

# l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

Mensuel

Avril

1998

n° 4



- **Sociétés savantes : état des lieux**
- **Mercure : danger**
- **Porosité et sélectivité des zéolithes**

# SOMMAIRE



**l'actualité chimique**  
Mars 1998  
n° 4

- Sociétés savantes : état des lieux
- Mercure : danger
- Porosité et sélectivité des zéolithes

**Une électrolyse mercure (Elf Atochem)**  
L'électrolyse mercure est un des trois procédés industriels utilisés actuellement pour fabriquer du chlore à partir d'une solution de chlorure de sodium. Très répandu en Europe, ce procédé a fait l'objet de la part de l'industrie chimique d'investissements et de soins opératoires particuliers qui ont permis au cours des 20 dernières années de parvenir à une très bonne maîtrise du risque lié à l'utilisation du mercure. Aujourd'hui, les émissions liées à ce procédé ne représentent que 3 à 4 % des émissions d'origine anthropogéniques, qui elles-mêmes ne représentent que 0,7 % des émissions naturelles incompressibles. Malgré cet impact très limité, l'industrie chimique européenne poursuit son effort de réduction des émissions, tout en ayant pris la décision de ne pas reconstruire d'unité mercure pour l'avenir.

Jacques Verdier



**L'Actualité Chimique**  
Revue de la 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

## ÉDITORIAL

- Sociétés savantes ?, par G. Schorsch ..... 2

## LES SOCIÉTÉS SAVANTES

- Le rôle des sociétés savantes dans le développement de la chimie en France, par U. Fell ..... 4
- Les sociétés savantes en France, par J. Minoux ..... 6

## RECHERCHE

- Procédés sélectifs et propres de production d'alkylaromatiques sur zéolithes, par M. Guisnet ..... 9

## HYGIÈNE ET SÉCURITÉ

- Le mercure et ses composés. De la spéciation à la toxicité, par A. Picot, N. Proust ..... 16
- Dangers du diméthylmercure, par J.-L. Marendaz ..... 25

## KYOTO

- Kyoto : un affrontement entre économie et écologie, par P. Chemillier ..... 27
- Le changement climatique d'origine humaine, par M. Petit ..... 29

## ENSEIGNEMENT

- Un exemple de synthèse multiétape en version semi-micro aux Olympiades internationales de chimie, par N. Cheymol, R.-E. Eastes ..... 31

## COURRIER DES LECTEURS

## MANIFESTATIONS

## INFORMATIONS GÉNÉRALES

## NOUVEAUTÉS

## REVUES / LIVRES

## ACTIVITÉS DE LA SFC

## BOURSE DE L'EMPLOI

## FICHE CATALYSE N° 43

- Spectroscopie infrarouge *in situ*. Sites actifs et intermédiaires réactionnels en catalyse hétérogène ..... 47

## Rédaction

Rédacteur en chef : Gilbert Schorsch

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne Girard

**Comité de rédaction :** F. Bonneville (Club des jeunes), J. Buendia (Roussel Uclaf), 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. Guétté (CNAM), B. Jaquet (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.

## 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 : avril 1998

## Index des annonceurs

JIREC ..... p. 15

L'Actualité Chimique ..... p. 24 et III<sup>e</sup> de couv.

Société Française de Chimie ..... II<sup>e</sup> de couv.

Wiley-VCH ..... IV<sup>e</sup> de couv.

## Sociétés savantes ?

La journée d'étude organisée par la Société de Chimie Industrielle, à l'occasion du 80<sup>e</sup> anniversaire de sa fondation, a donné l'occasion de passer en revue l'historique des relations entre science et industrie. Occasion de nous faire réfléchir ensemble à leur évolution future.

A l'aube du XIX<sup>e</sup> siècle, les bases scientifiques de la chimie avaient besoin de se constituer, et les chimistes français, – Lavoisier ou Gay-Lussac dans un premier temps, Dumas et Wurtz par la suite –, y participaient activement par leurs apports expérimentaux et la conceptualisation qu'ils en tiraient. Dans l'enthousiasme d'une discipline et d'une industrie naissantes, le rôle des sociétés savantes pour la diffusion des connaissances, par l'enseignement et les applications qui en résultaient, était évident. La Société Chimique de Paris était fondée en 1857.

Mais, au début de l'ère industrielle, dès 1826, des industriels créaient la Société Industrielle de Mulhouse, pour donner une base scientifique à l'industrie textile naissante et financer des recherches. On ne peut qu'applaudir à cette vision prémonitoire.

