12], ce qui fournit finalement :



Les surfaces d'oxydes se comportent comme des ligands faibles intermédiaires entre les halogénures et le ligand  $H_2O$ . Cette position dans la série spectrochimique s'explique par les propriétés électroniques des hydroxydes de surface : ils sont non seulement  $\sigma$ -donneurs, mais aussi  $\pi$ -donneurs, d'où un champ cristallin plus faible que celui produit par l'eau [13]. L'effet  $\pi$ -donneur est néanmoins plus faible que celui produit par les halogénures.

### Création de complexes de sphère externe

Il s'agit là d'un phénomène fort peu exploré jusqu'à présent en chimie de coordination interfaciale, mais dont l'analogue est bien connu en phase homogène [14] : la formation de *complexes de sphère externe* où des groupes de surface du support pénètrent dans la sphère de solvation du métal de transition mais pas dans sa sphère de coordination (figure 2-modèle IV). La liaison avec le CMT est donc nettement plus faible, due par exemple à l'apparition de liaisons hydrogène entre ligands du CMT et groupes de surface. On s'attend à ce que ce cas soit intermédiaire entre les deux précédents tant du point de vue de la spécificité des interactions créées que de la mobilité des CMT adsorbés. Un tel mécanisme d'adsorption a, par exemple, été proposé dans le cas du dépôt de  $[Ni(CHXN)_2(H_2O)_2]^{2+}$  sur silice ( $CHXN=1,2$ -diaminocyclohexane :  $C_6H_{10}(NH_2)_2$ ) (figure 3) [15]. Vu leur

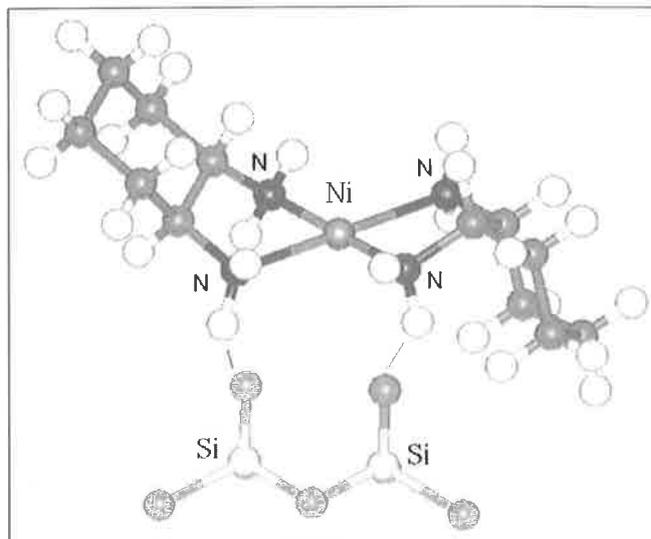


Figure 3 - Modèle d'adsorption de  $[Ni(CHXN)_2]^{2+}$  sur un gel de silice.  
 $\circ = Si$ ,  $\otimes = O$ ,  $\bullet = C$ ,  $\circ = H$ ,  $\bullet = N$ ,  $\bullet = Ni(II)$ .

faiblesse relative, les interactions de ce type risquent d'être plus difficiles à maîtriser que les précédentes.

## Modifications de la coordination interfaciale par traitement thermique

### Création de lacunes de coordination

Après greffage, en utilisant des traitements thermiques appropriés, il est possible de générer, à la surface du support, des complexes de basse symétrie possédant des lacunes de coordination : ces *sites coordinativement insaturés* (figure 2, modèle V) sont connus pour être particulièrement importants en catalyse. Il s'agit là d'une propriété spécifique de la chimie de coordination interfaciale : en solution, les lacunes de coordination sont difficiles à créer car elles sont immédiatement comblées par le solvant pour peu que celui-ci puisse se comporter comme une base de Lewis.

La réactivité de ces lacunes de coordination vis-à-vis de l'addition/substitution de ligands constitue la force motrice pour l'adsorption de molécules sondes ou de réactifs et pour la catalyse. Ainsi, à l'aide d'un traitement thermique approprié, des ions  $Ni^{2+}$  isolés et tricoordinés  $Ni^{2+}(O)_3$  ont été préparés sur silice [16] et caractérisés par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse. La surface joue ici le rôle de ligand tridentate ( $O_3$ ). De la même façon, par greffage d'acide chromique sur une silicalite suivi d'une réduction thermique par CO, Zecchina *et al.* [17] ont préparés des ions  $Cr^{3+}(O)_3$ .

### Modélisation du ligand polydentate silice amorphe

Un modèle de la surface d'une silice amorphe peut être obtenu par simulation en dynamique moléculaire en utilisant la technique du recuit simulé [18]. Ce modèle fait apparaître une grande hétérogénéité de la surface avec l'existence de

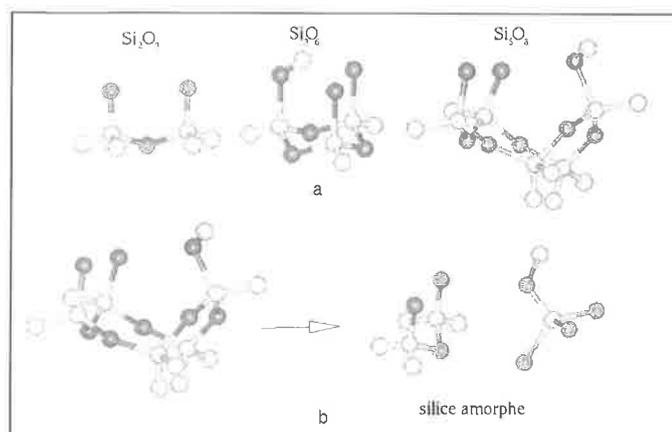


Figure 4 - a) Clusters modèles du support silice amorphe susceptibles de rendre compte de ses propriétés de ligand tridentate. b) Le meilleur cluster modèle  $\text{Si}_5\text{O}_8\text{H}_8$  serait équivalent à deux groupements silanolates vicinaux et un groupement siloxane de proximité sur le support de silice amorphe réel.

cycles de tailles variables constitués de l'enchaînement de 3 à une dizaine de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Sur la surface, on trouve des groupements Si-OH géminaux (portés par le même atome de Si), vicinaux (portés par deux atomes de Si voisins) ou adjacents (portés par deux atomes de Si séparés par un autre atome de Si). Trois modèles de type cluster du support silice amorphe ont été envisagés (figure 4a) et leur capacité à décrire les espèces  $\text{Ni}^{2+}(\text{O})_3$  précédemment postulées a été testée par des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [19]. Le modèle qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux (tricoordination du  $\text{Ni}^{2+}$  et  $d(\text{Ni}-\text{O}) = 1,8 \text{ \AA}$  mesurée par EXAFS) est le modèle  $\text{Si}_5\text{O}_8$  ce qui conduit à assimiler le ligand silice tridentate à deux ligands silanolates vicinaux plus un groupement siloxane de proximité (figure 4b).

### Chimie de coordination interfaciale et germination-croissance

Des ions métalliques en forte interaction avec le support oxyde peuvent servir de point d'ancrage pour des particules de métal (ou d'alliage métallique) : le terme de « colle chimique » a été proposé pour désigner le rôle joué par ces ions métalliques. C'est ainsi qu'une procédure de contrôle de la taille de particules de Ni métallique par préparation en deux étapes a été développée [20] : des ions  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en forte interaction avec le support sont produits dans un premier temps, puis une quantité plus élevée de nickel en faible interaction est introduite par imprégnation (simple remplissage de la porosité du support par une solution du sel de nickel : le rôle du support est alors celui d'un conteneur). Le nickel en forte interaction agit comme site de nucléation pour la croissance d'une particule d'oxyde à partir d'espèces mobiles fournies par le nickel en faible interaction (figure 5 - voie 2). Cette particule d'oxyde est ensuite réduite en particule de nickel métallique : on notera que l'étape de germination-croissance se produit lors de la formation d'oxyde et non lors de la réduction finale (figure 5 - voie 1), contrairement à ce qu'on aurait pu attendre. A charge totale en Ni constante, plus le pourcentage de Ni en forte interaction est élevé, plus la

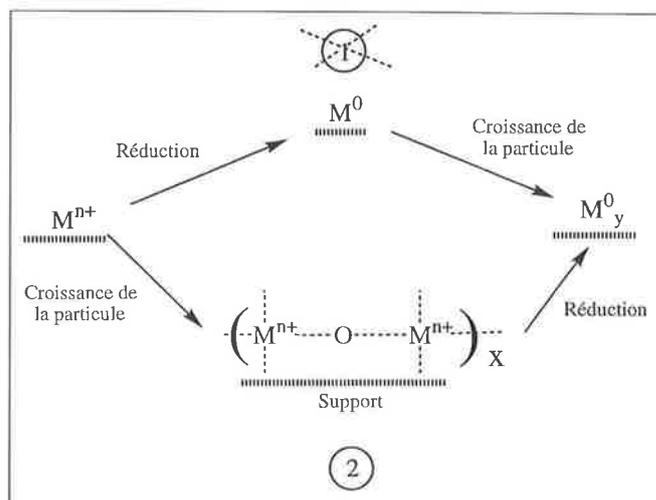


Figure 5 - Représentation schématique des deux voies possibles de préparation de particules de Ni métallique en deux étapes.

concentration en sites de nucléation est grande, et donc plus la taille des particules de nickel métallique sera petite.

### Exemple d'application catalytique : les complexes du Ni<sup>I</sup>

Le complexe  $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{O})_3$  peut être réduit en  $\text{Ni}^{\text{I}}(\text{O})_3$  et servir de base pour préparer toute une série de complexes du  $\text{Ni}^{\text{I}}$  supportés possédant de 15 à 19 électrons de valence (figure 6). La coordination au support permet de stabiliser ce degré d'oxydation inhabituel du nickel. Ces complexes sont caractérisés par l'utilisation conjointe de techniques spectroscopiques telles que la résonance paramagnétique électronique, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse. Certains de ces complexes sont actifs en dimérisation des oléfines, réaction importante pour la fabrication d'essences à haut indice d'octane. Le complexe **I** permet de dimériser sélectivement l'éthylène en 1-butène [21] et le complexe **II** par effet stérique du ligand trialkylphosphine oriente la dimérisation du propène vers la formation majoritaire de 2,3-diméthylbutènes [22]. Le complexe  $\text{Ni}^{\text{I}}(\text{O})_3$  est capable de cyclotrimériser l'acétylène en benzène [23]. Il se forme alors un complexe particulier  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -dihapto-

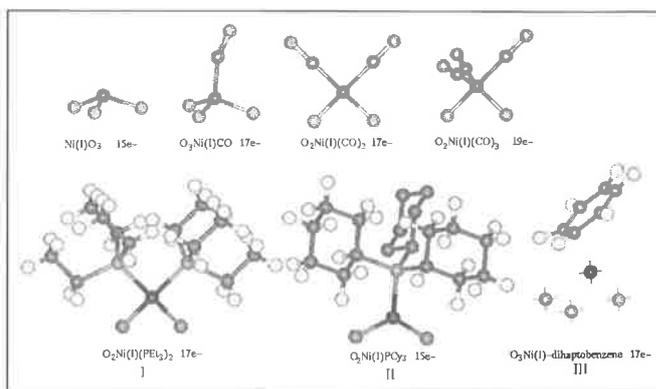


Figure 6 - Structures et nombre d'électrons de quelques complexes du  $\text{Ni}^{\text{I}}$  supportés sur silice. ● = O, ● = C, ○ = H, ⊙ = Ni(I), ⊙ = P. Les atomes de silicium sous-jacents ne sont pas représentés.

benzène (III) où le centre métallique interagit seulement avec deux atomes de carbones adjacents du cycle aromatique. Ce mode de liaison  $\eta^2$  a été mis en évidence par spectroscopie IR et confirmé par des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité effectués sur des complexes modèles où la contribution du support silice est ramenée à des groupements hydroxyles ou des molécules d'eau ou à quelques tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [24].

## Conclusion

Les quelques exemples détaillés ci-dessus illustrent la diversité des phénomènes qui se déroulent à la surface d'un support oxyde dès les premières étapes de préparation des catalyseurs supportés, c'est-à-dire le dépôt des CMT à partir d'une solution. Malgré la complexité de la situation, des analogies étroites existent avec les nombreux résultats obtenus avec les CMT en phase homogène : c'est le rôle de la chimie de coordination interfaciale d'adapter les concepts et méthodes de la chimie inorganique classique au milieu très particulier que constituent les interfaces.

Si l'on suit précisément les modifications subies par le catalyseur lors des étapes ultérieures de traitement, on se rend compte que la chimie de coordination interfaciale est, bien plus qu'une simple curiosité de laboratoire, un outil fiable pour contrôler les propriétés du catalyseur fini. On observe en fait un *effet-mémoire* important : les transformations qui surviennent lors de traitements thermiques, par exemple lors de la germination-croissance de nouvelles phases, s'orientent dans des directions très différentes suivant l'état initial du système CMT/support. Dès lors, une compréhension au niveau moléculaire de ces transformations est à notre portée : on pourra ainsi déboucher sur une rationalisation des facteurs déterminant les performances catalytiques des métaux supportés, dont la maîtrise constituait, jusqu'il y a peu, un savoir-faire ou un art plutôt qu'un savoir scientifique.

## Références

- [1] Gates B.C., *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**.
- [2] Richardson J.T., *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York, **1989**, p. 134.
- [3] Lepetit C., Che M., *J. Mol. Catal.*, **1995**, *100*, p. 147.
- [4] Lefebvre F., Candy J.-P., de Mallmann A., Dufaud V., Niccolai G., Santini C., Thivolle-Cazat J., Basset J.-M., La chimie organo-métallique de surface : aspects fondamentaux et applications en catalyse, *L'Act. Chim.*, **1996**, *7*, p. 47.
- [5] Besson B., Choplin A., D'Ornelas L., Basset J.M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1982**, p. 843.
- [6] a) Mantovani E., Palladino N., Zanobi A., *J. Mol. Catal.*, **1977**, *3*, p. 285 ; b) Fukuoka A., Rao L.F., Kosugi N., Kuroda H., Ichikawa M., *Appl. Catal.*, **1989**, *50*, p. 295.
- [7] Stumm W., *Chemistry of the solid-water Interface*, Wiley, New York, **1992**, p. 21.
- [8] Bonneviot L., Legendre O., Kermarec M., Olivier D., Che M., *J. Colloid Interf. Sci.*, **1990**, *134*, p. 534.
- [9] Lambert J.F., Hoogland M., Che M., *J. Phys. Chem (B)*, **1997**, *101* (49), p. 10347.
- [10] Jørgensen C.K., *Acta Chem. Scand.*, **1956**, *10*, p. 887.
- [11] Lambert J.F., Che M., à paraître.
- [12] Rakai A. (université Denis-Diderot, Paris VII), thèse de doctorat, **1989**.
- [13] Cotton F.A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>e</sup> Ed., John Wiley, New York, **1988**.
- [14] Colquhoun H.M., Stoddart J.F., Williams D.J., *Angew. Chem.*, **1989**, *25*, p. 487.
- [15] Setoyama T., Che M., à paraître.
- [16] Olivier D., Bonneviot L., Cai F.X., Che M., Gühr P., Kermarec M., Lepetit-Pourcelot C., Morin B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1985**, p. 370.
- [17] Zecchina A., Spoto G., Ghiotti G., Garrone E., *J. Mol. Catal.*, **1994**, *86*, p. 423.
- [18] Feuston B.P., Garofalini S.H., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, p. 564.
- [19] Garrot J.M., thèse de doctorat, université P. et M. Curie, Paris VI, **1996**.
- [20] Che M., Cheng Z.X., Louis C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, p. 2008.
- [21] Cai F.X., Lepetit C., Kermarec M., Olivier D., *J. Mol. Catal.*, **1987**, *43*, p. 93.
- [22] Lepetit C., Kermarec M., Olivier D., *J. Mol. Catal.*, **1989**, *51*, p. 95.
- [23] Lepetit C., Kermarec M., Che M., Thomas J.M., *Colloids Surf.*, **1993**, *A72*, p. 265.
- [24] Garrot J.M., Lepetit C., Che M., *J. Mol. Catal.*, **1996**, *107*, p. 137.

# La « microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale

Nicolas Cheymol\*, Richard Emmanuel Eastes\*, Michaël Hoff\* professeurs agrégés

**Summary :** *A new way to practise experimental chemistry*

*This article introduces the concept of microscale chemistry. The microscale techniques sharply reduce the percentage of used products. The obvious lesson to be learned is never make more product than is required for subsequent work or characterization.*

*In consequence, the students can be introduced to techniques that might be too dangerous to attempt on the macroscale in an undergraduate laboratory.*

**Mots clés :** *Enseignement, microchimie, micromatériel, sécurité.*

**Key-words :** *Education, microscale, micromaterial, safety.*

Depuis quelques mois, nous avons organisé plusieurs journées d'information et de démonstration des techniques de la microchimie au département de chimie de l'École Normale Supérieure. Ces techniques ont suscité un vif intérêt de la part des participants, dont beaucoup ont manifesté la volonté de les introduire dans l'enseignement expérimental. La microchimie se développe actuellement partout dans le monde, en Asie, en Amérique du Sud, mais aussi en Europe, en Suisse et en Suède, et, à tous les niveaux, des lycées aux universités.

Le concept est cependant né aux États-Unis, où il s'est particulièrement bien développé durant les dix dernières années. Pour cette raison, c'est au National Microscale Chemistry Center (NMC<sup>2</sup>), situé près de Boston, sous la direction du professeur Mono Mohan Singh, que nous sommes allés récemment étudier plus en détail l'intérêt de ces techniques, et nous avons pu constater à cette occasion que des universités comme celle de Harvard ou comme le MIT avaient effectivement reconverti une partie de leurs installations d'enseignement en laboratoires de microchimie.

Il est intéressant de noter à quel point l'usage du micromatériel a su conquérir, jusqu'aux plus incrédules, dans tous les lieux où il a été expérimenté. De prime abord dédaignée par les puristes, parfois considérée comme une « nouvelle mode », et malgré quelques limites indéniables, la microchimie ne peut laisser indifférent. Les réserves tombent une à une devant la plus simple démonstration, et l'enthousiasme pour ce matériel qui tient dans une petite valise succède en général rapidement au scepticisme.

Dès lors, l'introduction de la microchimie dans l'enseignement français tend à s'imposer progressivement, et correspond sans nul doute à un réel besoin, en parfait accord avec les nouvelles orientations prises récemment par les programmes des enseignements secondaire et supérieur.

## Définition, principe et objectifs

On regroupe sous la dénomination de « microchimie » un ensemble

de nouvelles techniques expérimentales, dont le concept révolutionne véritablement l'approche pratique de la chimie, grâce aux multiples avantages dont il bénéficie par rapport aux techniques traditionnelles, et grâce à une étonnante facilité de mise en œuvre.

Le principe de la microchimie est simple : il consiste à réduire l'échelle des manipulations usuelles par un facteur variant de 10 à 100 (synthèses organiques, organométalliques et minérales, chimie générale et analytique). Cela a pour effet de minimiser à la fois les dangers liés à l'utilisation des pro-

\* École Normale Supérieure, Département de chimie, 24, rue Lhomond, 75005 Paris.  
E-mail : cheymol@roxane.ens.fr

duits chimiques, la production de polluants et leur rejet dans l'environnement, ainsi que l'ensemble des coûts relatifs à la mise en œuvre des séances de travaux pratiques dans les laboratoires d'enseignement des lycées et de l'enseignement supérieur (achat et stockage de réactifs chimiques, de solvants et de verrerie, retraitement des déchets).

Ces techniques présentent par conséquent un intérêt pédagogique formidable, car elles permettent d'aborder des réactions qui n'étaient pas envisageables jusqu'à présent, aussi bien pour des problèmes de sécurité que pour des raisons financières. En outre, alors qu'elles sensibilisent les élèves à la nécessité de protéger leur environnement, elles simplifient la mise en œuvre des manipulations les plus complexes, tout en initiant les étudiants à une certaine exigence de soin et de minutie, imposée par l'utilisation de micromatériel. A ce titre, elles sont à l'origine d'une nouvelle façon de considérer la chimie expérimentale.

## Un avènement inéluctable

En 1909, le Dr Friedrich Emich, auteur notamment de travaux sur la strychnine, écrivait : « *L'un des avantages les plus importants des microtechniques est la possibilité d'effectuer des expériences potentiellement dangereuses à une échelle qui permet d'éviter les désagréments, tout en repérant les étapes qui nécessiteront le plus de précautions lorsqu'il s'agira de les réaliser à plus grande échelle* ». A cette époque, les « microtechniques » mettaient en œuvre des quantités de réactifs de 100 mg à 1 g, alors que l'échelle habituelle consistait à utiliser des quantités de l'ordre de plusieurs grammes ; l'habitude de manipuler à si grande échelle se perpétua ensuite jusque dans les années 70.

Depuis, en dehors des synthèses préparatives, les quantités de produits chimiques utilisées en recherche comme en enseignement n'ont cessé de diminuer, pour atteindre un seuil imposé par la taille des instruments traditionnels (100 mg à 1 g en moyenne pour une synthèse. Dans la suite de l'article, nous qualifierons ce seuil de « moyenne échelle »). Aujourd'hui, l'attention croissante portée aux problèmes de sécu-

rité et les interrogations liées à l'impact des émanations des laboratoires (vapeurs et déchets condensés) sur la santé et l'environnement incitent à tenter de réduire au maximum la production de substances potentiellement dangereuses, ainsi que l'exposition des élèves et des chercheurs à ces substances.

Les progrès effectués dans des domaines comme la chimie organométallique rendent le problème encore plus crucial, dans la mesure où l'introduction dans l'enseignement de réactifs pouvant présenter des toxicités ou des coûts élevés, tels que les composés de coordination des métaux de transition, devient peu à peu nécessaire pour illustrer les avancées majeures de la chimie.

Enfin, afin de permettre aux lycées de respecter les exigences de nouveaux programmes de plus en plus orientés vers l'enseignement pratique, il est indispensable de mettre en œuvre toutes les méthodes susceptibles d'entraîner la réduction des achats de matériel et de produits chimiques, et par suite la réduction des coûts liés au retraitement des déchets.

Ces quelques réflexions conduisent tout naturellement à tenter de travailler à la plus petite échelle possible. La microchimie semble alors s'imposer d'elle-même, dans la mesure où elle permet de diviser par 10 à 100 les quantités de réactifs utilisés à moyenne échelle, grâce à une miniaturisation ingénieuse de l'ensemble des instruments fondamentaux utilisés en chimie expérimentale.

## La microchimie : « chimie-dînette » ou chimie réelle ?

Plusieurs interrogations viennent immédiatement à l'esprit, et toutes ont trait à la pertinence du concept : la

microchimie est-elle encore (vraiment) de la chimie ? En d'autres termes, il est indispensable de s'assurer qu'une expérience de microchimie, outre les avantages qu'elle présente et que nous détaillerons plus loin, permet à un élève d'apprendre autant que lors de la même expérience effectuée de manière « classique ». En effet, on est en droit de se demander si quelque chose n'est pas perdu lors d'une telle miniaturisation de l'expérimentation. En fait, nous pensons résolument que la réponse est non ; et, comme nous le verrons plus loin, il semblerait au contraire que la microchimie renferme une richesse pédagogique aussi large qu'inattendue.

En premier lieu, les techniques d'analyses physico-chimiques modernes permettent désormais de caractériser complètement une substance avec seulement 1 à 50 mg de produit isolé : mesures de la température de fusion ou d'ébullition, spectroscopies infrarouge et UV-visible, mesures de susceptibilités magnétiques, spectroscopies de résonance magnétique nucléaire ou d'absorption atomique sont en effet déjà des microtechniques, et plusieurs d'entre elles sont non destructives. Le *tableau 1* indique les quantités de produits nécessaires à la réalisation des méthodes d'analyses les plus courantes.

Nul besoin donc, en travaux pratiques, d'exposer chaque binôme à la manipulation périlleuse de 200 mL d'éther diéthylique lors d'une synthèse conçue pour obtenir 5 grammes de produit, s'il est possible de la réaliser à partir de quelques dizaines ou centaines de milligrammes de réactifs, et moins de 5 mL d'éther ! On évitera ainsi les coûts superflus, les risques liés à l'emploi de substances dangereuses et le problème du traitement des déchets produits, sans qu'aucun des aspects pédagogiques de l'expérience ne soit négligé.

**Tableau 1** - Quantités de produits nécessaires en fonction de la technique d'analyse employée.

Technique d'analyse	Quantité de produits nécessaire
Spectroscopie UV-visible	1 µg à 1 mg
Spectroscopie infrarouge	1 à 10 mg
Polarimétrie	1 à 10 mg
RMN du proton	10 à 50 mg
Spectrométrie de masse	1 à 10 ng
Point de fusion (banc Köfler)	40 mg

En outre, une observation attentive du matériel permet de constater que toutes les techniques de synthèse, d'extraction, de purification et d'analyse, sont accessibles par la microchimie. Celles-ci s'appliquent aussi bien à la chimie générale (microélectrolyses [1], photochimie, densimétrie, ébulliométrie, mesures de constantes thermodynamiques et cinétiques...), qu'à la chimie analytique (microdosages [2], chromatographies ionique, d'exclusion, d'affinité [3]...), ou aux réactions de synthèse (synthèses organiques et organométalliques, élaboration de molécules et de sels inorganiques). C'est indéniablement dans ces derniers domaines qu'elles offrent le plus de possibilités (techniques de chauffage et de reflux, techniques de travail sous atmosphère anhydre ou inerte, microfiltrations, extractions, techniques d'évaporation, microdistillations, entraînements à la vapeur, microrecristallisations, sublimations...). Et dans la mesure où les seules vraies différences avec les mêmes techniques utilisées à l'échelle « macro » sont leur considérable facilité de mise en œuvre et leur remarquable sûreté, la qualité de l'enseignement reste encore une fois parfaitement intacte.

### Les apports de la microchimie à l'enseignement

Le succès des techniques de microchimie tient à plusieurs avantages, dont certains ont déjà été évoqués. Ils se divisent en quatre catégories :

#### La protection de l'environnement

Dans un laboratoire d'enseignement comme dans une unité de recherche, la division par 10 à 100 des quantités de solvants et de réactifs chimiques réduit d'autant la pollution de l'eau et de l'air après les opérations de vidange ou d'incinération des déchets. Ce point est fondamental pour certains types de composés comme les sels de métaux lourds ou les dérivés halogénés [4].

Il faut noter, en outre, que la réduction des quantités de produits utilisés en travaux pratiques permet dans bien des cas de recycler simplement déchets et solvants usés, plutôt que de les incinérer.

En effet, après une séance de travail durant laquelle 10 binômes utilisent chacun 200 mL de solvant comme c'est souvent le cas, la quantité de solvant à traiter est de 2 L. Peu d'enseignants ont dans ce cas la possibilité d'entreprendre une distillation fractionnée, manipulation qui pourrait s'avérer dangereuse sur un tel volume, et les deux litres de solvant finissent au mieux dans une « poubelle à solvants », avant d'être transportés puis incinérés.

Songeons maintenant à la quantité de solvant souillé issue de la même séance de travail, au cours de laquelle la manipulation aurait cette fois été convertie en expérience de microchimie. Typiquement, pour une synthèse organique usuelle par exemple, 2 à 5 mL de solvant sont nécessaires pour la réaction, et à peu près autant pour l'extraction et la purification. En considérant que chaque binôme utilise de 5 à 10 mL d'éther en tout et pour tout, la quantité totale produite est de 50 à 100 mL ! Quoi de plus simple alors que de recycler ce solvant à l'aide d'un dispositif de distillation placé à demeure dans un coin du laboratoire sous une hotte ventilée (avec la surveillance habituelle), et réservé à cet usage ?

Non seulement la quantité de solvant utilisée a été divisée par 20 à 40, mais, de plus, cette réduction en a permis le recyclage partiel, ce qui constitue un succès supplémentaire dans la protection de l'environnement.

#### Le renforcement de la sécurité [5]

Il s'agit sans aucun doute du principal avantage pratique que présente la microchimie, et il revêt plusieurs aspects.

Le plus immédiat est lié à la réduction du contact de l'expérimentateur avec les produits chimiques, qu'il s'agisse de composés corrosifs et irritants (acides, bases, lacrymogènes), voire toxiques ou nocifs (organométalliques, solvants chlorés, aromatiques, alcènes, composés soufrés). Cet avantage peut être exploité de deux manières différentes : de prime abord, il assure un accroissement de la sécurité pour les manipulations classiques, et trouve son intérêt essentiellement dans l'enseignement secondaire ; en second lieu, un aspect plus intéressant pour l'enseignement supérieur consiste à tirer parti de

la réduction des risques qu'entraîne l'utilisation de microquantités, pour élaborer des expériences qui mettent en jeu des composés dont le danger potentiel rend réductible l'utilisation courante dans les expériences de type « macro ».

De même, la miniaturisation des expériences entraîne une forte diminution des risques d'incendies ou d'explosions, aussi bien dans les fioles de réaction (1 à 10 mL) que dans les « poubelles à solvants », remplacées par des récipients de faible contenance.

Plus spécifiquement, le remplacement des traditionnels bains d'eau ou d'huile et des chauffe-ballons - techniques dangereuses et peu commodes - par de petits bains de sable très faciles à fabriquer, est à l'origine d'un gain de sécurité considérable. Ce point est développé plus loin, dans le paragraphe intitulé « Conversion d'un laboratoire classique en laboratoire semi-micro ».

Enfin, le stockage des solvants, propres ou souillés, prend lui aussi une toute autre dimension, puisqu'il n'est plus nécessaire de conserver des litres de composés inflammables dans des armoires souvent mal protégées des sources d'ignition, ni d'entreposer en des lieux inadéquats des bidons de 10 litres de solvants usagés en attendant l'arrivée du transporteur. Un litre de solvant suffit en effet pour réaliser 10 à 20 séances de travaux pratiques, et une bouteille de chaque type de solvant usuel suffit en général au fonctionnement annuel d'un laboratoire d'enseignement équipé en micromatériel.

#### La diminution des coûts

La réduction des coûts relatifs à l'achat des réactifs et des solvants ainsi qu'au retraitement des déchets a déjà été évoquée, et tous les aspects présentés plus haut en matière de protection de l'environnement ont également des répercussions favorables sur les budgets. Les économies doivent bien entendu être comparées aux frais que représente l'équipement d'un laboratoire en micromatériel ; nous verrons plus loin combien coûte une telle reconversion, complète ou partielle, mais nous pouvons d'ores et déjà mentionner que **le prix d'achat d'un « kit » de microchimie de base ne dépasse pas**

**1 200 francs** [6], celui-ci comprenant tout le matériel nécessaire à la réalisation d'expériences en chimie inorganique et organique (matériel de synthèse, de séparation et de purification). Mais d'autres économies peuvent encore être réalisées dans plusieurs domaines.

En premier lieu, qui a un jour ouvert une mallette de micromatériel aura pu constater l'absence de fragilité de la verrerie, qu'il s'agisse des fioles ou des accessoires. En effet, leur petite taille et leur épaisseur relativement élevée autorisent des traitements que la verrerie classique (ballons, appareils de distillation...) ne supporte pas. De plus, tous les éléments sont rodés et s'assemblent grâce à des bagues de serrage fileté munies de joints qui dispensent de l'utilisation de graisse. Les montages gagnent ainsi en solidité et se désarticulent moins facilement.

En second lieu, signalons encore que si, comme cela a été évoqué plus haut, l'emploi de microquantités permet l'utilisation sans risque de produits potentiellement dangereux, la microchimie rend également possible la réalisation de réactions à base de composés coûteux comme les métaux de transition (platine, palladium, rhodium, rhénium...) ou les substances organiques optiquement pures. Cela a pour conséquence un nouvel accroissement de l'éventail et de l'intérêt des manipulations envisageables.

### L'intérêt pédagogique

Il a été montré plus haut que la crainte de voir la microchimie dénaturer l'expérimentation chimique n'était pas justifiée. Il se trouve que, en outre, plusieurs aspects en rendent la pratique enrichissante d'un point de vue pédagogique.

Le micromatériel introduit d'importantes simplifications dans l'emploi des techniques courantes, grâce à la fois à une meilleure maniabilité et à une conception plus ingénieuse des instruments. La simplification des gestes à effectuer lors d'une expérience permet alors aux élèves de se concentrer davantage sur l'essentiel, c'est-à-dire sur la problématique de la manipulation, la compréhension du mode opératoire, l'observation attentive des phénomènes mis en jeu à toutes les étapes de

la manipulation, et l'interprétation des résultats.

Cette simplicité, conjuguée à la réduction des odeurs et à un aspect ludique indéniable, contribue à procurer à la chimie expérimentale une image attrayante auprès des étudiants, ce qui constitue un progrès pédagogique manifeste.

D'autre part, confrontés à un matériel qui nécessite plus de minutie que le matériel « macro », les élèves prennent rapidement conscience de l'importance de maîtriser tout risque de perte de produit et toute source d'incertitude de mesure. Dans le cas contraire, le rendement de leur synthèse peut très vite chuter de plus de 50 %, et l'erreur relative sur le résultat de leur dosage atteindre 20 %. Par suite, il a été observé qu'ils devenaient beaucoup plus soigneux dans toutes leurs manipulations, qu'il s'agisse d'expériences de micro- ou de macrochimie.

En ce qui concerne la nature des expériences, la microchimie permet encore d'améliorer la qualité des sujets de travaux pratiques pour essentiellement deux raisons. La première a déjà été évoquée : l'utilisation de microquantités rend possible l'emploi de substances onéreuses ou dangereuses, à des niveaux de coût ou de sécurité analogues à ceux des expériences traditionnelles effectuées en mode « macro », dont résulte un élargissement de la gamme et de l'intérêt des manipulations réalisables. La seconde raison est liée au gain de temps que procure la réduction de la taille des expériences. La mise en œuvre d'une synthèse, par exemple, requiert une durée réduite de 30 à 40 % en moyenne par rapport à la même synthèse effectuée de manière traditionnelle. Pour s'en convaincre, il suffit de songer à l'allongement du temps et à l'accroissement des difficultés qui résultent de l'opération inverse, lorsque l'on transforme une synthèse test effectuée sur un gramme de réactifs, en une synthèse permettant de préparer plusieurs dizaines de grammes de produit. Ce gain de temps est lié à la fois à la diminution du temps de traitement et de purification, et du temps nécessaire pour nettoyer et ranger la verrerie après la manipulation. Ces observations sont également valables en chimie générale, où la mise en œuvre

des instruments demande très peu de temps (voir par exemple, plus loin, la description de la microburette).

### Les limites

Malgré les multiples avantages évoqués ci-dessus, il convient de rester mesuré, et d'aborder les techniques de la microchimie avec un minimum de réserves. Il est en effet certain que la microchimie ne saurait remplacer totalement l'apprentissage des techniques usuelles, et ce pour trois raisons essentielles.

Bien évidemment, certaines manipulations ne se prêtent pas à une réduction aussi drastique de la taille du matériel et des quantités de réactifs employées, et il faudra continuer à les réaliser à moyenne échelle. C'est par exemple le cas des synthèses multiétapes, de la pH-métrie, de la conductimétrie et de la potentiométrie.

En outre, il est indispensable pour un jeune chimiste de bien maîtriser les techniques classiques pour des raisons d'aptitude et de sécurité, dans la mesure où il sera amené à les utiliser dans sa carrière.

Enfin, la chimie demeure une discipline qui présente des risques, tant au niveau de la santé et de la sécurité de l'expérimentateur qu'au niveau de l'environnement, qu'il s'agisse des effluents des laboratoires ou de ceux de la grande industrie. Mais, en faisant disparaître ces périls du laboratoire d'enseignement, l'usage exclusif de la microchimie risquerait de les masquer, voire de les faire oublier. Or, la sensibilisation des élèves à la protection de l'environnement et l'évolution culturelle, dont il a été question plus haut, ne sont possibles que s'ils restent conscients des aléas que présente la pratique de la chimie. **A ce titre, l'utilisation de blouses, de gants et de lunettes de protection est plus que jamais de rigueur, même dans un laboratoire d'enseignement de la microchimie.**

Des trois constats précédents, il ressort de manière évidente qu'une conversion totale des laboratoires d'enseignement serait une erreur. Par suite, la meilleure solution semble être le mode « semi-micro », où la majeure partie des expériences sont conduites à

l'échelle « micro », mais sans perdre de vue le matériel et les techniques plus classiques. Ce mode est, de plus, tout à fait compatible avec une transformation progressive des installations d'un laboratoire d'enseignement, où le matériel est reconverti, complété ou remplacé progressivement.

### Conversion d'un laboratoire classique en laboratoire « semi-micro » [7a, b, c]

Nous avons montré plus haut que cette formule était la meilleure. Encore faut-il pouvoir effectuer la transformation de son laboratoire à moindre coût, et sans en révolutionner l'organisation. La solution réside essentiellement dans la valorisation du matériel qui s'y trouve déjà.

En chimie générale, inorganique, organique et organométallique, l'instrument de base est la pipette Pasteur dont la contenance correspond approximativement aux volumes de solvants utilisés en microsynthèse. On s'en servira pour filtrer des solutions en plaçant un minuscule morceau de coton à son extrémité ; elle remplira encore l'office d'une microcolonne à chromatographie [3], ou permettra d'effectuer des extractions de façon très simple et très efficace. La nature du matériau qui la constitue, le verre (et non le Pyrex), permettra surtout de la transformer en une multitude d'objets très utiles, à l'aide d'un petit brûleur à gaz vendu dans le commerce. Citons par exemple la réalisation de microbarreaux aimantés en un temps record, en scellant l'extrémité la plus fine de la pipette, en y plaçant un segment de trombone d'un demi-centimètre de long, et en scellant puis détachant la portion de verre entourant le métal. Il est bien sûr possible d'utiliser des barreaux en Téflon dits « grains de riz », mais leur prix de revient unitaire dépasse 10 francs, et beaucoup finissent leur vie dans le siphon d'un évier...

La valorisation du matériel courant passe également par l'utilisation de tous les petits récipients que l'on peut trouver dans son laboratoire (tubes à essais, erlenmeyers et bechers de 5 à 25 mL), et qui jusqu'à présent n'avaient pré-

senté que peu d'intérêt. Le prélèvement des réactifs est réalisé à l'aide d'éprouvettes graduées de 10 à 25 mL et de pipettes Pasteur. Pour prélever des quantités précises, on utilisera plutôt des pipettes graduées de 0,5 à 2 mL, ainsi que des seringues en plastique ou en verre de contenances comprises entre 1 et 5 mL, très pratiques pour prélever de petites quantités de réactifs. Ces dernières seront également utilisées pour des prélèvements ou des additions aux milieux réactionnels dans des conditions spécifiques (réactions en milieu anhydre ou sous atmosphère inerte). Il faudra alors les munir d'une aiguille. Des fioles jaugées de 5 ou 10 mL permettent de réaliser des solutions de concentrations précises, et sont particulièrement adaptées aux analyses quantitatives en spectroscopie UV-visible, car elles permettent d'éviter le gaspillage des produits synthétisés. De même, l'emploi de plaques utilisées en général pour les CCM (chromatographies sur couche mince) analytiques permet de réaliser des CCM préparatives à très faible coût.

L'innovation la plus spectaculaire est sans doute l'abandon définitif des bains d'eau peu commodes (température de chauffage inférieure à 100 °C, vapeur d'eau autour du montage), des chauffe-ballons, et des bains d'huile de silicone dangereux et glissants. Ces techniques de chauffage délicates seront remplacées avantageusement par des bains de sable de très petite

taille. Cette dernière caractéristique permettra d'en assurer un chauffage rapide et homogène sans agitation, par l'emploi de simples plaques chauffantes. L'apport au niveau de la sécurité est également considérable car, dans la mesure où le sable possède une faible chaleur massique et se présente sous forme de grains solides qui n'adhèrent pas à la peau, il est presque impossible de se brûler en cas de mauvaise manœuvre, contrairement à ce qui se produit avec les bains d'eau et d'huile.

En ce qui concerne les expériences élaborées de chimie organique ou organométallique, pour lesquelles le matériel « artisanal » est insuffisant, il existe des kits dans lesquels on trouve les instruments nécessaires à la réalisation de n'importe quel montage, et dont le prix unitaire varie entre 800 et 1 200 francs selon les constructeurs et la nature du contenu. Ces kits bénéficient d'une conception extrêmement ingénieuse, d'une robustesse à toute épreuve, et sont d'une simplicité d'emploi remarquable. Un kit de ce type (distribué par la société Ace-glass aux États-Unis) est présenté à titre d'exemple (figure 1).

Celui-ci comprend deux fioles coniques de respectivement 3 et 5 mL et un ballon de 10 mL. Il est cependant possible dans certaines expériences de remplacer les fioles par des tubes à essais et le ballon par un ballon de 10 mL de rodage 1. Des réfrigérants à air et à eau adaptables sur les réacteurs décrits ci-dessus sont fournis pour les

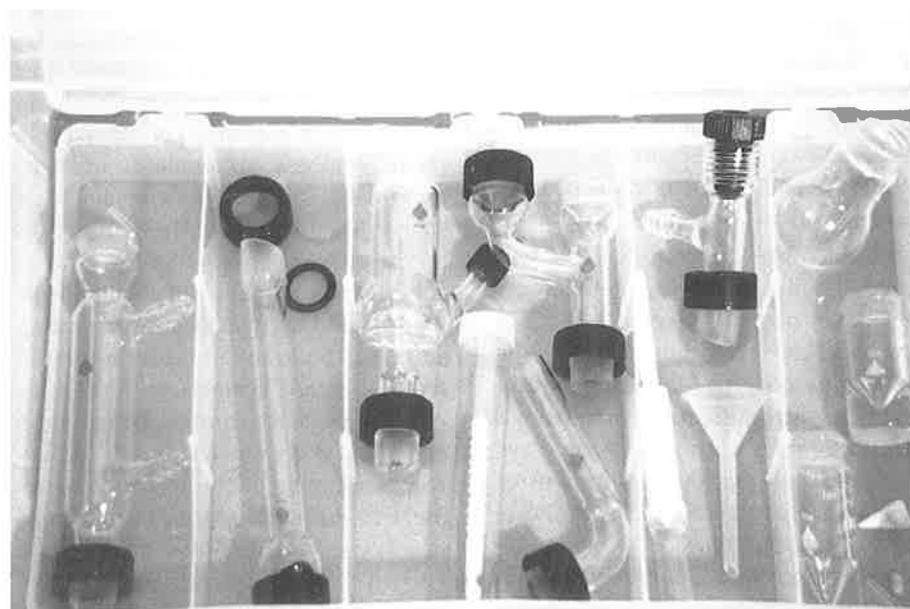


Figure 1 - Kit de microchimie : « basic kit I » (distribué par la Société Ace-Glass).

réactions qui nécessitent un chauffage à reflux. Pour additionner un réactif au cours de la réaction, il est possible d'adapter un microchandelier sur les fioles coniques ou sur le ballon de 10 mL. Par ailleurs, une microgarde à chlorure de calcium permet de travailler en conditions anhydres. Un adaptateur est également prévu pour l'utilisation d'un thermomètre, ou pour réaliser un montage sous atmosphère spécifique (vide, gaz inerte). Enfin, pour le traitement des produits de la réaction, il existe un dispositif (le tube de Craig) qui permet de collecter de petites quantités de solide, et un appareil de distillation simple ou fractionnée adapté à l'échelle de la manipulation (figure 2).

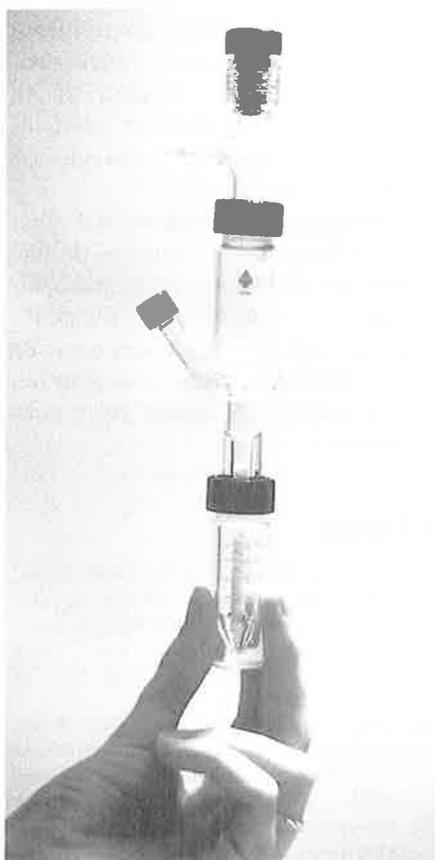


Figure 2 - Appareil à distillation muni d'une colonne à bande tournante pour séparer les constituants d'un mélange de volume compris entre 0,5 et 3 mL.

Comme on peut le constater sur la photographie, la connexion entre les différents éléments de la verrerie que nous avons présentés est réalisée par un filetage externe sur lequel se visse un capuchon. L'étanchéité est assurée par un joint. Ceci évite l'emploi de graisse qui, à cette échelle, nuirait gravement à l'état de pureté des produits et permet

de n'utiliser qu'une seule pince de fixation pour le montage.

En plus du « kit », l'acquisition de très petits büchners (également nommés entonnoirs de Hirsch) est nécessaire, car c'est lors de l'étape de filtration des solides que les pertes sont les plus importantes ; ces pertes sont en effet directement liées à la taille du filtre, qui retient inévitablement une partie des cristaux qui s'y incrustent.

De même en chimie analytique, petits récipients et pipettes de 1 à 5 mL permettent de réaliser n'importe quel dosage utilisant un indicateur de fin de réaction. La réalisation la plus spectaculaire en la matière est sans doute la confection des microburettes (figure 3) [2] : dans un premier temps, un corps de seringue de 5 mL est connecté à l'extrémité supérieure d'une pipette graduée de précision de 2 mL, par l'intermédiaire d'un court tube de caoutchouc flexible.

Ce dispositif permet d'effectuer les opérations de rinçage et de remplissage très rapidement. Il permet également de la vider lentement et de façon contrôlée lors du dosage, par simple pression sur le piston de la seringue, pour peu que l'on ait fixé, à l'extrémité inférieure de la pipette graduée, un embout en matière plastique de très faible section, du type de ceux qu'utilisent en général les biologistes à l'extrémité de leurs pipettes automatiques. Cela permet de diminuer la taille des gouttes et de mieux contrôler le débit de la pipette. L'ensemble est bien sûr fixé sur un support à l'aide d'une pince, comme une burette traditionnelle. L'instrument ainsi constitué apporte à la technique du dosage un intérêt extraordinaire en termes de commodité, de rapidité et de sécurité. En outre, la faible section de cette microburette, ainsi que le contrôle minutieux (grâce au corps de seringue et à l'embout plastique) de la taille et du nombre des gouttes qu'elle délivre, permet d'atteindre la même précision qu'une burette classique.

En dépit de la valorisation du matériel classique, quelques achats demeurent cependant indispensables lors de la restructuration du laboratoire : petites spatules, pipettes de faible contenance, petits entonnoirs, entonnoirs de Hirsch (voir ci-dessus), petites pinces pour attacher la verrerie sont des objets dont

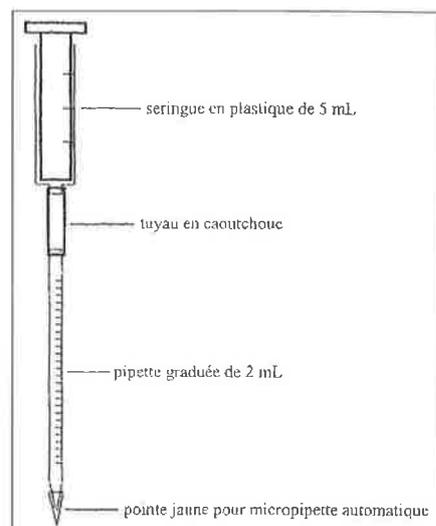


Figure 3 - Microburette.

il faut prévoir l'achat à moyen terme. En outre, un instrument est rigoureusement incontournable et malheureusement très onéreux : la balance de précision (à la précision de 1 ou 0,1 mg), pour laquelle il faut prévoir jusqu'à 10 000 francs. Cependant, son utilisation n'est bien sûr pas réservée spécifiquement à la microchimie, et il s'agit d'un achat d'une très grande utilité.

Le budget global à consacrer à la reconversion complète en mode « semi-micro » d'un laboratoire d'une dizaine de postes avoisine les 30 000 francs (cela comprend l'achat d'une balance de précision ainsi que d'une dizaine de kits). Cet investissement peut être effectué progressivement et son amortissement ne demande que quelques années, mais il demeure peu accessible pour de nombreux lycées. Toutefois, pour la plupart des expériences décrites plus haut, seul l'achat de la balance de précision est indispensable, grâce à l'utilisation ingénieuse du matériel traditionnel. Afin de rendre plus accessible ce matériel, il serait souhaitable que des constructeurs français envisagent sa commercialisation.

## Où trouver la documentation nécessaire à la conception des travaux pratiques ?

### Des ouvrages spécialisés

Le succès de la microchimie aux États-Unis a conduit plusieurs professeurs d'université - dont les respon-

sables du centre de formation de Boston - à développer une multitude de manipulations dans les divers domaines de la chimie. Ces expériences ont ensuite été publiées régulièrement dans le *Journal of Chemical Education*, puis dans des ouvrages édités essentiellement par Wiley. Un résumé de la bibliographie correspondante figure en fin d'article. En outre, nous publions, dans ce numéro de *l'Actualité Chimique*, une expérience de synthèse organique adaptée à l'enseignement supérieur, et qui ne nécessite que peu de matériel spécifique. Nous prévoyons également de publier prochainement d'autres expériences de ce type.

Enfin, un premier ouvrage en français paraîtra durant l'année 1998 et reprendra une série de manipulations simples en chimie générale, inorganique et organique.

### Conversion d'une expérience de l'échelle du gramme à l'échelle de la centaine de milligrammes [8, 9]

Il est également possible et facile de convertir la plupart des manipulations des recueils classiques d'expériences. En général, il suffit de diviser les quantités citées dans la littérature par dix ou cent, afin de travailler sur une quantité de réactifs comprise entre 50 et 500 mg. A cette échelle, il est très important d'apporter un soin particulier à la manipulation. Il pourra ainsi être nécessaire d'employer des solvants anhydres en les séchant sur colonne d'alumine et de sécher la verrerie avant utilisation. Il faut, de plus, toujours veiller à ce que la quantité de produit obtenu suffise pour les analyses nécessaires à l'identification du composé. Pour cela, il faut tenir compte du rendement de la réaction, calculer la quantité de produit attendue, identifier la technique de purification et la méthode d'analyse.

Dans l'exemple ci-dessous, nous avons choisi d'illustrer le changement d'échelle sur la synthèse d'un organomagnésien. Le *tableau II* présente les quantités de réactifs nécessaires selon l'échelle à laquelle on réalise cette réaction.

*Remarque* : A l'échelle micro, il est nécessaire d'employer une goutte de

Tableau II.

Produits	Quantité macro	Quantité micro
Éther diéthylique	200 mL	2 mL
Bromobenzène	10 mL	100 µL
Magnésium sec	2,4 g	24 mg
1,2-Dibromoéthane	—	1 goutte

1,2-dibromoéthane, afin d'activer le magnésium.

Le passage d'une quantité macro à une quantité micro permet de réaliser la synthèse magnésienne en toutes sécurités grâce à la faible quantité d'éther diéthylique employée : 10 postes nécessitent 20 mL d'éther en version microchimie par rapport à 2 L en version macro !

### Conclusion

Qu'on la considère sous l'angle de la pédagogie, de la sécurité, de la protection de l'environnement, ou sous un angle économique, la microchimie semble être en parfaite adéquation avec les exigences de l'enseignement actuel de la chimie expérimentale. Plus qu'une nouvelle façon de manipuler, sa pratique relève d'une nouvelle façon de considérer la chimie dans son ensemble : « *Reproduire exhaustivement les avancées de la chimie moderne, de la manière la plus simple et la plus sûre possible, dans une attitude de respect de la nature* », telle est la façon dont nous concevons l'enseignement pratique de la chimie.

La conversion d'un laboratoire classique en laboratoire « semi-micro » nécessite toutefois un investissement initial important, que nombre de lycées ne semblent pas être en mesure de pouvoir fournir, malgré l'assurance d'un amortissement rapide, puis d'économies certaines après quelques années. Mais nous avons montré qu'avec un peu d'ingéniosité et grâce à la valorisation du matériel classique, il était possible de réaliser la plupart des expériences du niveau secondaire sans autre matériel spécifique qu'une balance de précision.

En ce qui concerne l'enseignement supérieur, le problème semble moins crucial, ce qui permet, aux enseignants des classes de BTS, des IUT, des classes préparatoires aux grandes

écoles, de l'université et des écoles d'ingénieurs, d'aborder l'ensemble des techniques sous l'approche « micro », et de bénéficier de tous les avantages que nous avons exposés.

### Perspectives

Lors des XV<sup>e</sup> JIREC se déroulant à Besançon en mai 1998, sur le thème « Sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement de la chimie », nous présenterons quelques manipulations très faciles et rapides à mettre en œuvre.

Nous envisageons également d'organiser encore plusieurs journées de formation aux techniques de la microchimie dans les mois à venir, auxquelles pourront participer des enseignants de toute la France, dans des conditions qui restent à définir. N'hésitez pas à nous contacter !

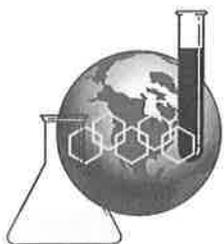
### Références

- [1] Singh M.M., Szafran Z., Pike R.M., Davis J.D., Leone S.A., Microscale electrolysis : synthesis of iodoform, its characterisation, Faraday's laws, and Avogadro's number, *J. Chem. Ed.*, vol 72, janv. **1995**, 1, p. A4-A6.
- [2] Singh M.M., Szafran Z., Pike R.M., Construction and use of an inexpensive microburet, *J. Chem. Ed.*, vol. 68, mai **1991**, 5, p. A125.
- [3] Cheymol N., Hoff M., Expérience en version microchimie : extraction d'un produit naturel, *Bull. Un. Phys.*, déc. **1997**, 799, p. 2111-2116.
- [4] Alazard J.P., Picot A., Que deviennent les déchets chimiques de laboratoire ?, *L'Actualité Chimique*, juin **1997**, 6, p. 20-30.
- [5] a) Martin N.H., Waldman F.S., The three R's of resource management in the undergraduate organic chemistry laboratory, *J. Chem. Ed.*, vol. 71, nov **1994**, 11, p. 970-971 ; b) Szafran Z., Singh M.M., Pike R.M., The microscale inorganic laboratory safety, economy and versatility, *J. Chem. Ed.*, vol. 66, nov. **1989**, 11, p. A263-A267.
- [6] Micro/mini-lab, kits and components, Ace Glass catalog 9306.

- [7] a) Zipp A.P., Introduction to « the microscale laboratory », *J. Chem. Edu.*, vol. 66, nov. 1989, 11, p. 956-957 ; b) Wood C.G., Microchemistry, *J. Chem. Ed.*, vol. 67, juillet 1990, 7, p. 596-597 ; c) Zubrick J.W., *The organic chem lab survival manuel, a student's guide to techniques*, 3<sup>e</sup> éd., John Wiley, New York, 1992.
- [8] Perlmutter H.D., Kapichak R.K., A multiscala approach to organic chemistry laboratory, introduction of kilo-scale experiments, *J. Chem. Ed.*, vol. 69, juin 1992, 6, p. 507-508.
- [9] Silberman R.G., Runing a microscale organic chemistry lab with limited resources, *J. Chem. Ed.*, vol. 71, juin 1994, 6, p. A140-A141.

### Bibliographie disponible

- Szafran Z., Pike R.M., Foster J.C., *Microscale General Chemistry Laboratory with Selected Macroscale Experiments*, Wiley, New York, 1991.
- Singh M.M., Pike R.M., Szafran Z., *Microscale Experiments for General and Advanced General Chemistry*, Wiley, New York, 1994.
- Singh M.M., Szafran Z., Pike R.M., *Microscale and Selected Macroscale Experiments for General Advanced General Chemistry, an Inovative Approach*, Wiley, New York, 1995.
- Szafran Z., Pike R.M., Singh M.M., *Microscale Inorganic Chemistry : A Comprehensive Laboratory Experience*, Wiley, New York, 1991.
- Mayo D.W., Pike R.M., Trumper P.K., *Microscale Organic Chemistry, 3rd Edition*, Wiley, New York, 1994.
- Mayo D.W., Pike R.M., Trumper P.K., *Microscale Organic Laboratory with Multistep and Multiscale Syntheses, 3rd Edition*, Wiley, 1994.
- Wilcox C.F. & M.F., *Experimental Organic Chemistry : Small Scale Approach, 2nd Edition*, Prentice Hall, 1994.
- Pavia D.L., Lampman G.L., Kriz G.S., Engel R.G., *Introduction to Organic Laboratory Techniques : a Microscale Approach*, 2nd Edition, Saunders College Publishing, 1995.



## 30<sup>e</sup> Olympiade Internationale de Chimie 5 - 14 juillet 1998, Melbourne, Australie

<http://www.ch.adfa.oz.au/ASO/ICHO/30ICHO/PrepProblems.html>

### Étapes de la préparation

La 30<sup>e</sup> Olympiade Internationale de Chimie sera précédée par une préparation intensive, à l'issue de laquelle les étudiants seront sélectionnés par deux épreuves. Cette préparation s'adresse aux élèves de première année des Classes Préparatoires scientifiques, de toutes filières (PCSI, TPC, BCPST, MPSI), et se déroule en trois temps :

- 1<sup>re</sup> période (décembre à mai) : la préparation s'effectue au sein de la dizaine de centres ouverts cette année, sous forme de cours théoriques complémentaires des programmes de chimie des Classes Préparatoires, et orientés spécifiquement vers le type d'épreuve qui sera proposée par le pays organisateur. A l'issue de ces cours, une épreuve théorique permet de présélectionner 18 candidats.

- 2<sup>e</sup> période (fin mai-début juin) : les candidats présélectionnés sont invités à effectuer un stage pratique intensif d'une semaine à Paris, à l'issue duquel une épreuve pratique permet de sélectionner les quatre étudiants qui représenteront la France aux épreuves finales à Melbourne.

- 3<sup>e</sup> période (début juillet) : les 4 lau-

réats bénéficient de 4 journées de révisions intensives à la carte avant le départ de la délégation.

### Déroulement du séjour

Les épreuves se déroulent les premiers jours. Le pays organisateur propose des sujets qui permettent de tester les aptitudes des candidats d'une manière qui n'est pas la plus habituelle en première année de Classes Préparatoires. Le jury attend des réponses précises sur des formulaires où la place est limitée (les copies sont corrigées en parallèle par les enseignants de l'équipe et par le jury du pays d'accueil, qui ne possède pas nécessairement la langue des candidats). La majorité des points est souvent attribuée à l'élégance et à la rapidité avec lesquelles le résultat a été obtenu. De plus, le mode de raisonnement exigé s'écarte en général des résultats directs du cours et fait appel à des qualités dont la maîtrise représente un défi intellectuel très motivant : le candidat doit lui-même gérer son temps et décider de l'attitude à adopter en termes d'efficacité.

Les organisateurs profitent ensuite de l'Olympiade pour faire découvrir la culture de leur pays à tous les participants.

Cette manifestation est ainsi essentiellement une occasion de rencontres et de nouvelles amitiés entre jeunes rassemblés au départ par une passion commune de la chimie. Les candidats de chaque délégation sont pris en main par un étudiant du même âge, qui possède, en plus de l'anglais, la langue maternelle de ses invités et leur sert de guide pendant toute la durée du séjour.

### Coordination nationale

- Anne SERANI,  
École Normale Supérieure, Département de Chimie, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01 44 32 32 65.  
Fax : 01 44 32 34 65.
- Damien LAVERGNE  
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Laboratoire de Synthèse Organique, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01 44 27 67 44.  
Fax : 01 44 07 10 62.
- Julien LALANDE,  
Lycée Condorcet, Paris,  
20, rue du Chaufour, 59110 La Madeleine.  
Tél. : 03 20 51 03 41.

**Avec le soutien du ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie, de l'Union des Industries Chimiques, de l'École Normale Supérieure et de l'École Polytechnique.**

# Expérience en version « microchimie » : addition d'un organocuprate sur une énone

Nicolas Cheymol\*, Richard-Emmanuel Eastes\*, Michaël Hoff\* professeurs agrégés

**Summary :** *A microscale experience : synthesis in situ of an organocuprate and reaction with an enone*

*One of the major reasons for the introduction of microscale experiments is to decrease the quantity of potentially hazardous products and solvents in the laboratory. So we propose an illustration of the advantages with a conjugated addition with lithium dimethylcuprate on cyclohexenone.*

**Mots clés :** *Techniques de la microchimie, organocuprate, addition conjuguée.*

**Key-words :** *Microchemistry technics, organocuprate, conjugated addition.*

Dans l'article précédent, nous avons annoncé que l'utilisation des techniques de microchimie n'était pas restreinte aux expériences les plus simples ; la manipulation, que nous présentons ci-dessous, en est l'illustration.

Parmi les notions fondamentales qui figurent dans tous les cours de chimie organique de l'enseignement supérieur, la chimie organométallique est une discipline incontournable. Elle permet en effet la mise en œuvre de synthèses très sélectives. Il est donc important de pouvoir l'illustrer expérimentalement. Cependant, les précautions que nécessite l'utilisation des réactifs organométalliques rendent les manipulations souvent délicates. La microchimie permet justement de remédier à cet inconvénient par l'emploi de microquantités de composés souvent très réactifs et parfois toxiques, ce qui minimise les risques encourus lors de leur utilisation. Elle présente, en outre, l'avantage de n'utiliser que peu de matériel spécifique à la microchimie.

## Expérience

L'action d'organocuprates sur les énones (composés possédant un groupe carbonyle et une fonction éthylénique en  $\alpha$  de celui-ci) conduit de façon régiosélective à un produit d'addition-1,4. L'organocuprate sera ici engendré *in situ*, par une réaction de transmétallation, à partir du méthyllithium et de l'iodure de cuivre (I) (schéma 1) [1]. Étant donnée la grande réactivité de ces composés et leur sensibilité vis-à-vis de l'eau, on travaillera à basse température et sous atmosphère de diazote.

### Matériel :

Ballon de 10 mL  
Microchandelier

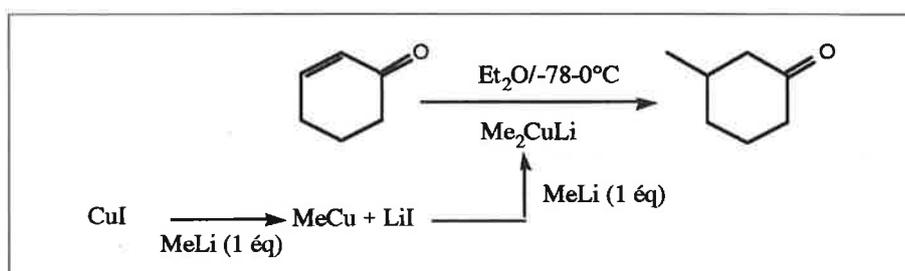


Schéma 1.

Thermomètre  
3 seringues en verre (1 mL, 2 mL, 5 mL)  
Ballon de baudruche  
Barboteur  
Agitateur magnétique  
Cristallisateur de 50 mL  
Fiole de 3 mL  
Erlenmeyer de 25 mL  
Ampoule à décanter de 60 mL  
Décapeur thermique ou « sèche cheveux »

Bouchons en Téflon (ou septum)

### Produits :

Iodure de cuivre (I) sec  
Éther diéthylique anhydre  
Méthyllithium à 2 mol/L  
Cyclohexénone  
Tampon ammoniacal pH=8  
Solution de NaCl saturée  
Sulfate de magnésium anhydre  
Carboglace  
Acétone

\* École Normale Supérieure, Département de chimie, 24, rue Lhomond, 75005 Paris.  
E-mail : cheymol@roxane.ens.fr

La manipulation du méthyllithium et de l'éther diéthylique est délicate. Il faut éliminer de la pailleuse toute source de chaleur et d'ignition. Le méthyllithium s'enflamme spontanément au contact de l'eau. La seringue utilisée pour la manipulation du méthyllithium sera donc lavée à l'acétone. De plus, ce réactif étant sensible à l'air, il est important de le prélever sous atmosphère inerte en utilisant un ballon rempli de diazote.

De plus, les cuivreux sont instables à température ambiante et se décomposent. Il convient donc de les manipuler avec précaution. Toutefois le méthylcuivre ne se décompose que pour des températures supérieures à 0 °C.

### Synthèse *in situ* de l'organocuprate

Munir un ballon de 10 mL d'un microchandelier, de deux bouchons en Téflon (ou des septums si vous ne possédez pas le kit de microchimie). Remplir un ballon de baudruche de diazote et l'adapter sur le montage à l'aide d'une aiguille enfoncée dans la capsule en Téflon (ces capsules sont très facilement traversées par les aiguilles). Aménager une sortie vers un barboteur (*figure 1*). Chauffer toute la verrerie au décapeur thermique (ou au sèche cheveux) afin d'éliminer toute trace d'eau. Laisser refroidir le montage sous courant de diazote.

Ajouter rapidement dans le ballon 190 mg (1 mmole) d'iodure de cuivre (I) (placés préalablement 3 heures à

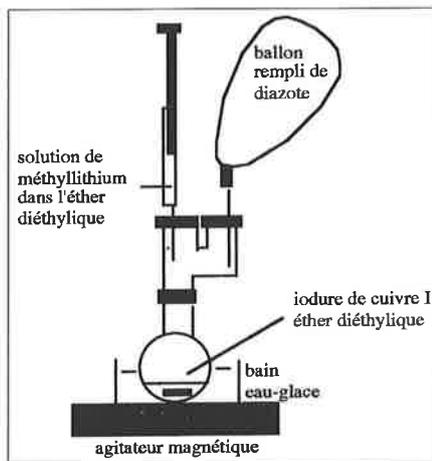


Figure 2 - Addition de l'organolithien sur l'iodure de cuivre (I).

l'étuve) en ouvrant l'un des bouchons. Refermer. A l'aide d'une seringue en verre de 5 mL, introduire 4 mL d'éther diéthylique anhydre. Placer le ballon dans un bain de glace et maintenir une agitation vigoureuse. Ajouter 0,5 mL (1 mmole) de méthyllithium commercial de concentration 2 mol/L dans l'éther diéthylique (si la concentration est plus faible, ajuster les proportions). Le mélange prend une coloration jaunorange et un précipité apparaît. Ajouter à nouveau 0,5 mL (1 mmole) de méthyl lithium (*figure 2*). La coloration disparaît et la solution devient limpide. Refroidir alors le mélange à - 78 °C dans un cristalliseur de 50 mL contenant de l'acétone saturée en carboglace.

### Addition sur la cyclohexénone

Dans une fiole de 3 mL peser 100 mg (1 mmole) de cyclohexénone, rajouter

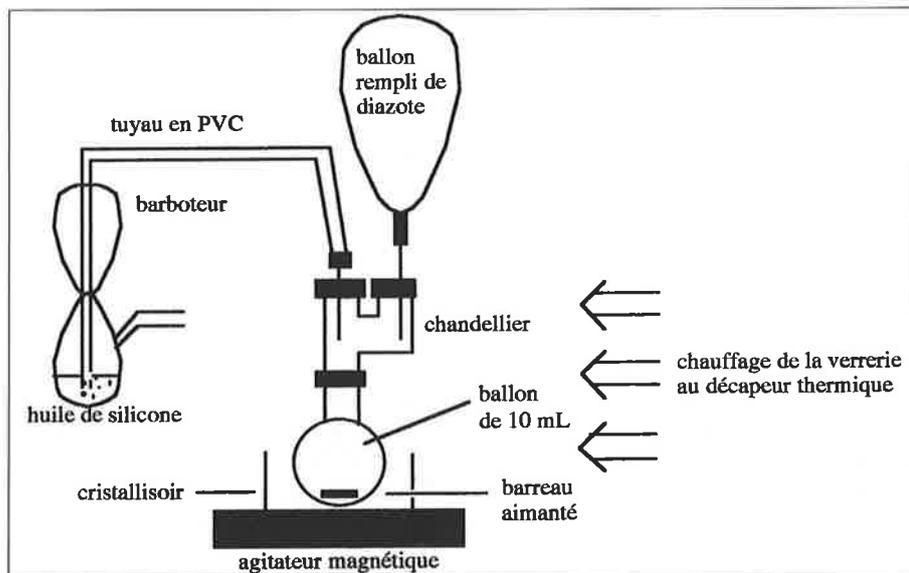


Figure 1 - Réalisation du montage sous atmosphère anhydre.

1 mL d'éther diéthylique anhydre et agiter jusqu'à dissolution. Prélever la solution à l'aide d'une seringue en verre de 2 mL, l'ajouter goutte à goutte au mélange précédent. La solution prend une teinte jaune. Maintenir l'agitation à - 78 °C pendant 15 minutes, puis à 0 °C pendant 45 minutes.

Verser le mélange dans un erlenmeyer de 25 mL contenant 10 mL de tampon ammoniacal de pH = 8 et agiter vigoureusement. Il apparaît deux phases, la phase aqueuse ayant une couleur bleue intense. Verser le tout dans une ampoule à décanter de 60 mL et extraire la phase aqueuse avec trois fois 5 mL d'éther diéthylique. Réunir les phases organiques et les laver avec 5 mL d'une solution saturée en chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer et évaporer l'éther à l'évaporateur rotatif. On récupère 80 mg (rendement de 70 %) de produit sous forme d'une huile.

### Caractérisation

- **Infrarouge** : 2 955, 2 928, 2 870  $\text{cm}^{-1}$  :  $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$  ; 1 709 :  $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$  ; plus de bande correspondant à la vibration  $\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ .

- **RMN  $^1\text{H}$  200 MHz (dans  $\text{CDCl}_3$ )** : le signal caractéristique est situé à 0,96 ppm (3H, d, J = 6Hz) ; il prouve que l'addition s'est bien effectuée en position 1-4. Le groupe méthyle apparaît sous forme d'un doublet, par couplage avec le protons porté par l'atome de carbone n° 3. De plus, il n'y a plus de signaux dans la région des protons vinyliques.

- **Chromatographie en phase gazeuse** : (Carbowax x20 M ;  $T_{\text{four}} = 130 \text{ °C}$  ; P = 2 bar)

Temps de rétention de la 3-méthylcyclohexanone : 4 minutes ; il n'y a aucun autre pic.

## Commentaires

### Préparation de l'organocuprate [2]

La formation des organocuprates nécessite l'emploi de solvants anhydres. Ces composés étant très sensibles, il convient de travailler sous atmosphère inerte, par l'emploi de diazote ou d'argon. On chasse l'air conte-

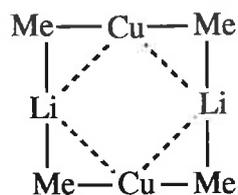
nu dans le ballon par une circulation de diazote, tout en chauffant la verrerie afin d'éliminer les traces d'eau présentes sur les parois.

Les organocuprates étant très réactifs, on travaille de plus à basse température afin de mieux contrôler la réaction, comme c'est souvent le cas en laboratoire de synthèse lorsque l'on manipule des dérivés organométalliques. Dans ces conditions, et pour des temps de réaction courts, la formation des produits s'effectue sous **contrôle cinétique**.

Lors de l'addition d'un équivalent de méyllithium sur l'iodure de cuivre (I), il se forme l'organocuiivreux MeCu de couleur jaune, insoluble dans l'éther diéthylique. L'addition d'un second équivalent de méyllithium sur le cuiivreux conduit à la disparition du précipité et à l'organocuprate Me<sub>2</sub>CuLi, soluble de couleur vert d'eau dans l'éther diéthylique.

### Structure de l'organocuprate [2, 3]

La structure des organocuprates en solution a été établie par Pearson en 1976. En solution dans l'éther diéthylique, le diméthylcuprate existe sous forme d'un dimère, et forme un complexe plan carré dans lequel chaque groupe méthyle est lié à deux atomes, un de lithium et un de cuivre. Dans cette structure, la liaison carbone-cuivre est très solide tandis que la liaison carbone-lithium est faible.



### Addition sur les énones [4]

Sur les composés qui présentent une fonction énone, il est possible de réaliser une addition-1,2 ou 1,4 en sélectionnant le composé organométallique. Avec les organolithiens (R-Li), l'addition se fait en 1,2 alors qu'avec les organocuprates, elle s'effectue en 1,4 (schéma 2).

Pour le justifier, on peut utiliser la théorie de Pearson, qui utilise les notions de dureté et de mollesse relatives des réactifs. On montre facilement que le site 2 est dur alors que le site 4

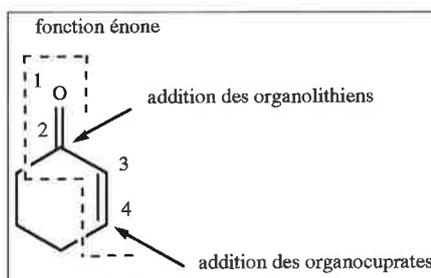


Schéma 2.

est mou. Dans le cas d'un site dur, la charge portée par le site chargé du réactif contrôle la réaction ; plus elle est marquée et localisée, plus la réaction est facile et rapide (on se place bien évidemment dans le cas d'un contrôle cinétique). Dans le cas d'un site mou, la réaction est sous contrôle orbitalaire : pour faciliter la réaction, il faut que la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) du nucléophile et l'orbitale la plus

basse vacante (BV) de l'électrophile soit la plus faible possible, et que les lobes des atomes interagissants soient les plus gros possibles.

Le mécanisme concernant le transfert d'un groupe méthyle du diméthylcuprate sur la position 4 de l'énone n'est pas encore complètement élucidé. En 1976, House proposa un mécanisme conforme aux résultats expérimentaux. Toutefois, il n'a jamais été possible d'observer d'intermédiaires radicalaires. Ce mécanisme débute par un transfert monoélectronique entre le diméthylcuprate et l'énone, pour aboutir à un radical anion (schéma 3).

Il est suivi du couplage entre les deux espèces (schéma 4).

Dans un second temps intervient un transfert intramoléculaire du groupe méthyle de l'organocuprate puis régénération de la cétone (schéma 5).

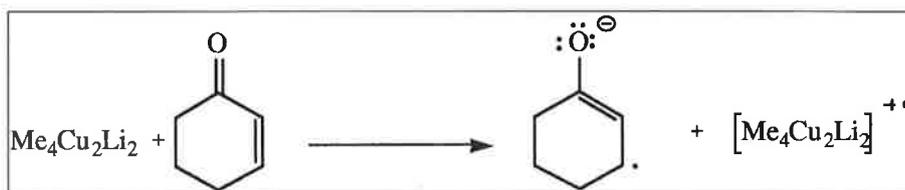


Schéma 3.

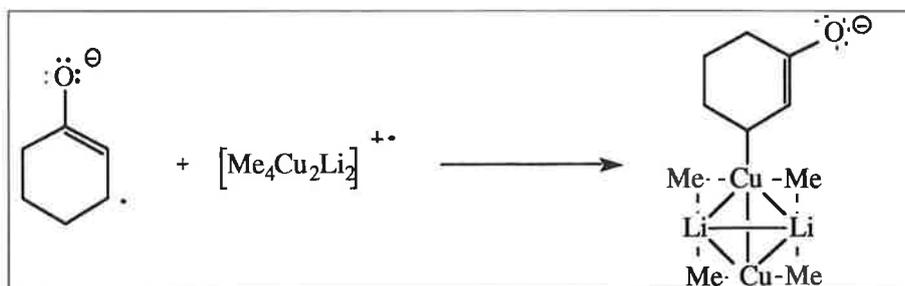


Schéma 4.

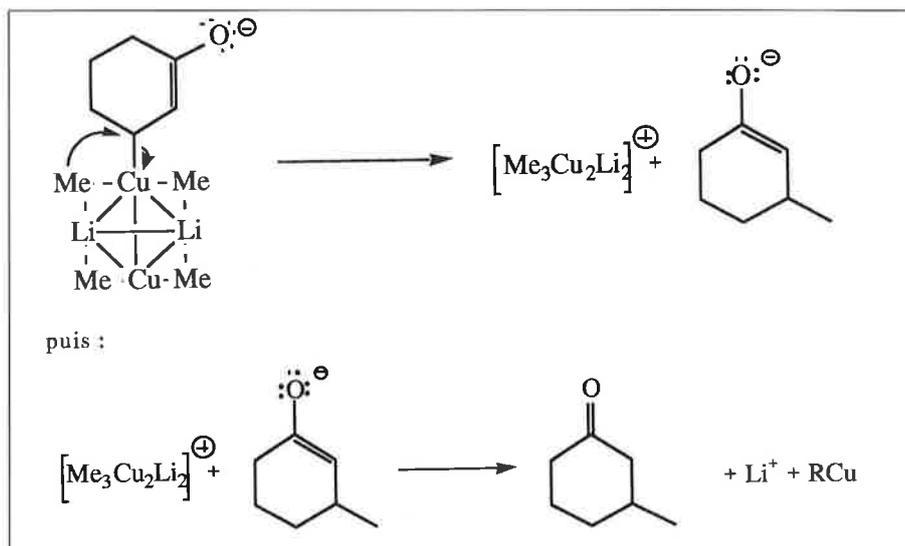


Schéma 5.

Tableau I - Pourcentage d'addition-1,4 en fonction du solvant.

Solvant	Temps de réaction	Pourcentage d'addition-1,4
Ether diéthylique	15 mn	> 95 %
Tétrahydrofurane (THF)	3 h	0 %

Toutefois ce mécanisme semble peu vraisemblable. Ce qui est clairement établi, c'est que l'addition-1,4 dépend énormément du solvant et du cation alcalin (le lithium ici). En effet, en présence d'éther couronne complexant le cation lithium, la réaction d'addition-1,4 n'a plus lieu. De plus, l'emploi d'un solvant peu donneur de doublets d'électrons donne de meilleurs résultats. Le *tableau I* indique le temps de réaction et le pourcentage d'addition-1,4 du diméthylcuprate sur la cyclohexénone en fonction de la basicité de deux solvants.

Il semblerait que l'atome d'oxygène de l'énone chélate l'atome de lithium, et que la liaison éthylénique pointe son orbitale antiliante  $\pi^*$  vers une orbitale d du cuivre. Le *schéma 6* montre la structure de l'ensemble.

En présence d'un solvant fortement donneur de doublets non liants (par exemple le THF), le lithium se chélate

préférentiellement à l'atome d'oxygène du solvant.

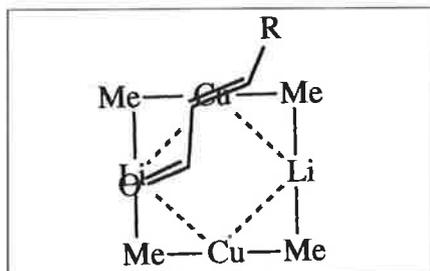


Schéma 6.

### Étape d'élimination du cuivre dans le milieu réactionnel

Afin d'éliminer les traces de cuivre (I) du mélange réactionnel, on lave le milieu par une solution tampon d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium. Cela permet la formation du complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  de couleur bleue intense, par oxydation du cuivre (I) en cuivre (II) avec le dioxygène de l'air.

## Conclusion

L'introduction des dérivés organométalliques en chimie organique a ouvert de larges champs d'applications en synthèse. Ainsi, l'utilisation des organocuprates rend possible certaines substitutions nucléophiles difficiles à réaliser avec d'autres dérivés organométalliques (ouverture des époxydes par exemple).

L'apport de la microchimie pour cette manipulation est incontestable vu les réactifs employés. Elle permet l'introduction de réactions modernes en chimie expérimentale dans les laboratoires d'enseignement sans risques pour les manipulateurs.

## Références

- [1] *Organic syntheses*, collective volume VI, 1988, p.666-669.
- [2] Normant J.F., Quelques aspects des dérivés organométalliques en chimie organique, *Bul. Uni. Phys.*, vol. 85, nov. 1991, 738, p.1333-1349.
- [3] Jenkins P.R., *Organometallic reagents in synthesis*, Oxford chemistry primers, Oxford Science publication, 1996.
- [4] Elschenbroich Ch., Salzer A., *Organometallics a concise introduction*, 2nd revised edition, VCH, 1992.

# Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

## Chapitre 9 : chimie industrielle\* (fin\*\*)

### Générateurs électrochimiques et électrolyse

#### 1 - Accumulateurs au plomb

Parmi les accumulateurs, on utilise dans les voitures ceux dits « au plomb » dont le schéma d'un élément est le suivant :

Grille de Pb, Pb, PbSO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq / PbSO<sub>4</sub>, PbO<sub>2</sub>, grille de Pb.

Les potentiels des couples mis en jeu sont :



1.1 - Quels sont les pôles de la « pile » ?

R : PbO<sub>2</sub> : pôle +    Pb : pôle -

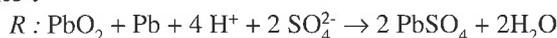
1.2 - Calculer sa fem.

R : 1,69 - (-0,35) = 2,04 V

1.3 - Combien d'éléments faut-il associer pour obtenir une batterie de 12 V ? Comment ?

R : Il faut 6 éléments en série.

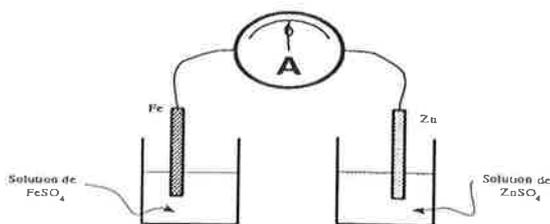
1.4 - Quelle réaction a lieu quand l'accumulateur débite ?



Bordeaux, 1989 - Grenoble, 1989

#### 2 - Pile fer - zinc

2.1 - Que faut-il ajouter au schéma ci-dessous pour qu'il soit compatible avec l'idée que vous vous faites d'une pile ?



R : Il manque un pont d'électrolyte entre les 2 récipients.

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

\*\* Les premières parties de ce chapitre sont parues dans le n° 10 (octobre 1997), 11 (novembre 1997) et 12 (décembre 1997).

2.2 - On donne  $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0,44 \text{ V}$   
 $E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$

Quelle est la fem de la pile ainsi constituée ?

R :  $| (-0,76) - (-0,44) | = 0,32 \text{ V}$

2.3 - Quand la pile débite, l'élément fer subit-il une oxydation ou une réduction ?

R : Une réduction.

2.4 - Dans quel sens le courant circule-t-il dans le circuit extérieur et quel est le pôle positif ?

R : Du fer (positif) vers le zinc.

2.5 - Écrire les demi-équations électroniques qui interviennent au niveau de chaque électrode et en déduire l'équation-bilan de la réaction qui se produit quand la pile débite.

R : - A l'anode  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

- A la cathode  $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$

- Globalement  $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$

2.6 - La concentration de la solution de sulfate de zinc augmente-t-elle ou diminue-t-elle ?

R : Elle augmente.

Créteil, 1989 - Lille, 1989

#### 3 - Pile lithium/iode

Pour alimenter les stimulateurs cardiaques, on utilise des piles au lithium. Voici les caractéristiques de l'une d'entre elles.

Couples : Anode  $\text{Li}^+/\text{Li} \quad E^\circ = -3,02 \text{ V} \quad \text{Li} = 7 \text{ g.mol}^{-1}$   
Cathode  $\text{I}_2/\text{I}^- \quad E^\circ = +0,53 \text{ V} \quad \text{I} = 127 \text{ g.mol}^{-1}$

Électrolyte : anhydre.

Capacité chimique théorique : 2,4 Ah

Capacité utile : 1,8 Ah.

Fem pratique : 2,8 V

Intensité du courant débité :  $I = 100 \mu\text{A}$

Masse : 23 g.

3.1 - Écrire les équations des réactions qui ont lieu à chaque électrode quand la pile débite et indiquer les polarités.

R :  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$  pôle -

$\text{I}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-$  pôle +

3.2 - Pourquoi l'électrolyte doit-il être anhydre ?

R : Parce que le lithium réagirait violemment avec l'eau.

**3.3 - Quelle est l'autonomie d'une telle pile ?**

R :  $1,8 / (100 \times 10^{-6}) = 18\ 000$  heures = 750 jours = 2 ans.

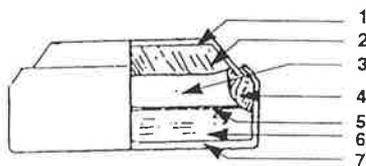
**3.4 - Quelles masses de lithium et d'iode doit renfermer la pile pour obtenir une telle autonomie ?**

R :  $MLi = (1/96500) \times (7/1) \times 100 \times 10^{-6} \times 18\ 000 \times 3\ 600 = 0,47$  g  
 $MI_2 = 8,53$  g

Nice-Toulon, 1990

**4 - Pile à l'oxyde d'argent (pile bouton)**

Une pile bouton comporte les couches successives suivantes :



- 1) Couvercle en acier au cuivre formant borne (-)
- 2) Poudre de zinc (dans un polymère)
- 3) KOH concentré saturé en  $Zn(OH)_4^{2-}$  formant électrolyte
- 4-5) Membrane en polymère perméable aux  $OH^-$  et joint isolant

- 6) Mélange  $Ag_2O$  + graphite
- 7) Fond en acier au nickel formant borne (+).

**4.1 - Écrire les équations des réactions qui ont lieu aux pôles (+) et (-) et le bilan, lorsque la pile débite.**

R :  $Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$   
 $Zn + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$

Bilan  $Ag_2O + H_2O + Zn + 2OH^- \rightarrow 2Ag + Zn(OH)_4^{2-}$

**4.2 - On étudie la décharge de cette pile à courant constant. La pile débite 100  $\mu A$  pendant 31 jours. Quelle quantité d'électricité q (en coulombs) a été fournie par la pile pendant cette décharge ?**

R :  $100 \times 10^{-6} \times 31 \times 24 \times 3\ 600 = 268$  C

**4.3 - Quelle masse d'oxyde d'argent a été consommée pendant cette décharge ? ( $Ag_2O = 232$  g.mol<sup>-1</sup>).**

R :  $M = (1/96\ 500) \times (232/2) \times 268 = 0,32$  g

Reims, 1991

**5 - Électrolyse du chlorure de sodium**

L'électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium est utilisée industriellement.

**5.1 - L'anode est-elle l'électrode où se passe l'oxydation ou la réduction ?**

R : L'oxydation (départ des électrons).

**5.2 - Dans ce procédé, la cathode et l'anode sont respectivement**

Fe, Ti   Fe, Pt   Pt, Hg   Hg, Pt   Hg, Ti

R : Fe, Ti (procédé à membrane) ou Hg, Ti (procédé au mercure).

**5.3 - Quels sont les produits fabriqués ?**

R : Chlore, soude (eau de Javel et éventuellement chlorate de sodium si on laisse ces 2 produits réagir).

**5.4 - Écrire les équations des réactions sur chaque électrode.**

R : - Anode :  $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

- Cathode :  $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

**5.5 - Si le rendement de l'électrolyse était de 100 %, en combien de temps obtiendrait-on 1 kg de chlore dans les conditions suivantes :**

Intensité du courant : 100 000 A  
 ddp entre anode et cathode : 3,6 V

R : - La ddp n'influe pas sur le rendement horaire.

-  $M = A.I.t/n.f \rightarrow t = 27$  s

**5.6 - Quel constituant mis en jeu présente le plus grand danger pour l'environnement ?**

R : Le mercure.

Pau, 1989 - Reims, 1989 - Besançon, 1990

**6 - Métallurgie de l'aluminium**

Le minerai d'aluminium est la bauxite renfermant de l'alumine hydratée  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  et des impuretés (oxydes de fer, silice). Pour produire le métal, on électrolyse l'alumine  $Al_2O_3$  fondue extraite de la bauxite.

**6.1 - L'aluminium est très répandu dans la nature. Quel est son rang et derrière quels autres éléments ?**

R : Oxygène : 49 %   Silicium : 26 %   Aluminium : 8 %

**6.2 - En admettant que la bauxite contienne 75 % d'alumine transformée en aluminium au cours de l'électrolyse, quelle est la masse minimale de ce minerai nécessaire à la fabrication d'une tonne de métal ( $Al = 27$  g.mol<sup>-1</sup>).**

R :  $(54 + 48) / (0,75 \times 54) = 2,52$  t

**6.3 - Lors de l'électrolyse, tout se passe comme si l'oxyde  $Al_2O_3$  était dissocié en cations  $Al^{3+}$  à la cathode et en anions  $O^{2-}$  oxydés à l'anode. Écrire ces réactions et la réaction-bilan.**

R :  $2Al^{3+} + 6e^- \rightarrow 2Al$   
 $3O^{2-} \rightarrow 3/2 O_2 + 6e^-$   
 $2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow 2Al + 3/2 O_2$

**6.4 - Quelle est la durée de l'opération si l'intensité du courant est de 250 000 ampères ?**

R :  $10^6 = (1/96\ 500) \times (27/3) \times 250\ 000 \times t$   
 $\rightarrow t = 11$  h 55 min  $\approx 12$  h

Rouen, 1990

Ce deuxième recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades Nationales de la chimie (Ve, VIe, VII Olympiades) a été réalisé par Mmes N. Berlemont, J. Fournier, D. Zan et MM. A. Betencourt, M. Burie, J.-P. Foulon, D. Hatat, A. Morizot, Fr. Mugnier, R. Panico.

Le sommaire et le plan des chapitres peuvent être consultés sur le serveur Internet de l'Union des Physiciens :

[http://www2.cnam.fr/~haage/UDP\\_test/index.htm](http://www2.cnam.fr/~haage/UDP_test/index.htm)

# Que deviennent les radionucléides chez l'homme et dans son environnement ?\*

**Henri Métivier\*\*** directeur de recherches, membre du comité 2 de la CIPR

**Summary :** *What do the radionuclides become in man and in his environment ?*

*Humans are radioactive and live surrounded by radioactivity. This radioactivity results from natural and man-made radionuclides. The biological effects of these radionuclides, incorporated either by ingestion or inhalation, is the same regardless of their origin, but is greatly affected by their physical and chemical form. To increase the level of radiological protection, the International Commission for Radiological Protection recommends that the physical and chemical properties of radionuclide pollutants be taken into consideration, hence according chemists the importance they deserve in this multidisciplinary world.*

**Mots clés :** *Radionucléides, homme, environnement, radioprotection.*

**Key-words :** *Radionuclides, man, environment radiological protection.*

**N**e dites pas à Robert Guillaumont que je fais de la radioprotection, il me croit encore radiochimiste. Telle est la raison de cet article présenté dans le cadre de la célébration du centenaire de la découverte de la radioactivité par la Société Française de Chimie.

L'homme est radioactif et baigne dans la radioactivité ; les activités nucléaires, qu'elles soient industrielles ou médicales peuvent augmenter cette radioactivité et l'irradiation de l'homme qu'il soit membre du public ou travailleur. Les règles actuelles de la radioprotection ont pour objectif de limiter aussi bas que raisonnablement possible cette irradiation sans pour autant entraver ces activités si elles sont bénéfiques.

La référence à l'irradiation naturelle est incontournable et sera au cœur de cet exposé mais, dans le cadre de la Société Française de Chimie, l'accent sera porté plus spécialement sur

l'apport de la chimie et de la radiochimie dans un monde qui ne peut être efficace que pluridisciplinaire.

Les règles de la radioprotection sont toutes issues des recommandations d'une organisation internationale non gouvernementale, la Commission Internationale de Protection Radiologique (CIPR) dont les membres sont cooptés, tous les quatre ans, sur des bases de reconnaissance internationale. Ces experts le sont à titre personnel et ne représentent, théoriquement, ni les intérêts de leur pays ni ceux de leur employeur. La pérennité de cette institution, créée en 1928, prouve que cette indépendance a été globalement conservée.

Ces recommandations ont pour l'instant toujours été reprises, plus ou moins rapidement, par les états ; ainsi, les dernières recommandations publiées en 1990 ont été reprises par l'Union européenne le 13 mai 1996, sous forme de directives, qui devraient être transformées par les États membres en textes nationaux avant le 13 mai 2000.

Le système de radioprotection se base sur trois grands principes fondamentaux : la justification qui stipule que toute activité doit apporter un bénéfice à titre individuel ou collectif ; le principe d'optimisation qui demande que les irradiations supplémentaires liées à ces activités soient aussi basses que raisonnablement possible, compte tenu des facteurs économiques et sociaux ; et, enfin, le principe de limitation qui interdit qu'une pratique ne conduise à une irradiation du public ou des travailleurs supérieure à des limites recommandées par la CIPR. Dans l'encadré sont appelées les définitions des grandeurs et unités utilisées en radioprotection. Dans ses derniers textes, sous l'impulsion de son comité 2, chargé du calcul des doses reçues par irradiation, la CIPR a demandé que le calcul des doses, et par conséquent l'estimation du risque, soit la plus réaliste possible et prenne mieux en compte les caractéristiques physico-chimiques des polluants. C'est dans ce

\* Exposé présenté à la Journée de conférences organisée par la SFC, le 15 mai 1997 à la Maison de la Chimie à Paris, dans le cadre de la célébration du Centenaire de la découverte de la radioactivité par Henri Becquerel.

\*\* Institut de Protection et de Sureté Nucléaire (IPSN), BP 6, 92265 Fontenay-aux-Roses Cedex.  
Tél. : 01.46.54.75.40.  
Fax : 01.46.54.79.71.

## Grandeurs et unités utilisées en radioprotection

### Activité :

Le nombre de désintégrations par unité de temps. Le becquerel (Bq) est le nom spécial de l'unité de désintégration :  $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$ .

### Dose absorbée :

La dose absorbée est la quantité d'énergie délivrée par les radiations ionisantes à la matière de masse  $dm$ , ainsi  $D = de/dm$ , le nom spécial pour l'unité de dose absorbée est le gray (Gy).

### Dose absorbée à l'organe :

La dose absorbée étant définie en un point, la CIPR a introduit (Publication 71) la notion de la dose absorbée à l'organe qui est la moyenne de la dose absorbée en chaque point de l'organe. Cette définition s'avère utile pour mieux définir la dose moyenne à l'organe lorsque l'irradiation est hétérogène ; irradiation neutronique ou alpha.

### Dose équivalente à l'organe :

La dose équivalente à l'organe  $H_{T,R}$  dans un tissu T liée à l'irradiation par le rayonnement R est donnée par l'équation :

$$H_{T,R} = W_R D_{T,R}$$

où  $D_{T,R}$  est la dose absorbée à l'organe T par l'irradiation R et  $W_R$  le facteur de pondération<sup>1</sup> lié à la nature du rayonnement R.

La dose équivalente totale,  $H_T$ , est la somme de  $H_{T,R}$  pour tous les types de rayonnement.

Le facteur de qualité étant sans dimension, l'unité est la même que pour la dose absorbée ;  $\text{J.kg}^{-1}$  et son nom spécial est le sievert (Sv).

### Dose efficace :

La dose efficace est la somme des doses équivalentes pour chaque organe ou tissus de l'organisme pondérées par un facteur dépendant de la sensibilité aux effets stochastiques du tissu irradié  $W_T$ . Ces facteurs de pondération<sup>2</sup> étant normalisés, leur somme est égale à 1.

La dose efficace s'exprime donc par l'expression :

$$E = \sum_T W_T H_T$$

Le facteur de pondération tissulaire étant sans dimension, l'unité est la même que pour la dose absorbée et la dose équivalente à l'organe ;  $\text{J.kg}^{-1}$  et son nom spécial est comme pour la dose équivalente à l'organe le sievert (Sv).

### Quantités de radioprotection spécialement liées à la contamination interne

#### Dose équivalente engagée :

La dose équivalente engagée  $H_T(t)$  est l'intégrale dans le temps du débit de dose équivalente dans un tissu ou organe

particulier, où  $t$  est le temps d'intégration en années, de 50 ans pour les adultes et de l'incorporation à l'âge de 70 ans pour les enfants.

#### Dose efficace engagée :

La dose efficace engagée est la somme des doses équivalentes engagées où  $t$  est le temps d'intégration en années, de 50 ans pour les adultes et de l'incorporation à l'âge de 70 ans pour les enfants.

#### Limite annuelle d'incorporation (LAI) :

Pour un radionucléide donné, c'est l'activité incorporée en un an conduisant à la dose efficace engagée de 20 mSv. La LAI n'est plus donnée dans les publications de la CIPR les plus récentes (67, 68, 69 et 74). Sont données les doses par unité d'incorporation (DPUI) que le législateur peut transformer en LAI en faisant le rapport avec la limite de 20 mSv. Cette modification dans l'expression des facteurs de doses est faite pour rappeler qu'une LAI peut être spécifique à une pratique si le calcul des DPUI à conduit, pour ces pratiques spécifiques, à des valeurs différentes de celles données par défaut par la CIPR. Il appartient aux autorités nationales de valider le mode d'établissement de ces LAI spécifiques.

#### Limite dérivée de concentration d'un radionucléide dans l'air (LDCA) :

C'est la concentration moyenne annuelle dans l'air inhalé qui, pour 2 000 heures de travail par an, entraîne une incorporation égale à la LAI ( $\text{Bq/m}^3$ ).

#### Notes

<sup>1</sup>La publication 60 de la CIPR attribue à chaque type de rayonnement les facteurs de pondération suivants :

- Photons de toutes énergies	1
- Électrons et muons de toutes énergies	1
- Neutrons énergie < 10 keV	5
10 -100 keV	10
100 keV- 2 MeV	20
2 MeV- 20 MeV	10
> 20 MeV	5
- Protons autres que protons de recul, énergie > 2 MeV	5
- Alpha, fragments de fission, noyaux lourds	20

<sup>2</sup>La publication 60 de la CIPR attribue les facteurs de pondération tissulaires suivants pour les organes spécifiés :

- Gonades	0,20
- Moelle osseuse	0,12
- Colon	0,12
- Poumon	0,12
- Estomac	0,12
- Vessie	0,05
- Sein	0,05
- Œsophage	0,05
- Thyroïde	0,05
- Peau	0,01
- Surface osseuse	0,01
- Autres tissus ou organes	0,05

Pour des raisons de calcul, les « autres tissus ou organes » comprennent la glande surrénale, le cerveau, l'intestin grêle, les reins, les muscles, le pancréas, la rate, le thymus, et l'utérus.

contexte que la place de la chimie est essentielle pour mieux évaluer la dose et donc le risque après incorporation de radionucléides.

## L'environnement, source de contamination

Il existe quatre sources de contamination de l'homme par des composés radioactifs : l'absorption digestive, l'inhalation et, pour les travailleurs, l'absorption cutanée et la blessure. L'inhalation et la voie digestive seront pour les populations, liées à l'incorporation de radionucléides naturels ou artificiels suite aux rejets autorisés des industries nucléaires. Ces rejets en situation normale sont toujours très faibles et bien en deçà de la radioactivité naturelle. Nous avons vu par le passé qu'ils pouvaient devenir importants, lors d'accidents tel celui de Tchernobyl. Pour les travailleurs, les contaminations seront le plus souvent liées à l'inhalation de composés radioactifs, les techniques de protection font que les niveaux de contamination resteront le plus souvent très faibles. La blessure, en général en boîte à gants, beaucoup plus rare, pourra conduire par contre à des contaminations importantes.

La figure 1 explique le cheminement des radionucléides dans l'environnement et comment ils peuvent atteindre l'homme. En cas de rejet nucléaire, l'homme peut être irradié par immersion dans le panache, par irradiation liée au dépôt sur le sol, mais aussi, pour les situations à long terme, par la contamination de la chaîne alimentaire. Ainsi, les essais d'armes nucléaires dans l'atmosphère ont rejeté jusqu'en 1963, près de 4,2 tonnes de plutonium dans l'atmosphère. Ces rejets ont contaminé toutes les populations de l'hémisphère nord, entre 10 à 20 Bq par individu ; en moyenne, 10 % de cette contamination avait pour origine l'inhalation de particules et 90 % l'ingestion de produits alimentaires contaminés par les retombées sur le sol des particules émises. Dans le cadre de l'accident de Windscale en 1957, l'ingestion était également une source importante de contamination potentielle, mais les autorités britanniques ont pris rapidement des mesures de restriction de la

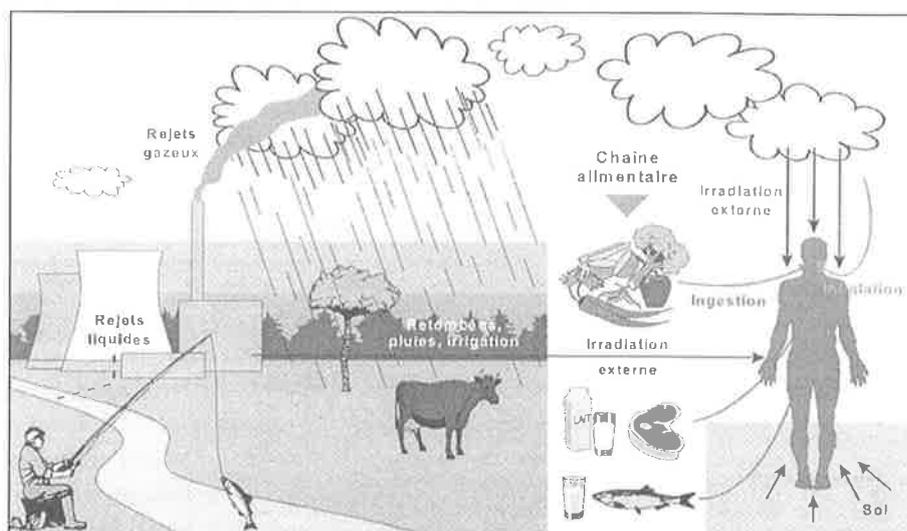


Figure 1 - Les différentes voies d'exposition du public.

consommation du lait pour limiter la contamination des populations, plus particulièrement celle des enfants, par l'iode radioactif émis.

Les mouvements et la distribution des radionucléides dans un écosystème terrestre sont contrôlés par différents mécanismes où la physico-chimie des polluants joue un rôle important.

Si faibles soient-ils, les rejets des usines sont mesurables par les techniques radiochimiques. Nous connaissons ainsi le devenir des masses d'eau en Manche et Mer du Nord et avec grande précision les impacts dans ces mers des différentes sources de contamination que sont les usines de Sellafield ou de la Hague, mais aussi les eaux de ruissellement des sols contaminés par l'accident de Tchernobyl (figure 2).

Ces études ont montré que les rejets de l'usine de la Hague n'atteignaient pas les côtes anglaises entraînées, par un courant fort en Manche, vers la Mer du Nord. Nous savons maintenant que les eaux entrant en Manche sont légèrement contaminées par les rejets de

Sellafield en mer d'Irlande, par contournement d'une partie de ces eaux, de l'Irlande et de l'Islande par la côte ouest du Groenland.

Des mesures effectuées par l'IPSN en 1991-1993 ont montré que la contamination des eaux de la Manche dans le Nord Cotentin par le plutonium était de  $10-30 \cdot 10^{-6} \text{ Bq.L}^{-1}$ , valeur qu'il faut comparer à la teneur en uranium naturel qui est de  $39 \cdot 10^{-3} \text{ Bq.L}^{-1}$ .

Au niveau des sols, la concentration moyenne en plutonium est de  $0,1-1 \text{ Bq.kg}^{-1}$  dans la couche supérieure de l'hémisphère nord. Des niveaux plus élevés existent sur des lieux d'accidents,  $2\,500 \text{ Bq.kg}^{-1}$  à Rocky Flats (Colorado)  $10\,000 \text{ Bq.m}^2$  à Palomarès en Espagne.

La figure 3 montre les niveaux de contamination en  $^{137}\text{Cs}$  sur le sol européen après l'accident de Tchernobyl.

La contamination de la chaîne alimentaire conduit pour les actinides à des résultats opposés en mer ou sur le continent. En mer, les organismes vivants ont le plus souvent un effet concentrateur. En fin de chaîne, la

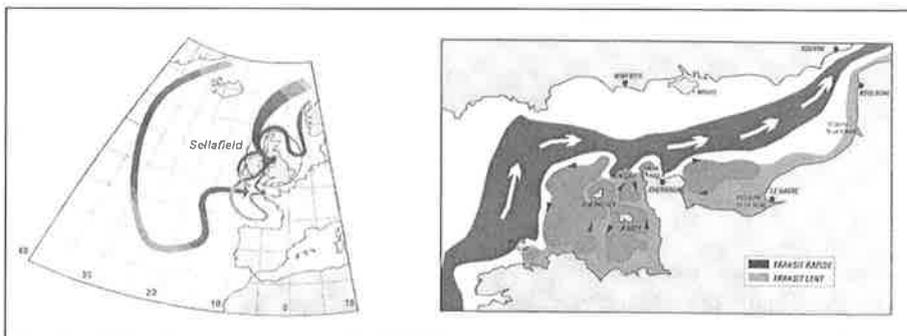


Figure 2 - Impact des usines de Sellafield et de la Hague, dans les mers proches.

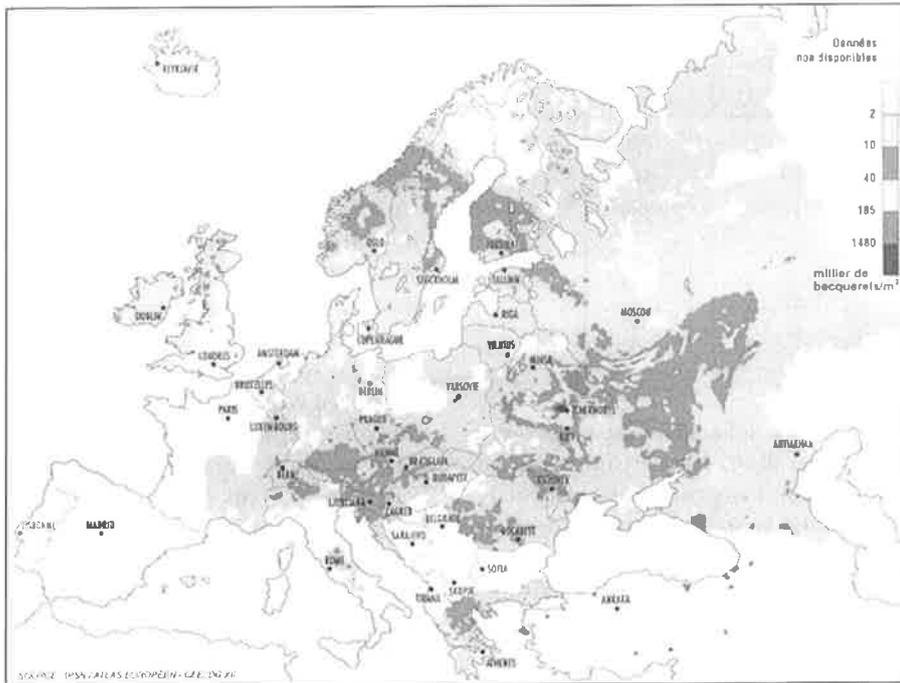


Figure 3 - Dépôt de  $^{137}\text{Cs}$  en Europe dû à l'accident de Tchernobyl (source Atlas Européen, DG XII).

concentration dans les êtres vivants sera supérieure à celle de l'eau. Le bigorneau est un exemple typique qui s'est illustré par son rôle dans la contamination d'un groupe critique anglais par du plutonium, il y a une vingtaine d'années. En 1996, la concentration en plutonium dans les algues du Nord Cotentin était de  $0,05$  à  $0,18 \text{ Bq.kg}^{-1}$ , soit 100 000 fois plus que dans l'eau de mer, dans les patelles elle était de  $0,014$  à  $0,03 \text{ Bq.kg}^{-1}$  soit 10 000 fois plus que dans l'eau.

A l'inverse, le transfert terrestre est une succession de dilutions successives, qui conduit, toujours pour le plutonium, à des concentrations des aliments  $10^6$  à  $10^9$  inférieures à la concentration au niveau du sol ; le transfert du sol à la plante n'est jamais supérieur à  $1.10^{-3}$ , tout comme celui de la plante à l'animal, et si nous mangeons ces animaux, le transfert intestinal est au plus de  $5.10^{-4}$ . Le risque pour l'homme sera donc négligeable.

Le site de fixation au niveau du vivant est aussi un facteur important pour la contamination de l'homme. Le césium se fixe dans la chair ou le muscle, l'iode au niveau du lait, et ces deux éléments présentent des coefficients de transferts assez élevés tout au long de la chaîne alimentaire ; la dilution sera faible, leurs radionucléides seront des risques potentiels élevés

pour l'homme. A l'inverse, un poisson ou un mammifère terrestre contaminé par du Pu, Ra ou Sr, ne seront pas un risque important pour l'homme car ces radionucléides se fixent au niveau du squelette, qui est non consommé.

A l'exception des régions contaminées de l'ex-URSS, la source d'irradiation interne la plus importante pour les populations résulte de l'inhalation du

radon, issus des sols radifères. La figure 4 montre la concentration moyenne en radon dans les habitats européens en fonction des différentes régions.

Plus anecdotiques, bien que significatives, sont les concentrations de radionucléides dans les eaux minérales. Le tableau I, obtenu à partir de valeurs publiées par l'OPRI, donne les valeurs des concentrations en radionucléides des eaux minérales françaises les plus connues.

### La chimie des traces et la complexation

Il est maintenant acquis que la concentration en radionucléide est un facteur essentiel pour expliquer le devenir biologique de certains actinides et tout particulièrement celui du plutonium. A forte concentration, si le plutonium est sous forme de nitrate, il forme des colloïdes et précipite dans l'organisme, au niveau du site d'entrée : sa migration vers les autres organes, os et foie par exemple, en est ralentie. A faible concentration, il est plus fortement complexé par les ions citrates, présents dans les fluides biologiques et notamment dans le sang à la concentration de  $10^{-5} \text{ M}$  : il migre plus facilement vers le foie et l'os.

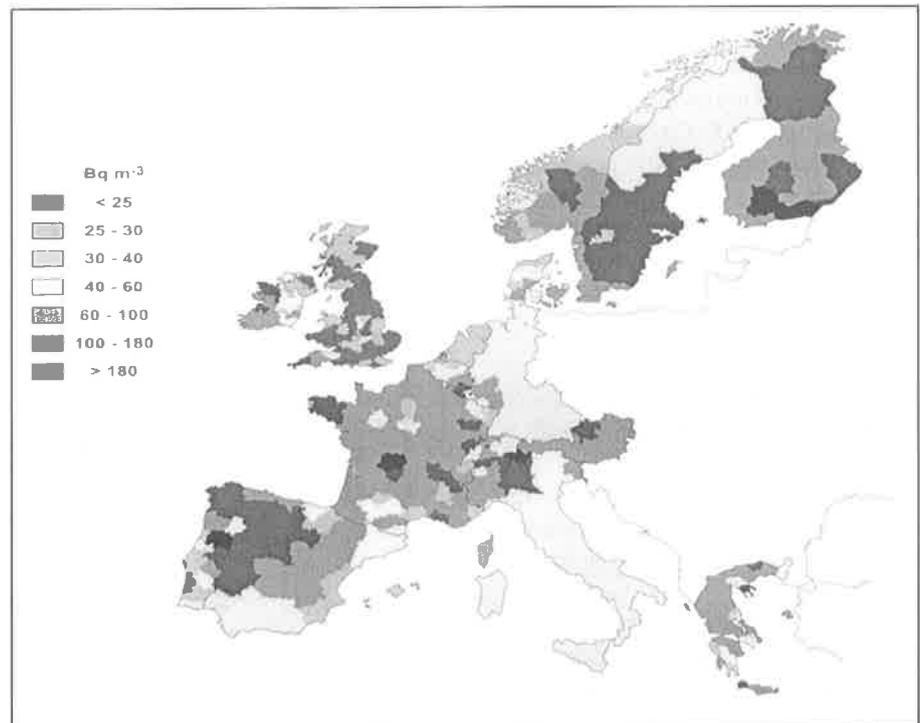


Figure 4 - Concentration de radon à l'intérieur des bâtiments en Europe (source CCE).

**Tableau I** - Activité de plusieurs eaux minérales françaises (mBq.L<sup>-1</sup>) [Rémy et Lemaître, 1990].

Radionucléide	Évian Cachat	Volvic	Contrexéville	Vittel	Perrier Vergèze	St Yorre Royale	Badoit St Galmier
<sup>226</sup> Ra	40	40	27	29	26	250	240
<sup>228</sup> Ra	4	4	2,7	2,9	2,6	500	170
<sup>234</sup> U	15	12	19	15	40	130	2 500
<sup>235</sup> U							44
<sup>238</sup> U	15	12	19	15	40	26	900
<sup>210</sup> Pb	28	28	19	20	18	175	168
<sup>210</sup> Po	16	16	10	11	10	100	96

Il y a donc deux « chimies du plutonium », celle du chimiste dans les laboratoires ou lors de contaminations très importantes, mais aussi une chimie des traces, largement dominée par les ligands présents dans les fluides biologiques ; c'est celle que l'on rencontrera le plus souvent.

Il existe une relation directe entre la forme physico-chimique complexante et son devenir dans l'organisme.

La stabilité du complexe citrate avec le radionucléide est un point clef dans le devenir du radionucléide. Injecté à forte concentration, le citrate de thorium, par exemple, pas assez stable, forme des colloïdes et précipite au niveau du foie. Injecté à faible concentration, le thorium reste sous forme monomérique et se dépose dans l'os. Cette partition entre os et foie, les deux principaux organes de dépôt, est également dépendante de la stabilité du complexe citrique pour les lanthanides. Plus le complexe est stable, plus grande sera la fixation osseuse (figure 5). Ceci s'explique par le fait que le débit sanguin dans le foie est plus élevé qu'au niveau de l'os, et les complexes les moins stables, résidant moins longtemps dans le sang, se fixeront en priorité dans l'organe le plus irrigué.

### La biocinétique et le calcul des doses reçues

La figure 6 illustre de manière simplifiée le cheminement des radionucléides dans l'organisme selon la porte d'entrée.

Lorsqu'un individu incorpore un radionucléide, l'irradiation continue même après l'arrêt de la contamination. Si la période radioactive du radionucléide est longue, la dose d'irradiation

dépendra de deux facteurs, sa période radioactive d'une part, et son temps de séjour dans l'organisme d'autre part (période biologique). Pour le plutonium 239 par exemple, ce temps de séjour est proche de notre durée de vie, il faut près de 100 ans pour éliminer la moitié du plutonium fixé dans l'os, de 20 à 40 ans pour éliminer la moitié du plutonium fixé dans le foie. Pour le césium 137 il faut de 80 à 100 jours, la femme

éliminant le césium plus vite que l'homme, cette différence semblant plus liée à la masse musculaire qu'à un effet de sexe. Il faut environ 10 jours pour éliminer la moitié du tritium incorporé, moins de 5 jours pour l'enfant.

La figure 7a montre la concentration en plutonium des populations de l'hémisphère nord contaminées par le plutonium des retombées des essais d'armes en fonction du temps. Sur la figure 7b sont portées les charges corporelles en césium 137 des populations suédoises après les mêmes essais d'armes puis après l'accident de Tchernobyl. Dans ce cas, la période d'élimination reflète la période de biodisponibilité du césium dans l'alimentation, supérieure à la période biologique du césium d'un individu.

Il faut bien séparer la notion de temps de séjour d'un radionucléide et son incorporation dans l'organisme, le plutonium l'illustre très bien. Une fois fixé

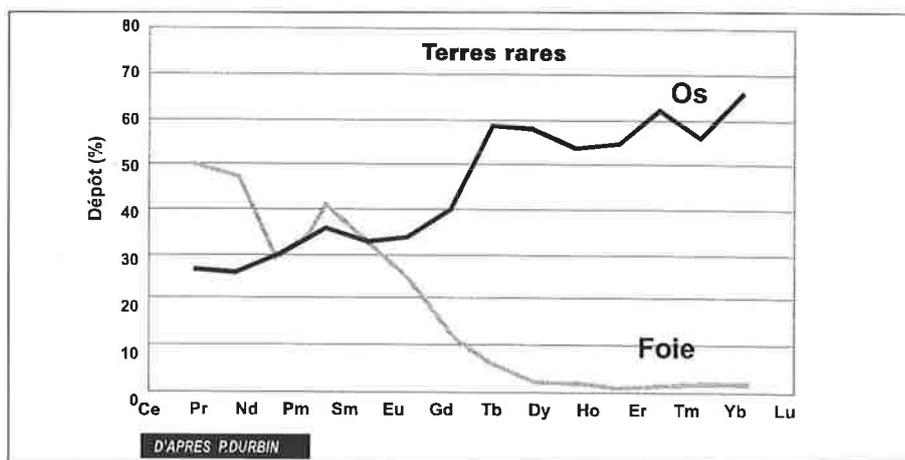


Figure 5 - Influence de la constante de stabilité du complexe citrique sur la nature du dépôt au niveau osseux ou hépatique.

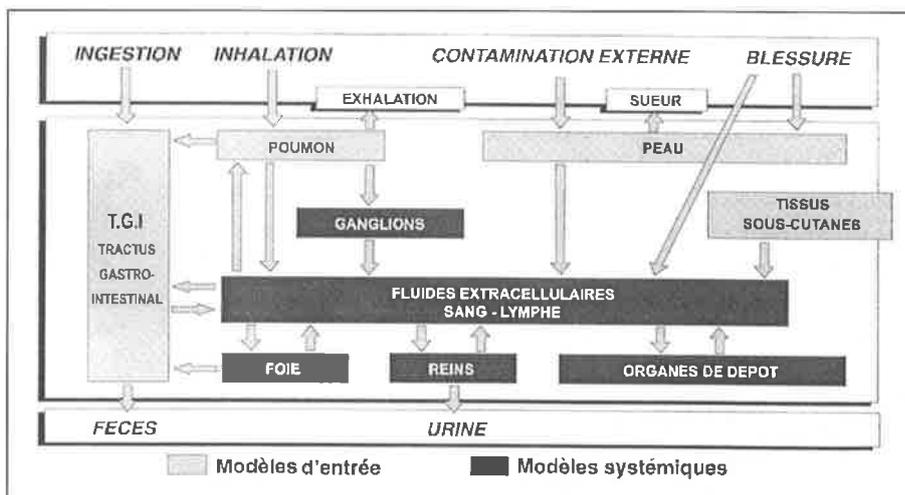


Figure 6 - La notion de modèle.

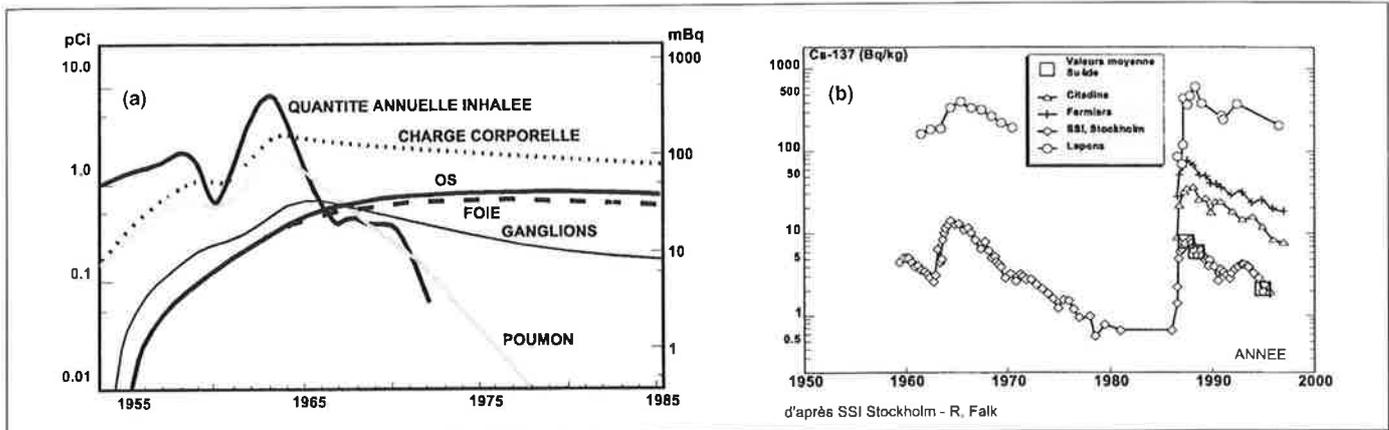


Figure 7 - Concentration du <sup>239</sup>Pu dans la population de l'hémisphère nord (7a) et du <sup>137</sup>Cs en Suède (7b).

dans l'os, le plutonium y reste longtemps, mais la quantité qui y sera transférée peut varier selon qu'il se trouve dans un aliment ou sous forme d'oxyde. Par exemple, si l'on ingère un aliment contaminé par 10 000 Bq de plutonium, 5 Bq passeront la barrière intestinale et 2 Bq se retrouveront dans l'os. Sous forme d'oxyde, ce sera 50 à 100 fois moins. Ces 2 Bq s'élimineront lentement. A l'inverse, si nous incorporons 10 000 Bq de tritium ou de césium, ils se retrouveront tous dans le sang, mais le tritium s'éliminera avec une période moyenne d'environ 10 jours, le césium avec une période de 80 à 100 jours. Le calcul des doses tient compte de ces différences.

Pour prendre en compte ce temps de séjour dans l'organisme, la CIPR a introduit, il y a une vingtaine d'années, le concept de dose engagée qui est la somme des doses reçues annuellement, pendant 50 ans pour un adulte, après une incorporation. Cette dose engagée, exprimée en sievert, permet d'évaluer le risque d'apparition d'un cancer radioinduit après une telle contamination. Chez l'enfant, on calcule cette dose jusqu'à ce qu'il atteigne 70 ans, quel que soit son âge le jour de la contamination. Ce concept permet d'évaluer le risque qu'encourt réellement une personne contaminée, puisqu'on calcule la dose qu'elle recevra durant pratiquement toute son existence.

Le calcul de ces doses engagées est difficile car il est impossible de faire des mesures de la radioactivité d'une personne contaminée pendant 50 ans. Il nous faut donc bâtir des modèles dosimétriques pour effectuer ces calculs.

Ces modèles sont développés par le comité 2 de la CIPR et repris par prati-

quement toutes les autorités sanitaires dans le monde. La CIPR a récemment réactualisé la majorité de ces modèles dosimétriques, forts de nombreuses expérimentations faites chez l'animal, enrichis du retour d'expérience lié au suivi des travailleurs contaminés ou des populations après des accidents tels Goiania ou Tchernobyl par exemple.

Les modèles biocinétiques de la CIPR se répartissent en deux types ; les modèles d'entrée et les modèles systémiques.

Les modèles d'entrée, alimentaire, respiratoire et blessure, sont fortement influencés par la physico-chimie des formes incorporées. A l'inverse, les modèles systémiques qui décrivent le devenir des éléments à partir de leur forme circulante dans le sang seront des modèles par famille d'éléments, alcalins, alcalino-terreux, actinides, etc., puisqu'une fois transformés sur le site

d'entrée, le devenir biologique des radionucléides dépendra essentiellement de la forme chimique circulant dans le sang.

Le modèle respiratoire (publication 66 de la CIPR, 1994) permet de connaître, lorsque nous inhalons des poussières, le site et l'importance du dépôt au niveau du système respiratoire : bronches, bronchioles, alvéoles pulmonaires, selon la taille des particules et leur devenir biologique après solubilisation et complexation *in situ*. Les fonctions d'épuration représentant la solubilisation et le transfert vers les autres organes seront largement dépendantes de la physico-chimie des polluants.

Les modèles systémiques qui décrivent le cheminement des radionucléides après leur incorporation ont été révisés dans les publications 67 et 69 de la CIPR. La figure 8 décrit le modèle systémique du plutonium.

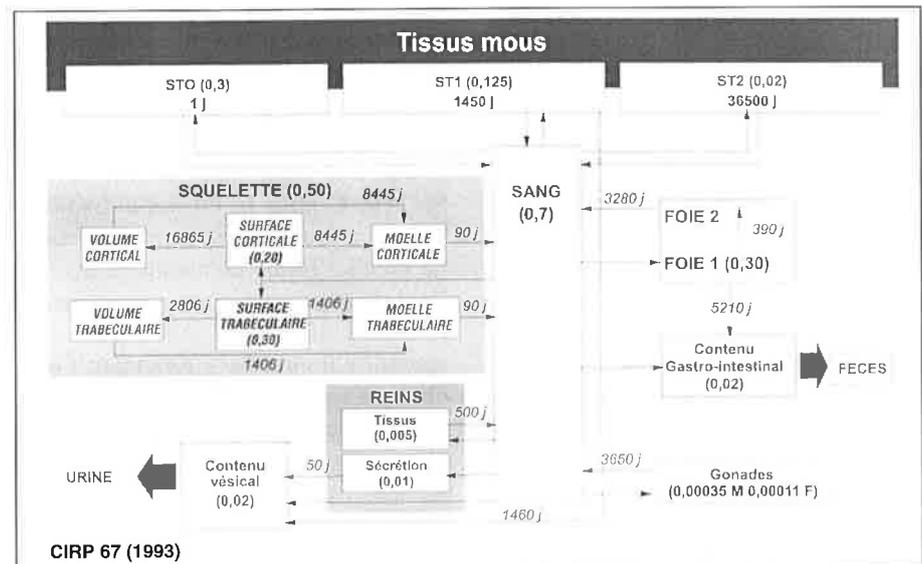


Figure 8 - Modèle systémique du plutonium selon la CIPR 67.

La CIPR, utilisant ces nouveaux modèles, a recalculé les coefficients de dose après inhalation ou ingestion (le coefficient de dose permet l'expression en sievert de la dose engagée après incorporation de 1 Bq de radionucléide, cette dose permettra l'estimation du risque d'apparition d'un cancer suite à cette incorporation). Pour ce faire, elle prend des valeurs moyennes obtenues à partir des connaissances du moment. On appelle ces coefficients, coefficients par défaut : ils sont utilisés lorsque nos connaissances du contaminant sont limitées. Pour améliorer encore la qualité de la radioprotection, la CIPR a souhaité que les calculs de doses après une contamination soient plus réalistes et permettent plus facilement d'évaluer le risque de chacun, selon où il travaille et réside, selon ses habitudes alimentaires, son âge, son état de santé. Les coefficients de doses sont alors appelés spécifiques. La physico-chimie du polluant restant le plus souvent l'élément déterminant de ces évaluations.

## La décontamination

Lorsqu'une incorporation de composés solubles a lieu, quelle que soit la voie d'entrée, le dépôt au niveau des organes se fait à partir du sang. Pour un élément tel le plutonium, le dépôt osseux ou hépatique est à l'échelle de la durée de vie quasi irréversible, et le traitement médical difficile. Il appartiendra d'agir vite, soit au niveau du site d'entrée, soit au niveau sanguin, pour bloquer le transfert du sang vers les organes de dépôt et éliminer le radionucléide par les excréments. Dans le cas du plutonium, le médecin utilise un chélateur, le DTPA, qui complexe fortement et sélectivement le radionucléide, et l'élimine par la voie urinaire.

Dans le cas du  $^{137}\text{Cs}$ , qui se fixe dans la masse musculaire, le médecin agira au niveau intestinal en complexant par le bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique) le césium qui, comme le potassium, effectue un incessant aller-retour entre le plasma sanguin et la lumière intestinale. Le Cs ainsi piégé n'est pas réabsorbé par la paroi intestinale et est éliminé via les fèces.

Dans le cas du tritium, le traitement consistera à éliminer l'eau tritiée en buvant une quantité d'eau supérieure

aux besoins physiologiques (1,2 litre par jour) permettant par un effet de dilution d'éliminer l'eau tritiée par la voie urinaire. On peut ainsi ramener la période biologique de l'eau tritiée à 2 à 3 jours.

Quelle est la caractéristique d'un bon chélateur, utilisable pour la décontamination interne ? Nous nous attacherons plus particulièrement aux actinides qui sont les radionucléides les plus radio-toxiques.

Le chélateur doit former avec le Th, U, Np, Pu, Am, par exemple, des complexes ayant une grande constante de stabilité aux pH physiologiques. Le complexe doit être éliminé par la voie urinaire ou fécale ; il doit, s'il n'est pas sélectif, complexer faiblement les métaux essentiels à la vie ; Fe, Co, Zn, Cu, Mn, Ca pour éviter toute toxicité. C'est la différence entre les constantes de stabilité des premiers et des seconds qui déterminera l'efficacité. Le DTPA forme un complexe fort avec le plutonium ( $10^{24}$ ), cette constante n'est que de  $10^{12}$  pour le Ca, et  $10^{15}$  pour le Zn

Compte tenu de ces différentes valeurs de constantes de stabilité du DTPA avec ces métaux, le DTPA injecté sous forme acide serait très toxique, par complexation du Ca. Injecté sous forme de Ca-DTPA, sa toxicité devient faible et n'est observée qu'à long terme, car il élimine Cu, Mn, et Zn dont les constantes de stabilité sont comprises entre  $10^{12}$  et  $10^{15}$ . Le médecin utilisera le Ca-DTPA comme traitement d'attaque puis le Zn-DTPA si le traitement doit être prolongé. Dans ces conditions, le DTPA est un agent non toxique ; un travailleur américain, contaminé par de l'américium en 1976, a ainsi reçu 583 g de ce produit pendant 18 mois sans aucun effet secondaire.

De très bon chélateurs, tel le LICAM-C pour le Pu, un calixarène pour U, n'ont pas tenu leurs promesses. Le premier forme un complexe avec le Pu, instable au pH rénal et reconcentre le Pu au niveau de cet organe. Le second, s'il complexe fortement l'uranium, n'est pas éliminé par les voies naturelles d'excrétion et reste au niveau du compartiment sanguin jusqu'à sa métabolisation. Ces deux excellents chélateurs ont été abandonnés.

La quête du chélateur idéal, si elle reste notre objectif permanent, ne peut

en aucun cas s'affranchir de règles simples. Un chélateur à spectre large, non sélectif, ne sera utilisable sans risque qu'au niveau sanguin. Toute tentative pour le faire pénétrer dans la cellule, si là est le site de dépôt, se soldera par un échec, car non sélectif, il chélera tous les oligo-éléments essentiels à la vie et sera par conséquent très toxique.

Cette approche par la voie de la chélation connaît toutefois des limites, elle a toujours plus ou moins échoué avec le neptunium pour lequel des nouvelles recherches s'imposent. Elle reste totalement inefficace pour les composés insolubles, mais en cas d'inhalation de fortes quantités de particules insolubles toxiques, la technique du lavage pulmonaire pallie avec succès à cet échec ; l'excision chirurgicale est tout aussi efficace en cas de blessure.

## L'impact en dose

La dose efficace est un concept simplificateur qui permet d'exprimer, en mode commun, les effets des rayonnements sur l'homme, que ces effets soient la conséquence d'irradiations externe ou interne, en vue de déterminer le risque d'apparition d'effets tardifs, essentiellement des cancers (voir *encadré*).

La CIPR, pour recommander des limites acceptables, se base, au titre du principe de précaution, et bien que ce concept ne soit pas unanimement reconnu par les spécialistes, sur une relation linéaire sans seuil entre la dose reçue et le risque d'apparition des cancers. Ainsi, il est pris comme hypothèse que toute dose de rayonnement peut provoquer un cancer, seule la fréquence d'apparition dépend de la dose. Il est donc nécessaire d'évaluer en terme de doses les contaminations des travailleurs et du public. Il est intéressant de les comparer aux sources d'origine naturelle, inévitables.

La limite pour les travailleurs est actuellement fixée à 100 mSv sur 5 ans, avec la possibilité d'atteindre 50 mSv en une seule année si la moyenne sur 5 ans est respectée. Pour les populations, la CIPR recommande qu'on n'ajoute pas à l'irradiation naturelle plus de 1 mSv, cette limite ne s'appliquant pas aux actes médicaux pour les-

quels un bénéfice pour le patient est attendu.

L'exposition des populations est largement dominée par le radon (figure 9), la valeur moyenne pouvant d'une région à une autre varier de plus d'un facteur 2. Viennent ensuite l'irradiation par les matériaux terrestres et les rayonnements cosmiques et l'ingestion de radionucléides naturels. L'homme contient entre 4 000 à 6 000 Bq de  $^{40}\text{K}$ . Plus anecdotique est la consommation d'eaux minérales qui peuvent délivrer des doses engagées allant de 0,03 mSv à 0,3 mSv selon leur origine, pour une consommation annuelle de 1,2 litre par jour.

## Conclusion

Cent ans après Henri Becquerel et Pierre et Marie Curie, la chimie reste toujours bien vivante dans le monde de la radioprotection. Les derniers textes de la CIPR, dont l'esprit et la lettre ont été repris par la directive européenne de 1996, ont même renforcé le besoin de connaître la physico-chimie des polluants pour mieux encore calculer la dose reçue par les travailleurs et les populations, suite à l'incorporation de radionucléides qu'ils soient d'origine humaine ou naturelle.

## Références

– ICRP Publication 60 (Annals of the ICRP, vol. 21, n° 1-3), *1990 recommendations of the International Commission on Radiological Protection*, Pergamon Press, Oxford, 1991.

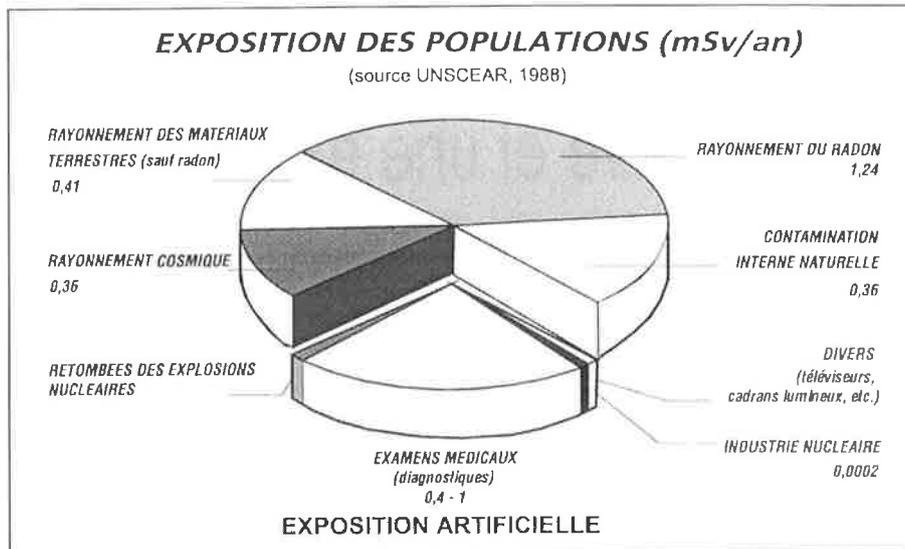


Figure 9 - Exposition des populations (source UNSCEAR).

- ICRP Publication 67 (Annals of the ICRP, vol. 23, n°1-3), *Human respiratory tract model for radiological protection*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 1994.
- ICRP Publication 67 (Annals of the ICRP, vol. 23, n° 3/4), *Age-dependent doses to members of the public from intakes of radionuclides : part 2, Ingestion dose coefficients*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 1994.
- ICRP Publication 69 (Annals of the ICRP, vol. 25, n° 1), *Age-dependent doses to members of the public from intakes of radionuclides : Part 3, Ingestion dose coefficients*, Elsevier Science Ltd, Oxford, 1995.
- *Sources and effects of ionizing radiation*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 1993 report to the general assembly, with annexes, United Nations sales publication E.94.IX.2, United Nations, New York, 1993.
- Directive 96/29/Euratom du conseil du 13 mai 1996 fixant les normes de base relative à la protection sanitaire de la population et des travailleurs contre les dangers des rayonnements ionisants.
- Principes et normes de radioprotection, Henri Métivier, *Techniques de l'ingénieur*, B 3904, 1996, 5.
- *Environmental radioactivity. From natural, industrial, and military sources*, Fourth Edition, M.Eisenbud, T. Gesell, Academic Press, San Diego, 1997.
- Rémy M.L., Lemaitre N., *Eaux minérales et radioactivité*, *Hydrogéologie*, 1990, 4, p. 267-268.
- Métivier H., Colle C., Germain P., *Les actinides et l'homme dans son environnement*, *Clefs CEA*, 1995, 31, p. 62-71.
- Belot Y., Roy M., Métivier H., *Le Tritium, de l'environnement à l'homme*, Collection IPSN, Éditions de physique, Les Ulis, 1996.
- Guéguéniat P., Germain P., Métivier H., *Radionuclides in the oceans, Input and inventories*, Collection IPSN, Éditions de physique, Les Ulis, 1996.
- *Tchernobyl, Dix ans déjà : impact radiologique et sanitaire*. Rapport OCDE/AEN, OCDE, 1996.

# Les Congrès mondiaux de l'émulsion : une initiative et une expérience françaises intéressantes

*Bordeaux, 23-26 septembre 1997*

Gilbert Schorsch

## Objectif :

• **Provoquer le dialogue entre scientifiques et praticiens pour combler progressivement le fossé qui les sépare**

L'organisation en France des deux 1er Congrès mondiaux de l'émulsion (CME : Paris en 1993 et Bordeaux en 1997) est due à l'initiative prise par la Société Colas, leader mondial des revêtements routiers, après le Colloque organisé par le CNRS à Bordeaux en 1991 sur les systèmes moléculaires organisés.

Établir un dialogue, confiant et constructif, entre les scientifiques des émulsions et les industries productrices et utilisatrices de ces systèmes complexes, tel est et reste l'objectif des CME. Ce dialogue implique de présenter et de **confronter plus rigoureusement connaissances acquises et besoins industriels, et d'échanger plus librement idées et expériences disponibles dans les divers secteurs**

allant de l'agro-alimentaire et de la cosmétique aux peintures et vernis ou aux traitements phytosanitaires en passant par la galénique dans l'industrie pharmaceutique.

La communauté scientifique française pouvait, à juste titre, et par expérience, revendiquer une initiative aussi ambitieuse. N'avait-elle pas déjà pratiqué un dialogue fructueux, dans les années 1975-1985, lorsque la DGRST avait soutenu l'action « Récupération assistée du pétrole » après le premier choc pétrolier ? Les collaborations instaurées à cette occasion avaient permis la mise en place d'équipes (Bordeaux, Paris, Montpellier, Strasbourg...), dont les compétences et les moyens sont reconnus et enviés par la communauté scientifique internationale.

## Contraintes

• **Préparer rigoureusement la manifestation pour répondre aux aspirations des deux communautés**

Mais une telle confrontation ne se fait pas spontanément. Il faut la préparer longuement et soigneusement. Dès l'origine, le comité scientifique, mis en place pour chacun des colloques (Paris en 93 et Bordeaux en 97), avait une double originalité.

Il rassemblait **des scientifiques et des industriels** (ce qui est souvent le cas) **qui se réunissaient fréquemment** (ce qui est déjà plus rare) pour élaborer thèmes et appels à communications, et sélectionner conférenciers et animateurs des tables rondes (ce qui est habituel). Mais, il est aussi demandé aux membres du conseil scientifique et aux animateurs des tables rondes de **discu-**

**ter du contenu de chacune des conférences et de sélectionner et de discuter les présentations** (ce qui ne se fait presque jamais et qui est encore mal accepté car contraignant). Cette double contrainte pour le comité scientifique au sens large (qui ne ménage pas son temps) et pour les présentateurs (qui doivent adapter leur présentation) devait permettre de répondre plus directement aux attentes des deux communautés.

La première édition avait plus particulièrement mis l'accent sur les émulsions de bitume et leurs applications routières, et avait rassemblé à Paris (19-23 octobre 1993), autour de l'en-

• **Participation :**  
**plus de 1 000 participants,**  
**42 pays représentés,**  
**330 présentations,**  
**30 exposants**

semble de la profession mondiale de l'émulsion de bitume, les autres industries utilisatrices d'émulsion.

La deuxième édition, qui s'est tenue à Bordeaux (23-26 septembre 1997), sous la présidence du professeur P. Bothorel du CRPP de Bordeaux, s'est efforcée d'élargir la participation aux autres industries intéressées (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique...)

pour l'équilibre de la manifestation. Des sociétés comme Unilever et L'Oréal, avaient accepté cette fois de rejoindre celles qui avaient contribué aux manifestations dès l'origine (Colas bien sûr, mais également Shell, Elf Atochem, très actives dans les émulsions de produits pétroliers, ainsi que Rhône-Poulenc).

## Compte rendu

Les organisateurs, en maintenant la trame des thèmes du 1er Congrès, n'avaient pas voulu bouleverser l'approche traditionnelle de la science des émulsions. Nous la résumons dans le tableau suivant :

Thème	Animateurs	Ateliers
<b>Formulation et préparation des émulsions</b>	W. Agterhof (Unilever, NL) D. Langevin CRPP Bordeaux, F)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Choix d'émulsifiants et des matières premières</li> <li>• Processus d'émulsification, choix du matériel</li> <li>• Polymérisation en émulsion</li> </ul>
<b>Caractérisation, stabilité à long terme rhéologie</b>	T. Tadros (Zeneca, GB) J.F. Tranchant (C. Dior, F)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Granulométrie des émulsions et mesures de la stabilité à long terme</li> <li>• Phénomènes d'interface et rhéologie</li> <li>• Crémage, sédimentation, floculation, mûrissement d'Oswald et coalescence</li> <li>• Caractéristiques d'écoulement, rhéologie</li> </ul>
<b>Comportement à l'utilisation</b>	A. Gerritsen (Shell, NL) D. Roux (CRPP Bordeaux, F)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Comportement rhéologique par rapport à l'application</li> <li>• Rupture des émulsion</li> <li>• Réactions avec le support (mouillage, étalement, adhésivité...)</li> </ul>
<b>Applications, développements nouveaux</b>	J.C. Daniel (Rhône-Poulenc, F) G. Vahlerberghe (L'Oréal, F)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les émulsions de bitume pour la route, (enrobage, répandage, coulis, standardisation)</li> <li>• Pharmacie, cosmétique et alimentaire</li> <li>• Lubrifiants, détergents, adhésifs, encres et vernis</li> <li>• Spécialités chimiques et autres applications</li> </ul>

Par le choix des présentateurs et les discussions de ceux-ci avec les membres du comité scientifique, les contenus de l'ensemble des **conférences plénières** ont été d'un **très bon niveau scientifique et d'une bonne qualité pédagogique**. Il est vrai que des uni-

versitaires\* dont la renommée n'est plus à faire étaient présents à Bordeaux en même temps que les spécialistes des principales sociétés\*\* Cette réunion de compétences a permis de dresser un panorama complet et précis de l'état de la science et de la technologie des

émulsions. Le recueil qui sera établi et publié prochainement garnira certainement le bureau ou l'écran de tous les techniciens des émulsions. Tout au plus peut-on regretter que chaque intervenant reste encore trop concentré sur son approche personnelle, son modèle ou sa technique. Combien serait bienvenue une synthèse et une vision globale, discutée et élaborée conjointement par cet aréopage de spécialistes pour guider le praticien et l'aider à régler les problèmes journaliers qui se posent à lui.

\* Pour ne citer que les plus éminents, par ordre d'apparition, tels que les professeurs Stig Friberg, (Clarkson University, États-Unis), qui s'est permis de nous faire découvrir, dans

sa conférence plénière, les possibilités du multi-média par une animation du comportement des émulsions, Peter Walstra (Wageningen Agricultural University, NL), Eric Dickinson (University of Leeds, GB), B. Cabane (équipe mixte CEA/RP, F), Ivan Ivanov (université de Sofia, Bul.), Reinhard Müller (Max Plank, A), J. Bibette (CRPP, Bordeaux, F), Françoise Brochard-Huyar (Institut Curie, F), Jean Riess (université de Nice), F. Helmar Schubert (université de Karlsruhe, A),

\*\* tels que Lloyd Lobo (Eastmann Kodak, États-Unis), Michael Aronson (Unilever, GB), Henry Princen (Mobil, États-Unis), Maurice Bourrel (Elf Atochem, F), et enfin Vence Bergeron et Gilles Guérin de Rhône-Poulenc, pour ne citer que les plus connus.

\*

A quelques exceptions près, et à l'inverse, le travail dans les ateliers n'a répondu qu'imparfaitement aux attentes des organisateurs. Des raisons de motivation et d'organisation se sont conjuguées pour expliquer ce demi-succès. D'abord, l'absence remarquée de certains spécialistes dont la participation aurait été la bienvenue. Les industries pharmaceutiques et phytosanitaires, probablement pas entièrement convaincues de l'intérêt de la manifestation, n'avaient pas encore délégué de représentants. Par ailleurs, les spécialistes des revêtements et du génie des procédés, dont les expériences auraient été les bienvenues, participaient à leurs congrès traditionnels respectifs qui se tenaient concurremment aux mêmes dates (Eurocoat à Lyon et réunion du Groupe Français du Génie des Procédés dans la région parisienne). Cette dernière observation pose clairement le problème du nombre encore trop grand et du manque de coordination de manifestations scientifiques qui conduisent ainsi à l'éparpillement. A ces déficiences, volontaires ou justifiées, s'ajoutent probablement une expérience encore insuffisante, quoiqu'en amélioration, du contact de scientifiques (ceux

en provenance de la Russie et de l'Europe de l'Est) et d'industriels (ceux du revêtement routier). Dernière raison, le découpage des ateliers est certainement le point qui a posé problème et conduit à la dispersion. Celui-ci s'est avéré trop conventionnel pour provoquer un vrai dialogue. A titre d'exemple, pourquoi discuter séparément la rhéologie en tant que technique de caractérisation et le comportement rhéologique de l'émulsion lors de l'application ? Pourquoi différencier le comportement des émulsions à l'application et les applications des émulsions ? Pourquoi mettre ensemble les techniciens par marchés et non par problèmes scientifiques ? La réflexion à l'avenir ne doit-elle pas porter sur ce découpage ? Les experts du revêtement routier, des matériaux de construction, des peintures et des encres sont tous concernés par le même système ternaire : une surface solide, minérale dans la plupart des cas, en présence d'une émulsion de polymères et d'une solution d'électrolytes. Pourquoi pas les rassembler autour du séchage de ce système ternaire ! Et les propriétés du film obtenu ?

## • L'efficacité des ateliers reste encore à améliorer

## Des acquis et des besoins

Préparée en collaboration avec les responsables des tables rondes et présentée par les responsables des thèmes lors de la dernière matinée du Congrès, la

synthèse des présentations et des discussions des journées précédentes sera publiée ultérieurement. Nous en retiendrons les faits saillants essentiels.

• **Des acquis dans la compréhension de la dynamique des émulsions grâce à de nouvelles observations globales et locales, aux interfaces**

Grâce à l'utilisation et au développement de techniques analytiques complémentaires, des avancées ont été faites dans la description de la **dynamique des émulsions**. Les techniques traditionnelles utilisées pour une description instantanée de l'émulsion, bien souvent après dilution de celle-ci (taille et distribution de taille...), ont été complétées par des techniques locales et globales pour rendre compte des phénomènes cinétiques qui interviennent lors de la préparation d'une émulsion et en conditionnent la stabilité. La vitesse de création des interfaces doit être adaptée à la vitesse de diffusion des émulsionnants de la solution vers les interfaces. Leur adsorption aux interfaces règle les forces d'interaction qui déterminent le comportement des gouttelettes (stabilité, floculation ou coalescence), qui lui-même conditionne l'évolution macroscopique de l'émulsion (séparation de phase par crémage ou sédimentation...). Le caractère réversible et dynamique de l'ensemble de ces phénomènes est maintenant bien établi.

Les techniques de **diffusion multiple** renseignent directement sur la position, la trajectoire et le déplacement moyen des gouttelettes, dans des

émulsions concentrées. Les techniques de **spectrométrie acoustique**, les **mesures rhéo-optiques** ainsi que les **mesures rhéologiques et diélectriques** permettent une description globale de l'émulsion. Le Congrès a donné l'occasion aux conférenciers de revenir sur les bases physiques de chacune de ces techniques et d'en rappeler l'intérêt ainsi que les limites.

Les mesures de **rhéologie interfaciale**, les techniques de **fluorescence** et de **microscopie** (confocale et cryo-MET) conduisent à des observations plus locales.

Mais, en dépit de ces progrès, il n'est toujours **pas possible de relier les descripteurs physico-chimiques d'une émulsion** (fraction volumique, taille des gouttes, tension-interfaciale...) **à son comportement rhéologique, statique ou dynamique** et, d'une manière plus générale, à ses propriétés d'usage (stabilité, filmification, gélification). De même, sur le plan moléculaire, les interactions spécifiques entre tensio-actifs et polymères, presque toujours associés, ainsi que les phénomènes physiques à l'origine de la coalescence (fluctuation d'épaisseur des films membranaires ?) restent à décrire avec plus de précision.

\*

• **Développement de nouveaux émulsionnants à base de polymères naturels...**

Un recours, de plus en plus fréquent, à des produits d'origine naturelle comme émulsifiants, a été enregistré au cours de ces journées. Des produits d'origine végétale (protéines natives de graines de plantes, amidons modifiés, ou nouveaux polysaccharides, à partir de gomme d'acacia...), animale (caséines et gélatines éventuellement modifiées, lactoglobu-

lines...) ou microbienne (lipopeptides par *Bacillus subtilis*) ont été signalés. Mais, à notre connaissance, il ne s'agit encore que de produits en développement, **dont la pureté, la structure chimique et les propriétés physico-chimiques intrinsèques ne sont pas encore clairement établies.**

\*

• **Une technologie qui nous vient du Japon : les membranes**

Dans le domaine des technologies d'émulsification, le Congrès a souffert de l'absence des spécialistes du génie des procédés (*cf.* plus haut). Néanmoins, le potentiel que l'on peut attendre de **l'utilisation de membranes**, très utilisées au Japon, a été évoqué. Et il faut signaler simultanément des tentatives de recours aux phénomènes physico-chimiques d'auto-organisation moléculaire : **l'émulsification spontanée et l'inversion de phase** sont étudiées pour faciliter la

fabrication, et contrôler la reproductibilité des émulsions préparées.

Mais il ne faut pas se laisser griser par ces avancées intéressantes et mentionner que, si les aspects physico-chimiques et hydrodynamiques intervenant lors des procédés plus classiques d'émulsification sont à présent bien décrits séparément, leur influence réciproque doit encore être établie pour épauler efficacement les tentatives de modélisation et d'extrapolation des pro-

cédés qui sont tentées de plus en plus systématiquement. Celles-ci visent, en général, la préparation d'émulsions H/E mais restent encore inopérantes dans les cas plus difficiles que constituent la

fabrication des **émulsions multiples**, utilisées en agro-alimentaire ou les **suspo-émulsions** qui concernent les formulations agro-chimiques.

\*

• **Mais l'interaction entre physico-chimie et hydrodynamique de l'émulsion reste à décrire**

Il faut retenir la variété des contributions qui se situaient dans les applications des émulsions, allant des revêtements routiers (où il s'agit de gérer minutieusement la stabilité et la rupture des émulsions), à la cosmétique ou à la pharmacie en passant par les applications industrielles (industrie pétrolière, traitement des eaux, industrie textile...). Citons à titre d'exemple, pour rendre compte de la variété des apports, les deux présentations qui se sont vu attribuer le prix des meilleurs posters du thème IV. Il s'agit d'abord de la mise au point d'une **émulsion inverse eau dans fluoro-carbone**, en évaluation clinique pour le traitement du syndrome de détresse respiratoire par ventilation liquide (équipe CNRS-université de Nice), et ensuite d'un **nouveau matériau d'étanchéité** utilisable dans la consolidation de barrages et de tunnels à base d'une émulsion de bitume, de ciment, de bentonite et de billes de polyéthylène (équipe de l'université

d'Hokkaido). A côté de ces deux applications, retenons aussi la mise au point d'émulsions pour la **décontamination des sols par les hydrocarbures aromatiques polycycliques** (équipe du Centre de Recherche de Julich) ou la fabrication de **nanoparticules de lipides utilisables comme transporteurs de matières actives** en cosmétique ou en pharmacie (équipe de l'université libre de Berlin).

Les besoins exprimés par les industriels dans les applications se situent à plusieurs niveaux. Manque de connaissance dans le domaine des **émulsions concentrées** ou, plus précisément, sur le comportement des émulsions lors de leur concentration à l'application. Nécessité d'étudier les interactions d'une émulsion avec une surface, c'est-à-dire l'**hétérocoagulation**, pour laquelle les industries de la route ont commencé à faire des avancées significatives.

\*

• **Une utilisation des émulsions de plus en plus diversifiée...**

La longueur de ce résumé témoigne de l'intérêt d'une telle manifestation qui permet de croiser des expériences diverses mais complémentaires. Une brèche intéressante a été ouverte. Il faudra l'étayer et la canaliser avec d'autres initiatives nationales ou internationales.

Une méthode de travail en commun a été progressivement mise en place. Des ponts et des contacts ont été établis. Une écoute et une réflexion réciproques ont

permis de faire modestement le bilan des connaissances et du manque de connaissances, pour le meilleur profit des deux communautés en présence. Peut-être cette entreprise s'est-elle montrée trop ambitieuse, en se voulant d'emblée mondiale ? Ne faudrait-il pas la ramener au niveau européen, la doter de moyens qui permettraient de poursuivre et d'approfondir cette réflexion commune ?

• **Une expérience à poursuivre ?**

# Intérêt et applications de la sous couche « f »

Résumé de la 3<sup>e</sup> Conférence internationale sur les éléments « f » (ICFE3)

Paris, 14-18 septembre 1997

**Pierre Porcher\***, directeur de recherche CNRS, co-président ICFE 3

La troisième conférence sur les éléments « f » (ICFE3) s'est tenue à Paris, du 14 au 18 septembre 1997, dans les locaux de l'UNESCO. Plus de 450 participants, en provenance de 39 pays de tous les continents, ont exposé leurs travaux et tenté de faire le point sur les dernières avancées théoriques et technologiques dans lesquelles les terres rares et les actinides sont impliqués. Cette conférence fait partie du cycle triennal de rencontres, organisé par la Société Européenne des Terres Rares et des Actinides (ERES), après Louvain en 1990, Helsinki en 1994, et avant Madrid en 2000. Les manifestations se tiennent en alternance avec les conférences du cycle « américain » (1999 à Chicago et 2002 à New York) et celles du cycle du « reste du monde » (1998 à Perth et 2001 à Rio de Janeiro). Cette organisation planétaire de conférences polyvalentes sur les terres rares et sur les actinides était devenue nécessaire en raison de la concurrence des conférences thématiques, et de la relativement petite, mais très active, communauté scientifique et technologique, qui s'implique dans ce domaine de technologie à haute valeur ajoutée.

Car la pluridisciplinarité est bien l'originalité de ces rencontres, où le biochimiste côtoie le physicien du solide, où le géochimiste rencontre le chimiste de coordination et où l'industriel vient faire ses emplettes ou valoriser ses propres activités. Par cet acte volon-

taire on procède à une plus grande fluidité des idées, des hommes et des techniques.

L'idée des organisateurs était de souligner l'intégration de fait des recherches académiques et des applications industrielles. Dans ce sens, les six conférences plénières ont montré l'apport des éléments « f » dans les applications biomédicales (Pr J.M. Lehn, prix Nobel, université de Strasbourg), la caractérisation des composés intermétalliques (Pr K.H.J. Buschow, université d'Amsterdam), les catalyseurs automobiles (Dr R. McCabe, Ford, Dearborn), les pigments colorés (Dr P. Macaudière, Rhône-Poulenc Recherches, Aubervilliers) et les matériaux luminescents (Dr C. Ronda, Philips, Aix-la-Chapelle). La conférence de clôture a montré, en outre, comment les terres rares constituent un exemple de la vulgarisation de la science et de la technologie en direction d'un large public, devenu méfiant voire se défiant d'elles (Dr P. Caro, Cité des Sciences et de l'Industrie, Paris).

Bien que l'importance des lanthanides dans les technologies de pointe soit connue depuis longtemps, des applications ou des intérêts nouveaux apparaissent dans les méthodes de synthèse par le développement des méthodes « douces » (sol-gel, microonde, ultrasons) ou inhabituelles (haute pression, synthèse de précurseurs). La recherche de conditions extrêmes en spectroscopie (UV visible, IR lointain, diffusion inélastique de neutrons, couplage électron-phonon), de modélisation des propriétés électroniques (prévi-

sion des effets de champ cristallin, interactions magnétiques, spectroscopie dynamique) et l'étude de la résistance des matériaux à l'usage (effet des radiations) précèdent de peu les applications pratiques (lasers « micro-chips », scintillateurs, produits électroluminescents, enregistrement magnétooptique, pigments colorés non toxiques...).

Plusieurs travaux en catalyse hétérogène ont abordé les problèmes de protection de la corrosion de surface et l'utilisation alternative des terres rares dans les pots catalytiques afin de répondre aux futurs standard de « véhicules à ultra faible pollution ».

On a également remarqué l'importance croissante des lanthanides dans les applications bio-médicales, que ce soit comme des agents de contraste en radiographie ou amplificateurs d'image en tomographie, ce qui est une confirmation, mais aussi dans leur apport pour la caractérisation des transferts d'énergie en biochimie pour le repérage de virus et dans la lutte antivirale elle-même, ainsi que l'utilisation des terres rares lors de l'hydrolyse non enzymatique de l'ADN. Ces applications potentiellement importantes expliquent le très grand nombre de travaux présentés en chimie de coordination, à la recherche de nouvelles molécules ou complexes, notamment des cages chimiques et des complexes binucléaires.

Un choix parmi les communications présentées sera publié dans une édition spéciale du « *Journal of Alloys and Compounds* » (Elsevier). On pourra se procurer un exemplaire des actes auprès des organisateurs, à partir de l'été 1998.

\* Laboratoire de chimie métallurgique et spectroscopie des terres rares, CNRS UPR 200, 1, place Aristide Briand, 92195 Meudon Cedex. Tél. : 01.45.07.51.76. Fax : 01.45.07.53.21. E. mail : porcher@cnsr-belleuve.fr

# Choix de solvants pour l'extraction, la purification et l'analyse de résidus de pesticides

Angers, 6-9 octobre 1997

**Josette Fournier\*** professeur

Ces journées ont permis de passer en revue les principes et les applications des techniques extractives dans l'analyse des pesticides.

**L'extraction assistée par microondes** permet de réduire la taille des échantillons végétaux à moins de 5 g et, partant, la consommation de solvants organiques. Il est supposé que le mouvement périodique, imposé par le champ oscillant des microondes, aux molécules endogènes polaires du végétal, favoriserait l'expulsion des polluants qu'elles retiennent emprisonnés. A noter que les solvants choisis doivent limiter l'échauffement susceptible de dégrader les résidus de pesticides.

**Dans l'extraction accélérée par solvant (ASE)**, on utilise un solvant organique sous pression, cette technique semble particulièrement performante pour extraire les résidus de pesticides d'échantillons de céréales.

**La microextraction en phase solide (SPME)** est une technique récente. Les polluants sont extraits d'une phase aqueuse, par dissolution dans un polymère hydrophobe recouvrant une sonde. Les pesticides sont libérés de la sonde portée dans l'injecteur du chromatographe, par vaporisation. C'est donc une technique adaptée à l'analyse multirésidus d'échantillons aqueux, eaux, vins, jus de fruits. Aucun solvant organique n'est requis, et on évite les opérations de concentration nuisibles aux bons rendements d'extraction des produits volatils ou thermiquement instables. Certes, la proportion de pesticides dans la phase aqueuse qui peut être séparée de la pulpe d'un fruit par cen-

trifugation ne contient qu'une fraction mineure du pesticide généralement hydrophobe, mais ce n'est qu'un inconvénient apparent puisque la phase polymérique concentre ensuite le pesticide au point que les limites de détermination peuvent descendre au niveau du nanogramme par gramme. Cette technique connaît un développement exponentiel de ses applications depuis son invention par J.B. Pawliszin en 1989.

**L'extraction en phase supercritique**, dans l'état actuel de sa technologie, ne satisfait pas aux exigences d'un laboratoire de routine, et semble s'appliquer avec plus de succès aux pesticides hydrophobes pour lesquels on dispose déjà de méthodes satisfaisantes qu'aux produits récents polaires qui embarrassent les analystes.

Parmi les techniques d'analyse, la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse, d'une part, l'électrophorèse capillaire et l'ELISA qui s'appliquent à des extraits aqueux, d'autre part, ont fait l'objet de conférences spécifiques.

Les laboratoires d'analyse sont intéressés aujourd'hui par les techniques d'optimisation (plans d'expériences), les modèles théoriques et les méthodes qui permettent de calculer des paramètres de solubilité ou de tracer des diagrammes de solubilité.

Les sols et les végétaux constituant des matrices dispersées, les conférences de mise à niveau des connaissances, notamment en thermodynamique des interfaces, ont été appréciées des participants.

Bien que très médiatisée, l'analyse de traces de pesticides, principalement dans les végétaux, souffre d'un déficit important de méthodes fiables et d'un certain désintérêt de la communauté scientifique

française. Ce colloque a été l'occasion d'échanges nombreux et nécessaires entre chercheurs et responsables de laboratoires, également représentés, dans ce domaine qui met en jeu des techniques, mais aussi les avancées scientifiques en chimie des surfaces, chimie des colloïdes, chimie des sols, chimie des végétaux, chimimétrie, et des contraintes de sécurité, normes et qualité.

On doit retenir les efforts technologiques et les changements accélérés des pratiques dans les 5 années précédentes :

- pour diminuer les volumes de solvants organiques utilisés,
- pour trouver et expérimenter des techniques sans solvant ou n'utilisant que de l'eau,
- pour miniaturiser les méthodes,
- diminuer les temps d'analyse et accroître la reproductibilité et la robustesse des méthodes.

Un point reste néanmoins encore peu développé : il s'agit de la séparation des stéréoisomères de pesticides chiraux.

Les textes complets des conférences seront publiés pour être mis à la disposition d'un public européen plus vaste que celui qui a pu se déplacer à Angers (86 participants).

Ont apporté leur contribution au colloque : l'association internationale ACTIVE (Analytical Chemistry Transfer by Industrial Visits and Education), contractante du programme communautaire européen Leonardo da Vinci ; l'association ForSITIA (FORMATION Scientifique Intégrée aux Technologies chimiques d'Intérêt Agricole) ; l'Association des Experts Chimistes des Laboratoires Départementaux et Publics d'Analyse ; le CNRS ; le Conseil général du Maine-et-Loire ; l'association ATLANTTECH (Pays de Loire).

\* Laboratoire de chimie bioorganique, université d'Angers, 21, parc Germalain, Pruniers, 49080 Bouchemaine.  
Tél. et fax : 02.41.48.34.17.

## Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

26 février 1998

### Conférence de la section Ile-de-France : la photo- graphie

- Paris  
(*L'Act. Chim.*, janvier 1998,  
p. 43)
- Jean Kossanyi. Tél. : 01.49.78.12.43.

9 mars 1998

### Conférence B. Trost

- Rennes  
Division Chimie organique  
(*L'Act. Chim.*, janvier 1998,  
p. 42)
- Mme Greck. Fax : 01.44.07.10.62.

10 mars 1998

### Journée de la division Chimie organique

- Paris  
(*L'Act. Chim.*, janvier 1998,  
p. 42)
- Mme Greck. Fax : 01.44.07.10.62.

11 mars 1998

### Conférence B. Trost

- Marseille  
Division Chimie organique  
(*L'Act. Chim.*, janvier 1998,  
p. 42)
- Mme Greck. Fax : 01.44.07.10.62.

12 mars 1998

### Conférence B. Trost

- Lyon  
Division Chimie organique  
(*L'Act. Chim.*, janvier 1998,  
p. 42)
- Mme Greck. Fax : 01.44.07.10.62.

19 mars 1998

### Séminaire d'électrochimie 98

- Talence  
Section Aquitaine (*L'Act. Chim.*,  
janvier 1998, p. 43)
- Alexander Kuhn.  
Tél. : 05.56.84.65.73.

26 mars 1998

### Conférence de la section Ile-de-France : histoire d'os

- Paris  
(*L'Act. Chim.*, janvier 1998,  
p. 43)
- Jean Kossanyi. Tél. : 01.49.78.12.43.

29 mars-2 avril 1998

### Biogéochimie des hydrocarbures aromatiques

- Dallas (TX, États-Unis)  
Division Chimie analytique  
(*SFC Info*, novembre 1997,  
p. III)
- E. Lichtfouse. E-mail :  
lichtfouse@ensaia.u-nancy.fr

20-24 avril 1998

### Colloque international de bio-informatique

- Chambéry  
Division Chimie physique  
(*SFC Info*, juillet 1997, p. I).

- R. Botter. Tél. : 01.44.27.62.70.

23 avril 1998

### Séminaire d'électrochimie 98

#### Talence

- Section Aquitaine  
(*L'Act. Chim.*, janvier 1998,  
p. 43)
- Alexander Kuhn.  
Tél. : 05.56.84.65.73.

~~30 avril 1998~~

### Conférence de la section Ile-de-France : chimie des superacides

- Paris  
(*L'Act. Chim.*, janvier 1998,  
p. 43)
- Jean Kossanyi. Tél. : 01.49.78.12.43.

## Calendrier des manifestations à venir

Février 1998

### Conférences hebdoma- daires de l'ICSN

- Gif-sur-Yvette  
Les conférences de l'Institut de  
Chimie des Substances  
Naturelles ont lieu à 11 h, à l'am-  
phithéâtre :
- 19 février 1998 : *Synthèses régio-  
et stéréosélectives  
d'a-méthylènes lactones et lac-  
tames*, par Jean Villieras (univer-  
sité de Nantes) ;
  - 26 février 1998 : *Cascade reac-  
tions in organic synthesis*, par  
Philip J. Parsons (université de  
Sussex, Brighton, Grande-  
Bretagne).
  - Renseignements : ICSN, avenue de  
la Terrasse, bât. 27, 91198 Gif-sur-  
Yvette Cedex. Tél. : 01.69.82.30.30.  
Fax : 01.69.18.16.91.

Février-mars 1998

### Séminaires de chimie organique Paris VI

- Paris  
Les conférences se tiendront à  
11 h, bât F (74), à l'université P.

- et M. Curie, 8, rue Cuvier, salle  
434, 4e étage.
- Lundi 16 février 1998 :  
*Fonctionnalisation régiosélective  
des phénols induite par le frag-  
ment organométallique*  
« Cp\*Ir », par Hani Amouri  
(ENSCP, Paris) ;
  - Lundi 16 mars 1998 : *Liaison  
chimique et spectroscopie photo-  
électronique UV en chimie orga-  
nique et organométallique*, par  
Jean-Marc Sotiropoulos (univer-  
sité de Pau).
  - Renseignements : Corinne Aubert,  
tour 44-54, 2e étage, case 229, 4,  
place Jussieu, 75005 Paris. Tél. :  
01.44.27.70.68. Fax : 01.44.27.73.60.  
E-mail : aubert@ccr.jussieu.fr

Février-mars 1998

### Séminaires Biocis

- Châtenay-Malabry  
Dans le cadre des séminaires qui  
se tiendront au Centre d'Études  
pharmaceutiques, dans la salle  
des thèses, les jeudis à 10 h 30 :
- 26 février 1998 : *Nouveaux  
aspects du dédoublement ciné-  
tique*, par Henri Kagan (Paris XI,

- Orsay),
- 19 mars 1998 : *Approche de syn-  
thèse du Taxol : résultats récents*,  
par Ange Pancrazi (École poly-  
technique, Palaiseau).
  - Renseignements : Danièle Bonnet-  
Delpon, Biocis. Tél. : 01.46.83.57.39.  
Fax : 01.46.83.57.40.

12-14 mars 1998

### 8e Journées nationales informatique et pédago- gie des sciences physiques

- Montpellier  
Ces journées sont organisées  
conjointement par l'Union des  
Physiciens (UDP), l'Institut  
National de Recherche  
Pédagogique (INRP), l'Inspection  
générale de physique et chimie et  
l'Institut Universitaire de  
Formation des Maîtres de  
l'Académie de Montpellier.  
Elles doivent permettre de faire  
le point sur les différentes ques-  
tions, techniques ou pédago-  
giques, pratiques ou théoriques,  
touchant l'utilisation de l'ordina-  
teur, de la calculette program-  
mable au supercalculateur, dans

l'enseignement de la physique et  
de la chimie.

- Renseignements : François-Marie  
Blondel, INRP Département  
Technologies Nouvelles, 91,  
rue  
Gabriel Péri, 92160 Montrouge.  
Fax : 01.46.12.87.01.  
E-mail : blondel@inrp.fr

2-6 juin 1998

### FACS VII : VIIe Conférence de chimie organique, organométallique et bio- organique

- Cannes  
La Société Chimique Franco-  
Américaine (FACS), fondée en  
1989 par Pierre Potier et Elias J.  
Corey, a pour objet de réunir  
régulièrement, alternativement en  
France et aux États-Unis, des  
chimistes francophones et  
américains, industriels ou  
universitaires.
- Renseignements : Max Malacria,  
UPMC, tour 44, 2E, CC 229, 4, place  
Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. :  
01.44.27.35.86. Fax : 01.44.27.73.60.  
E-mail : gis-facs@ccr.jussieu.fr

## BIO AVENIR : BILAN ET PISTES POUR LE FUTUR

Le programme de recherche Bio Avenir, lancé fin 1991, a répondu à un objectif bien précis : renforcer les collaborations et accélérer le transfert entre la recherche fondamentale et l'industrie des sciences de la vie. Programme unique par sa durée et son ampleur, avec un budget de 1,6 milliard de francs, Bio Avenir a réuni, aux côtés des ministères de la Recherche et de l'Industrie, les principaux organismes de recherche publique, CEA, CNRS, INRA, INSERM et Institut Pasteur, les universités, et un industriel, Rhône-Poulenc.

### Des avancées remarquables dans tous les domaines

Les travaux ont porté sur les « sciences du vivant » et leur interface avec la chimie pour des applications dans les domaines de la santé humaine, l'agronomie et la chimie.

En **santé humaine**, afin de faire face aux maladies n'ayant pas de solutions thérapeutiques satisfaisantes, les équipes de chercheurs de Bio Avenir ont choisi d'explorer les voies de la biologie moléculaire et cellulaire et de la génétique. Le programme a ainsi permis de mettre en place des structures extrêmement compétitives au niveau mondial, en prenant part, par exemple avec RPR Gencell, à un réseau de 19 laboratoires dans le monde, spécialisés dans l'application des biotechnologies à la recherche et au développement dans le domaine de la thérapie génique. Ses travaux sur l'utilisation du gène P53, actuellement en phase II d'essais cliniques aux États-Unis, donnent à Rhône-Poulenc une avance remarquable dans la maîtrise et l'évaluation de la thérapie génique, dans des applications ciblées comme l'oncologie.

En **agronomie**, les nouveaux enjeux sont de nourrir une population mondiale en forte croissance et parvenir au développement de la productivité agricole dans le respect de l'environnement et de la sécurité des consommateurs. Dans ce domaine, les chercheurs de Bio Avenir ont imaginé de recourir à l'utilisation des biotechnologies, travaillant à la fois sur la sélection de nouveaux produits de protection des cultures, et sur la mise au point, par la transgénèse, de cultures elles-mêmes moins sensibles aux agressions extérieures.

En **chimie**, Bio Avenir a ouvert de nouvelles voies. La chimie combinatoire s'avère applicable à tous les domaines d'activité de Rhône-Poulenc. La biocatalyse, qui permet de développer une nouvelle chimie, sélective, plus économique, avec moins d'étapes intermédiaires et sans sous-produits, apporte également des voies possibles de recyclage de polymères, tels le polyamide.

En outre, Bio Avenir a permis la mise en place d'un grand nombre de nouveaux outils et méthodologies (transgénèse animale et végétale, outils prédictifs de la toxicité des produits : cytochrome P450, etc.).

Véritable aventure humaine, impliquant plus de 500 personnes du public et du privé, Bio Avenir a permis, en particulier, à plus de 200 thésards ou post-doctorants de se former dans des domaines porteurs.

Bio Avenir a ainsi créé une dynamique formidable, contribuant à changer radicalement les mentalités et les pratiques de collaboration entre recherche publique et recherche industrielle en France. Le programme a déjà donné lieu au dépôt de 172 brevets et à 528 communications ou publications scientifiques internationales, confirmant la position dominante obtenue par un certain nombre d'équipes sur des sujets très en pointe et plaçant la recherche française, publique et privée ensemble, au meilleur niveau international.

Bio Avenir a également permis à Rhône-Poulenc, dont la stratégie de développement est fondée sur la croissance interne par l'innovation, dans les sciences de la vie et la chimie de spécialités, de renforcer son potentiel scientifique interne, tout en s'assurant une formidable ouverture sur la recherche fondamentale, avec des programmes ciblés, des laboratoires mixtes et des réseaux.

### Des pistes pour le futur

« Dans la dynamique créée par Bio Avenir, Rhône-Poulenc considère comme impératif d'aller maintenant plus loin et plus vite, en multipliant, d'ores et déjà, les initiatives ciblées » a déclaré Jean-René Fourtou, président-directeur général de Rhône-Poulenc.

Afin de contribuer au développement du tissu « high tech » qui fait encore trop défaut à l'industrie française - et européenne -, Rhône-Poulenc propose de favoriser, en collaboration avec les organismes publics, le lancement d'opérations pilotes, associant, sans structure formelle et pendant une période « d'incubation »

d'un ou deux ans, un chercheur (du public ou du privé) porteur d'un projet débouchant sur une innovation d'intérêt confirmé et une équipe pluridisciplinaire apportant toutes les expertises nécessaires. A l'issue de cette période, et dans la mesure où les résultats confirmeraient le projet, la structure pourrait devenir réellement autonome.

Ce nouveau projet vient s'ajouter aux programmes de recherche initiés par les réseaux et collaborations mises en place dans le cadre de Bio Avenir, et dont le développement se poursuit pour un grand nombre d'entre eux.

Rhône-Poulenc, l'un des premiers groupes mondiaux de sciences de la vie et de chimie de spécialités, contribue par ses innovations à améliorer la santé des hommes, des animaux et des plantes, ainsi que la qualité et la sécurité des produits de la vie quotidienne. Le groupe a réalisé en 1996 un chiffre d'affaires de 86 milliards de francs et consacré 8 milliards de francs à la R & D.

• Rhône-Poulenc, 25, quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex.  
Tél. : 01.47.68.12.34.  
Fax : 01.47.68.19.11.

## DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE À L'HONNEUR

### Élections à l'Académie des sciences

Deux nouveaux membres ont été élus dans la section chimie de l'Académie des sciences : Jean-Yves Lallemand (directeur du Laboratoire de synthèse organique de l'École polytechnique, Palaiseau), et Jean-Pierre Sauvage (directeur du Laboratoire de chimie organo-minérale, Institut Le Bel, Strasbourg).

Nous les félicitons pour leur élection, qui honore et justifie la place de la chimie parmi les sciences de base.

### Élections à l'Académie des sciences du tiers monde

La Société Française de Chimie est heureuse de faire part des distinctions qui ont récemment honoré un de ses membres : Paul Hagenmuller.

Professeur émérite à l'université Bordeaux I, membre correspondant de l'Institut, directeur honoraire du Laboratoire de chimie du solide du CNRS à Bordeaux, Paul Hagenmuller a été élu membre associé de l'académie des sciences du tiers monde qui siège à Trieste. Il rejoint ainsi les deux autres

Français qui siègent dans cette assemblée : Jean-Marie Lehn (prix Nobel de chimie) et Jacques Louis Lyons (président de l'Académie des sciences).

Paul Hagenmuller a également reçu récemment la médaille Gauss-Weber de l'université de Göttingen (Allemagne).

## CHEMISTRY FOR LIFE : UN PROJET ÉDUCATIF DES MUSÉES SCIENTIFIQUES

Un partenariat européen, établi entre les principaux musées et centres scientifiques et l'industrie chimique et en collaboration avec la Commission européenne, a été lancé officiellement à Bruxelles le 27 novembre 1997. Les partenaires français sont la Cité des Sciences et de l'Industrie (La Villette) et le Palais de la Découverte (Paris) pour les musées, Elf Atochem et Rhône-Poulenc pour l'industrie.

Ce partenariat, intitulé « CHEMistry for Life », a pour objectif de permettre au grand public, et plus particulièrement aux jeunes générations, de mieux comprendre et apprécier l'importance de la chimie dans notre vie quotidienne. Il s'appuiera, pour ce faire, sur le développement d'une grande variété d'outils muséologiques innovants, allant d'expositions interactives aux shows spectaculaires en passant par des multimédias et des manipulations de laboratoire.

Seize musées scientifiques participent au projet depuis sa conception, et quatorze prototypes d'exposition sont en cours de réalisation. Cinquante prototypes verront le jour d'ici l'an 2000, pour être dupliqués sur demande et présentés dans plus de 100 autres musées européens.

Pour mener à bien cette mission ambitieuse, les musées du consortium travaillant avec l'industrie chimique ont défini les huit thèmes suivants, qui seront communiqués dans les nouvelles galeries de chimie des musées, au travers des prototypes en cours de développement :

- Vous êtes chimie... !
- ...et le reste de l'univers aussi !
- La chimie invente de nouvelles substances à la carte !
- En chimie, il n'y a pas de copies de molécules, seulement des originaux identiques.
- Il n'y a pas de substances toxiques, seulement des doses toxiques.
- La chimie apporte des solutions aux problèmes qu'elle génère.
- Beethoven, Dante, Velasquez... Lavoisier !

- Même les chimistes ne sont pas parfaits... mais ils en sont plus conscients que d'autres.

Parmi les 14 premiers prototypes en cours de développement, citons la réalisation de courts métrages illustrant des messages, avec la participation de la Cité des Sciences et de l'Industrie, et une exposition sur la corrosion et la protection d'alliages métalliques, mise en place par le Palais de la Découverte.

## NOUVEAUX SITES D'ACCÈS

### Un site Web sur l'enseignement de la chimie

Un site Web dédié à l'enseignement de la chimie pour les étudiants de premier cycle (Deug) de la faculté des sciences de l'université du Maine a été mis en place.

Au sommaire :

- atomistique ;
- liaison chimique, VSEPR ;
- état solide périodique ;
- chimie en solution : acidimétrie, complexes, précipitation, oxydo-réduction.

Des éléments complémentaires, essentiellement dédiés à la chimie du solide, sont aussi disponibles jusqu'au 2<sup>e</sup> cycle.

L'accès s'obtient sur la page d'entrée du serveur de l'université du Maine : <http://www.univ-lemans.fr>

• C. Jacoboni, « Pavoï »,  
Laboratoire des fluorures.  
Tél. : 02.43.83.33.48.  
Fax : 02.43.83.35.06.

### Une bourse des déchets industriels sur Internet

La bourse des déchets industriels d'Ile-de-France (BDI), créée en 1978 et gérée en partenariat par la Chambre de Commerce et d'Industrie de Paris (CCIP), arrive sur Internet.

Outre une sélection d'annonces classées, le serveur [www.ccip.fr/bourse-des-dechets](http://www.ccip.fr/bourse-des-dechets) propose une des bases de données les plus riches de France sur le thème.

## NÉCROLOGIE

• Le 18 décembre 1997 : **Paul Lacombe**, membre de l'Académie des sciences, un des très grands spécialistes européens de la métallurgie moderne.

De 1932 à 1952, Paul Lacombe étudia l'aluminium et ses alliages, fournissant une explication détaillée des déformations plastiques à chaud de métaux et alliages ; ses études sur le « fluage » ont été poursuivies par de nombreuses équipes françaises et étrangères. Le développement du

programme nucléaire français le conduisit ensuite, à l'École des mines et au Centre d'études nucléaires de Saclay, à étudier les propriétés chimiques, physiques et mécaniques de l'uranium et du zirconium utilisés dans les réacteurs. Après 1970, il étendit ces études au titane et à ses alliages utilisés en aéronautique.

• Le 20 novembre 1997 : **Jacques Poly**, directeur général puis président directeur général de l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique). J. Poly a également été président fondateur du CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement). C'est grâce à sa vision scientifique et sous son autorité que l'INRA a intégré les dernières avancées scientifiques de la biologie, et s'est hissé au premier rang des organismes de recherche français.

## LETTRES DES DÉPARTEMENTS SCIENTIFIQUES DU CNRS

### Sommaire du n° 64, novembre-décembre 1997-janvier 1998

#### Éditorial

La prise de risque en recherche, par Jean-Claude Bernier

#### Séminaire scientifique

• Synthèse totale de produits naturels macrocycliques biologiquement actifs, par J. Zhu

#### Nouvelles scientifiques

• Étude de la diversité fonctionnelle des anticorps par une technique cytofluorimétrique originale. Application à la production d'anticorps monoclonaux, par J.S. Kenney, Ch. D. Muller, M. Miesch

• Détermination de sites réactifs particuliers d'une protéine par spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray. Cas de la  $\beta$ -actoglobuline bovine et de la dihydroorotase de *Echerichia Coli*, par R. Daniel, J. Abian, E. Caminade, A. Martel, N. Durand, S. Ben Rejeb, F. Le Goffic

• Utilisation de télomères fluorés pour la synthèse de silicones hybrides, par B. Améduri, B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, A. Manseri, A. Ratsimihety

• Borocryptants. Nouvelle famille de complexants spécifiques de cations alcalins et ammonium, par E. Graf, M.W. Hosseini, A. de Cian, J. Fischer, Cl. Huguenard, F. Taulelle

• Cinétique de passage de soluté à une interface liquide/liquide : que d'énigmes !, par J.-P. Simonin

## LA CHIMIE SUPRAMOLÉCULAIRE. CONCEPTS ET PERSPECTIVES

J.-M. Lehn

Traduit de l'anglais par André Pousse  
Broché, 284 p., 165 F  
Ed. DeBoeck Université,  
Paris, Bruxelles, 1997

Plus d'un siècle s'est écoulé depuis l'introduction, en 1894, de la célèbre notion de « clé-serrure » par Emile Fischer qui a jeté les fondements de ce qui est devenu aujourd'hui la reconnaissance moléculaire.

En 1997 est paru l'ouvrage analysé ici, et qui consiste en une synthèse édifiée par J.-M. Lehn, des George Fischer Baker Lectures in Chemistry qu'il a délivrées à la Cornell University, en 1978, et de ses conférences à Lezioni Lincei, Accademia Nazionale dei Lincei, Rome, en 1992. Les travaux décrits sont essentiellement ceux de l'auteur et de ses collaborateurs, dont les contributions sont bien connues de tous, ainsi que celles d'autres équipes s'intéressant à la discipline.

Il est évident qu'un sujet aussi vaste, dont le développement spectaculaire surtout pendant ces dernières décennies, a débordé largement les frontières de la chimie traditionnelle, allant jusqu'à poser sur les dernières pages des questions dans les « frontières de la vie », ne saurait être qu'une description des notions et des concepts qui ont jalonné l'évolution de cette discipline depuis les idées « primordiales » jusqu'à leur extrême complexité qui nous préoccupent aujourd'hui. Compte tenu de cette perspective, et en dix chapitres, l'auteur s'en est acquitté d'une manière fort limpide et a rendu le contenu accessible même au plus profane en la matière, et la facilité de la lecture réside à mon sens dans la manière dont les notions sont traitées avec une complexité croissante qui va en parallèle avec l'évolution de la discipline au fil des années.

Le premier chapitre introductif jette les notions fondamentales en les illustrant par de nombreux exemples : la chimie supramoléculaire, l'organisation, l'assemblage, et tous les concepts, le langage, les définitions et le vocabulaire qui ont été forgés, en particulier la notion de « hôte-invité » (de l'anglais « host guest » introduit par Cram en 1974), et qui accompagnent cette discipline depuis son démarrage avec la

fixation sélective des cations alcalins par des ligands macrocycliques, des éthers-couronne et les cryptants. Suivent les notions de reconnaissance, de stockage et de lecture moléculaire. D'emblée la définition fondamentale est donnée, il s'agit d'interactions de nature non covalente entre les constituants de l'assemblage.

On entre dans le vif du sujet, aux chapitres 2 et 3, avec la reconnaissance moléculaire cationique et anionique et l'information associée, idées empruntées aux années 70 à la description des systèmes biologiques et qui font partie intégrante du vocabulaire de la chimie supramoléculaire. L'auteur décrit en détail les exigences de cette reconnaissance, à savoir une compatibilité structurale et stérique, ce qui conduit à forger au passage les termes « alcalures », « électures », « cryptatium » pour représenter les états d'oxydation inhabituels de ces espèces.

Ces notions de base se développent progressivement en complexité avec le traitement, au chapitre 4, de la reconnaissance multiple à travers les cryptates dinucléaires et polynucléaires et des ligands macrobicycliques, des corécepteurs hétérotopiques pouvant complexer simultanément plus d'un substrat en mettant en œuvre des sites anioniques, cationiques et neutres. Ceci conduit à introduire au chapitre 5 la notion de catalyse supramoléculaire à l'instar des réactions enzymatiques. Le parallèle est établi avec les deux étapes principales sélectives du substrat, sa fixation et sa transformation, puis sa libération, ce qui exige pour être productif une reconnaissance moléculaire. Pour créer les conditions favorables, les diverses contraintes et exigences stériques et thermodynamiques sont illustrées avec des exemples : des récepteurs de cations, d'anions, des réactions de synthèse (phosphorylation) impliquant la formation de liaisons plutôt que leur coupure, et les particularités de tels systèmes sont soulignées (l'effet de l'activation naturelle du récepteur-substrat).

Dans le chapitre 6, l'auteur montre qu'aux deux propriétés fondamentales de reconnaissance et de catalyse s'ajoute une troisième qui est le phénomène de transport, inspiré du fonctionnement des ligands naturels agissant comme des transporteurs d'ions (des ionophores). Le génie créateur en cette matière réside dans la connaissance fine

des propriétés du transporteur et de sa diffusion à travers une membrane et la libération du substrat à l'autre interface, ce qui n'est pas tout à fait étranger au phénomène de la catalyse, car il s'agit d'une translocation. Ici aussi, le transport de diverses espèces (cations, anions) est décrit. D'autres types de transport impliquant des notions plus complexes sont aussi abordés (transport couplé dans un gradient redox, transport piloté par la lumière qui sont intéressants pour la réalisation de systèmes photosynthétiques artificiels ou des batteries pour le stockage d'énergie).

Les propriétés intrinsèques microscopiques (organisation) et macroscopiques de ces objets dépendent de leur nature (couches, films, membranes, etc.), et la compréhension de ces propriétés a permis de réaliser des progrès considérables dans la conception des assemblages ou de l'auto-assemblage et des organisations moléculaires permettant de réaliser des « architectures spécifiques ». Ceci est possible grâce à la reconnaissance moléculaire. Ainsi ces notions permettent de franchir une barrière et de passer de la phase homogène à la phase de la reconnaissance moléculaire hétérogène. La chimie des clathrates et la notion de « hôte invité » obéissent à certaines exigences de compatibilité qui mettent en jeu des notions de structure, de symétrie et de géométrie moléculaire dans la mesure où des ions métalliques sont, dans ce cas, les partenaires indispensables des réactions qui se produisent à la surface. Mais ici, la prudence est de mise car on se trouve dans un champ d'investigation qui demande à être mieux connu et développé avant de déboucher sur des applications concrètes et utiles à courte échelle.

Un degré de sophistication supérieure est atteint dans les chapitres 8 et 9. Dans ces derniers sont présentés la réalisation des dispositifs moléculaires et supramoléculaires qui débouche sur l'exécution de « fonctions » à la demande. Ceci est le résultat des « opérations élémentaires exécutées par ses composants », et les mots clés sont annoncés d'emblée : la photonique, l'électronique, l'ionique moléculaire et supramoléculaire. On passe ici au traitement de l'information en combinant et en mettant au profit toutes les réalisations individuelles que l'on a pu concevoir et faire fonctionner dans le passé : construction,

sélectivité, réponse à des stimuli, signaux engendrés et leur conversion. Les dispositifs sont ainsi « informés ». On utilise pour cela tout un ensemble de systèmes connus et largement étudiés : les cyclodextrines, les films de Langmuir-Blodgett, les fils moléculaires et tous les assemblages à agencements variés (structures en cordes, tuyaux, ressorts, etc.). Les dispositifs commutables sont décrits ensuite, pour nous conduire au domaine de la semiochimie et de la science des signaux et de leur transformation.

Le chapitre 9 termine l'ouvrage avec un traitement plus détaillé et un exposé clair et méthodique sur le dernier développement de cette science. C'est l'auto-assemblage et les systèmes supramoléculaires programmés. Ce chapitre résume le cheminement des récepteurs moléculaires organisés depuis l'origine jusqu'à la réalisation des systèmes capables de s'auto-organiser. Mais on aboutit maintenant à une terminologie vaste qui risque de recouvrir plusieurs notions et de représenter des systèmes qui ne sont pas forcément semblables. Le lecteur est ici mis en garde, à juste titre, sur la précision et le choix du langage dans ce domaine. Les hélicates métalliques de Cu en double et triple hélice sont données en exemple pour rappeler que l'on a réussi, ici, à atteindre la complexité des acides nucléiques à double brin, et le terme désoxyribonucléo-hélicates est avancé. Un grand nombre de ces complexes a été obtenu et les entrecroisements de ces espèces ont engendré des tresses et des nœuds moléculaires.

La chimie de coordination des métaux de transition est ici l'outil de base indispensable pour créer la symétrie convenable. Un agencement de neuf ions d'argent en forme de grille a une esthétique qui mérite d'être signalée. Sa structure cristalline a été déterminée et l'auteur attache une importance toute particulière à cette espèce assimilable à des grilles de points quantiques d'un grand intérêt en microélectronique.

Le dernier chapitre (10) présente les perspectives de cette chimie comme une « science générale de la matière informée » : « Concevoir des systèmes chimiques capables d'apprendre », qui possèdent des capacités d'adaptabilité et d'évolution en fonction des stimulations externes. Ainsi le chemin autrefois phi-

losophique entre le non-vivant et le vivant est en train d'évoluer d'une manière spectaculaire, et le génie créateur des scientifiques ainsi que les outils dont ils disposent annoncent le moment où la fiction friserait la réalité.

L'ouvrage est présenté avec un style limpide et une approche pédagogique qui rendent sa lecture plaisante et fascinante. La bibliographie est compilée pour chaque chapitre, abondante et facile à repérer. En appendice figure une liste de monographies spécialisées et d'ouvrages d'intérêt général, ainsi que les références relatives aux nombreuses figures et illustrations qui accompagnent le texte. Ce livre a le mérite d'être d'une grande utilité tant aux chimistes en quête d'un « créneau » dans ce domaine et qui ont besoin d'acquérir des notions de base, qu'aux chercheurs pleinement impliqués dans ce secteur et désireux de puiser des connaissances nouvelles ou spécifiques. Son acquisition aussi bien par le particulier que par les laboratoires ou les bibliothèques est indiscutablement un investissement enrichissant.

E. Samuel

### DIE WAAGE DES CHEMIKERS. THE CHEMIST'S BALANCE

Hans R. Jenemann  
Broché, 88 p.  
Gesellschaft Deutscher Chemiker,  
Francfort sur le Main, 1997

Ce petit ouvrage, édité simultanément en allemand et en anglais, retrace de façon remarquable l'histoire de la balance depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours. L'importance de cette étude est indéniable pour l'historien des sciences, de la chimie analytique en particulier, puisqu'il analyse scrupuleusement l'évolution des techniques de pesées, les différents types de balances, l'accès à la précision, à la reproductibilité, et les difficultés rencontrées pour ce faire. C'est ainsi qu'au cours de la lecture de cet ouvrage très documenté, le lecteur se déplace de l'Égypte ancienne aux balances automatiques et aux microbalances électromagnétiques les plus récentes. L'iconographie est remarquable et une solide bibliographie accompagne le texte. Signalons pour terminer que l'auteur, décédé fin 96, était un spécialiste de la chimie analytique et qu'il a établi une fondation à la Gesellschaft

Deutscher Chemiker qui honore annuellement du prix « Paul Bunge », de 10 000 DM, une étude sur l'histoire des instruments scientifiques.

Cl. Viel

### COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY

IUPAC Recommendations (2e édition)  
rassemblé par A.D. Mc Naught, A. Wilkinson  
Broché, 450 p.  
Blackwell Science, 1997

Cet ouvrage regroupe 7 000 définitions précises des termes les plus employés dans les différents domaines de la chimie comme la stéréochimie, la chimie organique physique, la chimie générale, la photochimie, la chimie des polymères, les noms des différentes classes de composés organiques, les noms des réactions, la toxicologie, les biotechnologies, ainsi que les termes employés en chimie atmosphérique. De ce fait, par rapport à la première édition parue en 1987, il est beaucoup plus complet.

Ce recueil sera très utile aux enseignants de chimie, mais aussi aux chercheurs ainsi qu'aux étudiants préparant les concours du CAPES et de l'agrégation de sciences physiques.

N. Cheymol

### MÉMOCHIMIE. CHIMIE ET INGÉNIERIE CHIMIQUE

E. Althaus, M. Jakubith (traduit de l'anglais  
par P. Depovere, F. Goossens)  
Broché, 362 p.  
De Boeck Université, 1997

Mémochimie : un livre de poche peu encombrant où sont réunies les données essentielles de la chimie, concernant aussi bien ses aspects théoriques (formulaires, unités et facteurs de conversion...) que des aspects plus pratiques (sécurité, données thermodynamiques...). L'information, si elle y est très dense, n'en reste pas moins accessible de façon très claire et rapide. Bref, il s'agit d'un ouvrage extrêmement bien pensé qui répondra à la demande tant des étudiants que des professionnels.

P. Cordier

## Le prix franco-allemand (Conférence Victor Grignard-Georg Wittig au Prof. Gerhard Wegner

Les Conférences Victor Grignard-Georg Wittig ont été créées en 1993 par un accord entre la Société Française de Chimie (SFC) et la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh). Le lauréat du prix franco-allemand doit présenter une conférence dans une ou plusieurs universités ou écoles du pays de la société invitante. Ces conférences ont également pour objet de faire connaître les travaux scientifiques menés dans des universités et grandes écoles qui n'ont encore que des échanges limités.

Le prix franco-allemand (Conférence Victor Grignard-Georg Wittig) a été décerné, en 1997, au professeur Gerhard Wegner (Max-Planck-Institut, Mayence). A l'occasion de la remise du prix, une journée scientifique sera organisée sous l'égide de la section régionale Ile-de-France et de la division Matériaux polymères et élastomères de la SFC, à Paris, le 11 mars 1998, sur le campus Jussieu. Les conférences suivantes, qui débiteront à 9 h 30, se tiendront au Laboratoire de physique nucléaire et des hautes énergies (LPNHE), auditorium tour 33, rez-de-chaussée :

- G. Wegner : *Supramolecular architecture and devices of rigid-rod like macromolecules.*
- J. Fraissard : *RMN-<sup>129</sup>Xe du Xénon adsorbé utilisé comme sonde. Applications à l'étude des solides microporeux et des polymères.*
- F. Lauprêtre : *Mouvements locaux dans les polymères en solution ou à l'état fondu : RMN et modélisation moléculaire.*
- J.-C. Dubois : *Les piles à combustible et la voiture électrique : deux vieux sujets d'actualité.*

- Renseignements : J. Fraissard, UPMC, Laboratoire de chimie des surfaces, tour 55, boîte courrier 196, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.60.13. Fax : 01.44.27.55.36. E-mail : jfr@ccr.jussieu.fr

case 178, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
Tél. : 01.44.27.25.77. Fax : 01.44.27.60.33.  
E-mail : breysse@ccr.jussieu.fr

## Chimie organique

15-17 septembre 1998

### Journées de la division

Palaiseau

Ces journées auront lieu à l'École polytechnique. Les conférenciers suivants ont accepté d'y apporter leur contribution : J.-P. Bégue (université Paris Sud), H. Bienaymé (Rhône Poulenc, Lyon), E. Carreira (Caltech University, États-Unis), M.A. Ciuffolini (université de Lyon), F. Couty (université Paris VI), G. Dujardin (université du Mans), R. Grée (université de Rennes), L. Hecquet (université de Clermont-Ferrand), T. Katsuki (Yushu University, Japon), A. Krief (université de Namur, Belgique), J. Lacour (université de Genève, Suisse), J.-Y. Lallemand (École polytechnique), Y. Landais (université de Bordeaux), M. Lautens (université de Toronto, Canada), R. Spagnoli (Hoechst Marion Roussel).

- Chantal Iannarelli, Congrès Scientifiques Services, 2, rue des Villarmins, BP 124, 92210 Saint-Cloud. Tél. : 01.47.71.90.04. Fax : 01.47.71.90.05. E-mail : c2s@club-internet.fr

## Chimie physique

20-24 avril 1998

### Chimie informatique et le monde du vivant : de la séquence à la fonction

Chambéry

Ce congrès européen est organisé par la division Chimie physique de la SFC, conjointement avec la Bunsen Gesellschaft für physikalische Chemie, la division Chimie physique de la Società Chimica Italiana, la Faraday Division de la Royal Society of Chemistry et la Société Française de Biophysique.

Thèmes retenus : séquences, repliement et structure, interactions biomoléculaires, et fonction.

Principaux conférenciers :

20 avril :

- 9 h 15, Jean-Michel Claverie (Marseille) : *Analysis of gene sequences.*
- 10 h 30, Antoine Danchin (Paris) : *The genome projects.*
- 14 h, Cyrus Chothia (Cambridge) : *Patterns in protein structure.*

#### La SFC recherche

#### des numéros de L'Actualité Chimique

La Société Française de Chimie recherche des numéros 1 et 2 (janvier 1997 et février 1997) de *L'Actualité Chimique*. Si vous ne vous servez plus de ces numéros, merci de les faire parvenir au service abonnements (Mme Colliot). Par avance, nous vous en remercions.

- 14 h 45, Charles Brooks (Scripps Institute) : *Simulation of protein folding.*

21 avril :

- 9 h, Manfred Sippl (Graz) : *Threading algorithms for protein structure.*
- 11 h 30, Michael Hecht (Princeton) : *De novo proteins from designed combinatorial libraries.*
- 14 h, Eugene Shakhnovitch (Harvard) : *Lattice models of protein folding.*

22 avril :

- 9 h, Wilfred van Gunsteren (Zurich) : *Reversible protein folding in solution by MD simulations.*

23 avril :

- 9 h, Chris Dobson (Oxford) : *Nuclear magnetic resonance in protein folding.*
- 11 h 15, Eric Westhof (Strasbourg) : *Simulation of nucleic acid structure.*
- 14h, David Chandler (Berkeley) : *Statistical mechanics of biological interest.*

24 avril :

- 9 h, Harel Weinstein (New York) : *Protein-DNA complexes.*
- 11 h 30, Klaus Schulten (Illinois) : *Evolution of efficient light harvesting in photosynthesis, one goal many solutions.*
- 14 h, Wayne C Guida (Novartis Pharmaceutical) : *Drug design.*

- Renseignements : R. Botter, Division Chimie physique, Laboratoire de chimie physique, 11, rue P. et M. Curie, 75005 Paris. Tél. : 01.44.27.62.70. Fax : 01.44.27.62.23.

## SECTIONS

## Normandie (Basse)-Sarthe

Février-mars 1998

### Séminaires de chimie organique Caen

Ces conférences (université-ISMRA) sont organisées par l'École doctorale chimie-biologie, le DEA de chimie organique, la Société Française de Chimie et le Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique. Elles ont lieu, dans la salle A 222 de l'ISMRA, le vendredi à 11 h 15.

- 27 février 1998 : *Catalyse enzymatique et chimie des polymères : réactions secondaires et sélectivité*, par Thierry Lalot (URA 24, université Pierre et Marie Curie, Paris) ;
- 13 mars 1998 : conférence de Jean-Claude Caille (société Sipsy, Avrillé, Angers) - titre non connu.

- 20 mars 1998 : conférence de Henk Hiemstra (université d'Amsterdam, Pays-Bas) - titre non connu à ce jour.

- Renseignements : Marie-Claire Lasne. Tél. : 02.31.45.28.92. E-mail : lasne@unicaen.fr. Patrick Metzner. Tél. : 02.31.45.28.85. E-mail : metzner@unicaen.fr

## DIVISIONS

## Catalyse

### Nouveau bureau

Après les élections du 15 novembre 1997, le nouveau bureau de la division a été déterminé lors de la réunion du 9 janvier 1998 :

- Michèle Breysse (Paris VI) : président,
- Léon Krumenacker (Rhône-Poulenc Industrialisation, Saint-Fons), et André Mortreux (CNRS, Villeneuve d'Ascq) : vice-présidents,
- Christine Travers (IFP, Rueil-Malmaison) : trésorier,
- Catherine Santini (CPE, Lyon) : secrétaire,
- E. Bordes (Compiègne), J.M. Colin (Harfleur), F. Fajula (Montpellier), A. Kiennemann (Strasbourg), G. Pérot (Poitiers), M. Simon (Saint-Avold).

- Mme Michèle Breysse, Laboratoire de réactivité de surface, Université P. et M. Curie, tour 54, 2<sup>e</sup> étage,

## GROUPES

## Électrochimie

## Nouveau bureau

Après le dépouillement des votes, le 17 décembre 1997, pour le renouvellement des membres du bureau du groupe Électrochimie, un nouveau bureau a été constitué :

– Jean-François Fauvarque (président), Anny Jutand (secrétaire), et MM. X. Andrieu, C. Bailleux, E. Chainet, P. Chartier, F. Pithon, A. Savall (membres).

- **Renseignements :** Jean-François Fauvarque, Laboratoire d'électrochimie industrielle, CNAM, 2, rue Conté, 75003 Paris. Tél. : 01.40.27.24.20. Fax : 01.40.27.26.78.

## Club d'Histoire de la chimie

## Activités du club

Deux demi-journées de communications se sont déroulées en 1997 :

– Le 21 mars 1997, P. Bret, E. Grison et C. Viel ont évoqué la personnalité, l'œuvre, la correspondance de Guyton de Morveau avec Kirwan et Macquer, ainsi que l'office de traduction qu'il avait institué à l'Académie de Dijon.  
– Le 2 juin, J. Flahaut, A. Pacault et H. Tachoire ont fait un exposé sur le feu et le calorique, et sur les premières notions de thermodynamique.

Pour 1998, une réunion mixte sera organisée, à la faculté de pharmacie à Paris, le 21 mars conjointement avec la Société d'Histoire de la Pharmacie.

En mai-juin 98, le projet de visiter le musée de la Poudrière nationale de Sevran (des feux d'artifice chinois à Ariane V) avec l'intervention de deux ou trois conférenciers.

Par ailleurs, une demi-journée de communications sur des thèmes libres est prévue à l'automne.

Pour le printemps 1999, un colloque sur l'histoire de la chimie agricole est envisagé. Des contacts avec le musée et la Fondation Liebig à Giessen sont prévus pour l'éventuelle organisation d'une rencontre.

- **Renseignements :** Cl. Viel, Faculté de pharmacie, 31, avenue Monge, 37200 Tours. Tél. : 02.47.36.71.73. Fax : 02.47.36.72.39.

## Les clubs de jeunes de la SFC

## Bordeaux

Éric Papon, Université de Bordeaux I, Laboratoire de chimie de l'adhésion, G2A - UMR 5629, 351, cours de la Libération, 33405 Talence. Tél. : 05.56.84.62.52. Fax : 05.56.84.28.41. E-mail : Eric.papon@G2A.insat.com

## Caen

Cécile Duclairoir (président), Club de jeunes sociétaires SFC-Caen, Université de Caen, Esplanade de la Paix, 14032 Caen Cedex. Tél. : 02.31.45.28.61. Fax : 02.31.45.28.77. E-mail : duclairoir@ismra.unicaen.fr

## Clermont-Ferrand

En cours de constitution.

## Dijon

Olivier Marcq (président), Faculté des sciences Gabriel, Club de jeunes Dijon, LIMSAG-UMR 9953, 6, bd Gabriel, 21100 Dijon. Tél. : 03 80 39 61 26. Fax : 03.80.39.61.17. E-mail : Olivier.Marcq@u-bourgogne.fr

## Lille

Damien Deflandre (président), ENSCL, bât C5, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.43.49.40. Fax : 03.20.47.05.99. E-mail : Pierre.Grandclaoudon@univ-lille1.fr

## Limoges

Christophe Gayet (président), Université de Limoges, Faculté des Sciences, LMCTS, 123, av. Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex. Tél. : 05.55.45.75.40. Fax : 05.55.45.75.86. E-mail : jarrige@unilim.fr

## Lyon

René Brennetot (président), 10, rue d'Inkermann, 69100 Villeurbanne. Tél. : 04.78.24.49.81. E-mail : brennet@univ-lyon1.fr

## Lorraine

Frédérique Goutfer-Wurmser (président), Université de Nancy, LCSM - URA CNRS 158, BP 239, 54506 Vandœuvre les Nancy. Tél. : 03.83.91.24.04. Fax : 03.83.91.24.47. E-mail : wurmser@lcm.u-nancy.fr

## Paris

Patrice Guiose (président), Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 06.12.58.50.92. Fax : 01.40.46.71.61. E-mail : sfc@sfc.fr

## Reims

Corinne Van Den Plas (président), 22, rue des Mûrs, 51100 Reims.

## Rennes

Michel Picquet (président), Université de Rennes I, Laboratoire organométalliques et catalyse, UMR 6509 CNRS, campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 02.99.28.69.71. Fax : 02.99.28.69.39. E-mail : Michel.Picquet@univ-rennes1.fr

## Rouen

Sylvie Colin (président), Faculté des sciences de Rouen, IRCOF, UPRES 6014, BP 118, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex. Tél. : 02.35.52.24.45. Fax : 02.35.52.29.71. E-mail : sylvie.renault@univ-rouen.fr

## Strasbourg

Sébastien Maetz (président), Club de jeunes SFC-Strasbourg, Institut le Bel, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg. Tél. : 03.88.44.54.38.

## Toulouse

Ferdinand Gonzaga (président), Université Paul Sabatier, Laboratoire IMRCP, UMR 5623

118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4. Tél. : 05.61.55.68.08. Fax : 05.61.25.17.33. E-mail : ferdinan@helen.ups-tlse.fr

## PARRAINAGES

## 20 février 1998

## Les frontières de la chimie

## Paris

La réunion est organisée sous l'égide de l'université Pierre et Marie Curie, de l'Institut Universitaire de France et de la Société Française de Chimie. Elle se tiendra à l'université Pierre et Marie Curie (4, place Jussieu, 75005 Paris) de 9 h 30 à 18 h dans l'amphi F2 (4e étage, repère 71). Entrée libre.

Elle réunira les conférenciers suivants : A.K. Cheetham (universités de Californie, Santa Barbara, États-Unis, et Versailles-Saint-Quentin), Jean Rouxel (Institut des Matériaux de Nantes et Collège de France), G.A. Somorjai (université de Berkeley, États-Unis), G. Ertl (Institut Fritz Haber, Max Planck Gesellschaft, Berlin, Allemagne), J.-M. Lehn (université de Strasbourg et Collège de France).

- **Renseignements :** Michel Che, Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Réactivité de surface, URA 1106 CNRS, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.55.33. Fax : 01.44.27.60.33. E-mail : che@ccr.jussieu.fr

## 6-11 septembre 1998

## Euroanalysis 10

## Bâle (Suisse)

Le congrès Euroanalysis est organisé par la division de Chimie analytique (DAC) de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes (FECS), par la Nouvelle Société Suisse de Chimie (NSCG) et sa section de chimie analytique (SACH). Il est parrainé par la Société Française de Chimie.

Date limite de soumission des résumés des communications : 27 février 1998.

Principaux sujets retenus pour les conférences plénières : analyse du génome, élucidation des interactions biomoléculaires, assurance qualité, perspectives nouvelles pour les méthodes traditionnelles. Une exposition est également prévue.

- **Renseignements :** Congress Secretariat, Euroanalysis 10, Congress Plus GmbH, Haltingerstrasse 104, CH-4057 Basel, Suisse. Tél. : +41 (61) 683 13 81. Fax : +41 (61) 683 13 83. E-mail : congress-plus@access.ch

## PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu le pli cacheté suivant (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*) :

– Le 12 décembre 1997, de Elise Serre, Emile Perez, Patricia Vicendo et I. Rico-Lattes, sous le n° 326.

## OFFRES

**97212 - DIRECTEUR SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE**

Pour la filiale française d'un groupe multinational, spécialisée dans la conception, la fabrication et la vente en France et à l'exportation de composants céramiques de haute technicité destinés aux industries de process agro-alimentaire, chimique ou parachimique, ainsi qu'aux industries électroniques.

Le titulaire du poste sera chargé de diriger et animer une équipe de recherche-développement d'une vingtaine de personnes (dont quatre ingénieurs et deux docteurs ès sciences), réputées pour leur compétence technique.

Age : 40 ans minimum.

Formation : diplômé d'une grande école d'ingénieurs (de préférence en chimie) +/- ou doctorat ès sciences spécialisé dans la physique chimie des matériaux.

Langues : anglais courant, allemand souhaité.

Expérience souhaitée : dix ans d'expérience de la direction d'un service R/D spécialisé dans les matériaux minéraux et polymères, les problèmes de filtration des eaux, les procédés membranaires, etc., soit au sein d'une entreprise privée, soit au sein d'une grande école, d'une université ou d'un laboratoire public (CNRS).

Rémunération : niveau élevé.

Localisation : Sud-Est de la France.

**97213 - POSTE DE PR2 EN SECTION 32 : Spectrométrie de masse et ses applications en chimie organique pour la prochaine année scolaire**

Outre une bonne connaissance des aspects théoriques et pratiques les plus récents de la spectrométrie de masse, le candidat devra développer en relation avec plusieurs laboratoires de l'Institut de Chimie Moléculaire Paul Sabatier (FU 014) une thématique liée à l'étude des interactions faibles par cette technique : complexes supramoléculaires, agrégats moléculaires, complexes petites molécules - macromolécules biologiques, etc.

Les chercheurs et enseignants intéressés

peuvent prendre contact, pour obtenir davantage d'information, avec l'un des 2 correspondants ci-après :

- Pr. P. Tisnes, président de la CSE de l'UPS (32e section)

- Pr A. Lattes, directeur de l'ICMPS.

- Université Paul Sabatier (Toulouse III), FU 014  
- Chimie moléculaire, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex.

**97214 - PROPOSITION DE THÈSE DE DOCTEUR INGÉNIEUR**

**Étude par RMN du métabolisme de *Fibrobacter succinogenes*. Application au prétraitement de déchets fortement lignifiés.**

**Objectifs**

*Fibrobacter succinogenes* est une bactérie cellulolytique anaérobie stricte du rumen. Cette bactérie devient dominante sur les autres bactéries cellulolytiques, lors de l'alimentation du ruminant avec des fourrages pauvres, c'est-à-dire fortement lignifiés et difficiles à dégrader. En effet, l'utilisation des pailles et de certains végétaux se trouve limitée par les interactions étroites entre la lignine et les autres constituants des parois végétales formant un obstacle physique et biochimique à l'action des enzymes hydrolytiques.

L'équipement enzymatique de *F. succinogenes* permet d'expliquer ses performances particulières ; outre un système cellulosique très efficace, *F. succinogenes* produit dans le milieu des enzymes actifs sur les liaisons esters entre la lignine et les fractions digestibles des parois végétales (estérases).

L'objectif de ce projet est d'orienter le métabolisme de *Fibrobacter succinogenes* vers la production de biomasse et d'enzymes, particulièrement d'estérases au détriment de composés de stockage tels que le glycogène.

**Programme de recherche**

Les études réalisées jusqu'à présent concernaient le métabolisme de sucres simples (glucose et cellobiose), nous proposons d'analyser le métabolisme de substrats plus complexes se rapprochant des déchets végétaux à traiter.

**Laboratoires d'accueil :**

Laboratoire de Synthèse, Électrosynthèse et Étude de Systèmes à Intérêt Biologique (UMR 6504 CNRS-Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, Dir. G. Jeminet): Directeur de thèse : Anne-Marie Delort. C'est au sein de cette équipe que les études RMN seront réalisées.

Laboratoire de Microbiologie (INRA de Clermont-Ferrand Theix, Dir. M. Contre-fois). Co-direction de la thèse: Évelyne Forano et Geneviève Gaudet. Dans cette équipe seront réalisées les cultures bactériennes, dosages biochimiques, ainsi que la synthèse des substrats enrichis en <sup>13</sup>C.

**97215 - INGÉNIEUR CHIMISTE LABORATOIRE**

Filiale du groupe Bouygues, leader français de l'enveloppe du bâtiment (étanchéité, couverture, bardage et façade) avec 2 200 collaborateurs et 1,9 milliard de CA, participe depuis toujours à la réalisation de chantiers prestigieux (Pont de Normandie, Stade de France, Grande Bibliothèque...). Dans le cadre du développement de son activité de recherche, nous recrutons un : ingénieur chimiste laboratoire

Au sein de la direction technique, vous devrez réaliser les essais définis en collaboration avec le chef de laboratoire et gérer les résultats, proposer des sujets de recherche liés à nos activités et des méthodes d'essai en rapport, participer à la mise au point de produits ou procédés innovants et participer à l'expertise de produits ou procédés utilisés par notre société.

De formation ingénieur chimiste spécialisé en chimie organique et hauts polymères, vous possédez une première expérience significative dans un laboratoire de recherche et développement en rapport avec nos activités (asphalte, bitume, produits d'étanchéité...), un esprit d'analyse et de synthèse, le sens de l'organisation et des capacités d'innovation et de management.

Salaires : 150/190 kF

Lieu : Vitry-sur-Seine.

Contact : Bourse de l'emploi, Évelyne Girard, SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Tél. : 01.40.46.71.63. Confidentialité assurée.

# Avantages offerts à ses membres par la Société Française de Chimie

## PUBLICATIONS

- La SFC a pris une participation dans :
  - *Chemistry, a European Journal*
- La SFC s'est associée, au niveau européen, avec les sociétés sœurs allemande, belges, hollandaise et italienne pour éditer :
  - *European Journal of Inorganic Chemistry (EurJIC)*
  - *European Journal of Organic Chemistry (EurJOC)*qui se substituent à partir du 1er janvier 1998 au Bulletin de la Société Chimique de France.
  - *Journal of Chemical Research*  
(coédité depuis 20 ans avec les sociétés allemande et britannique).
- La SFC édite également les revues suivantes, en cours d'eupéanisation :
  - *Analusis*  
en association avec la Société de Chimie Industrielle (SCI) et la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)
  - *Le Journal de Chimie Physique*

Ces revues sont largement ouvertes sur la communauté internationale.

Les membres de la SFC bénéficient de réductions considérables (de plusieurs fois supérieures à la cotation) sur les tarifs d'abonnement à ces revues, ainsi que de tarifs préférentiels sur les revues *Pour la science* et *Angewandte Chemie*.

## BOURSE DE L'EMPLOI SUR INTERNET

La Société Française de Chimie a créé une bourse de l'emploi, ouverte à tous ses adhérents.

Pour bénéficier de ce service, il convient de nous faire parvenir un CV détaillé, accompagné d'un formulaire de demande d'emploi disponible au siège et dans les sections régionales pour la province.

Ces informations seront diffusées sur notre serveur Internet (<http://www.sfc.fr>).

Par ailleurs, B. Brunie, délégué à l'emploi et à la formation, est à la disposition de ceux qui le désirent pour s'entretenir avec eux de leur recherche d'emploi.

## RÉDUCTION SUR LES HOTELS DE LA CHAÎNE HOTELS ET COMPAGNIES

En tant que membre de la SFC, vous pouvez bénéficier de conditions spéciales négociées avec la chaîne « Hôtels et Compagnies », dont les établissements portent les appellations suivantes : Balladin, Climat de France, Tradition de France.

Réservation au 01.64.46.19.57 (code de la SFC 20/169331).

Ceci vous permettra de bénéficier d'une réduction de 15 % sur le prix plein tarif des chambres dans tous les hôtels de la chaîne.

La liste des hôtels est à votre disposition sur simple demande auprès de la SFC, à Mme Colliot ou à Mme Lavergne.

## CONDITIONS OFFERTES PAR LA SOCIÉTÉ GÉNÉRALE AUX JEUNES SOCIÉTAIRES

La Société Générale offre des conditions particulières à tous les membres des clubs de jeunes de la SFC :

- La carte Visa gratuite la 1<sup>re</sup> année.
- La carte Bleue demi-tarif jusqu'à 25 ans.
- Un prêt étudiant (jusqu'à 140 000 F) d'une durée pouvant atteindre 7 ans, y compris la possibilité d'une période de franchise partielle de 4 ans maximum. Ces prêts étudiants sont assortis de taux particulièrement intéressants, en fonction du niveau d'études du demandeur.
- Pour les étudiants adhérents à la mutuelle étudiante Smerep (Paris) ou équivalente (province) :
  - une facilité de trésorerie de 3 000 F sans intérêt,
  - un abonnement gratuit de trois mois au service télématique Logitel,
  - une réduction sur le prix Quiétis, assurance couvrant le vol et la perte de leurs moyens de paiement.

S'adresser à une agence de la Société Générale.

**Société Française de Chimie,**  
**250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.**  
**Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.**  
**E-mail : [sfc@sfc.fr](mailto:sfc@sfc.fr)**  
**Site Internet : <http://www.sfc.fr>**