Figures emblématiques du savant, Chevreul et Pasteur savent tirer profit de la confrontation des connaissances scientifiques avec la réalité pratique.

Kuhlmann commence par enseigner la chimie industrielle à Lille, et y crée une entreprise chimique pour fabriquer la soude et l'acide sulfurique dont a besoin l'industrie textile. A l'inverse, plus tard, Kestner cesse de diriger ses entreprises pour se consacrer à la recherche.

Ces quelques exemples montrent, qu'au départ, l'échange entre sciences et problèmes industriels est constant, et l'irrigation réciproque bien assurée. De confiantes et fructueuses, les relations entre science et industrie se distendent par la suite. Les sociétés savantes se multiplient pour défendre, quelques fois, des intérêts très particuliers.

Pourquoi les sociétés savantes sont-elles actuellement en crise ? Pour des raisons diverses, elles ont perdu progressivement le monopole de la création et de la diffusion du savoir. Après la 2<sup>e</sup> Guerre mondiale, la mise en place des grands organismes de recherche (CNRS, INRA, CEA ou INSERM...) amoindrit leur rôle dans la promotion de la recherche. Les connaissances scientifiques deviennent un enjeu stratégique que se disputent les grands groupes industriels et que les pouvoirs publics tentent d'organiser. Les problèmes de formation et d'emploi se traitent directement entre pouvoirs publics et syndicats professionnels. Le champ d'action des sociétés savantes s'est rétréci. Privées progressivement de leurs prérogatives, mises à l'écart et dispersées, elles traversent une crise d'identité par manque de représentativité et de moyens.

Elles pourraient se consoler de cette perte d'influence si les acteurs, qui ont pris le relais, avaient réussi à maintenir un dialogue efficace entre pourvoyeurs et utilisateurs de connaissances. La parution récente du rapport de Henri Guillaume vient à point pour démontrer que ce n'est pas le cas. Ce rapport, courageux et juste, dresse un constat très sévère pour la recherche et l'innovation en France, même si la chimie peut se prévaloir d'une image un peu meilleure que celle d'autres industries. Les difficultés du transfert d'un potentiel scientifique de premier plan vers des applications industrielles... et donc vers des emplois, sont clairement mises en lumière.

Ce n'est pas uniquement au rôle des sociétés savantes auquel il faut réfléchir. C'est tout le fonctionnement du dispositif scientifique et industriel, que les divers acteurs, – enseignants, chercheurs et industriels, tous ensemble –, doivent avoir le courage et l'ambition de remettre à plat. Trop de corporatisme et d'égoïsme personnel, dans les trois communautés, ont conduit à la situation actuelle.

Les sociétés savantes doivent-elles se remobiliser pour contribuer à cette remise à plat ? Oui, car elles peuvent aider à tisser la toile qui mêle le savoir, la trame, à la chaîne des expériences pratiques. A condition qu'elles s'ouvrent pour engager, entre elles, un dialogue constructif. Qu'elles aient la volonté, l'autorité et les moyens de le faire. Ce qui n'est pas toujours le cas actuellement. Les PME, qui doivent contribuer de manière significative au développement de l'emploi, doivent bénéficier de réseaux de compétences qu'elles ne peuvent constituer toutes seules. Par ailleurs, la défense de la place de la chimie française dans la construction européenne nécessite une représentation collective et forte. L'apprentissage d'une véritable concertation est obligatoire pour intégrer les rôles spécifiques et complémentaires des trois composantes de la communauté. Une certaine révolution culturelle doit s'opérer mais le bon sens doit prévaloir pour les orientations futures :

- Les enseignants doivent connaître les besoins et tenir compte des attentes de l'industrie et de la recherche : ces dernières doivent participer à l'adaptation du contenu de l'enseignement et parachever cette formation. Le dernier colloque DGES/UIC a pris conscience de cette nécessité. A l'ère de l'informatique, l'expérience pédagogique des enseignants est essentielle pour structurer et formaliser le savoir et ainsi le transférer plus facilement.
- Les échanges entre chercheurs dans l'industrie et dans les laboratoires publics ne doivent pas seulement se limiter à la seule discussion des sujets de thèse et à la mise en place de collaborations bilatérales. Un dialogue plus global et plus stratégique est nécessaire. Les groupes thématiques UIC/SFC/SCI et les programmes du CNRS œuvrent dans ce sens.
- La recherche publique, financée sur fonds publics, doit participer à la résolution des problèmes concrets qui permettent à la chimie française, troisième exportateur mondial, de maintenir sa compétitivité, et aux industries en aval de maintenir leurs positions.

Comme le propose le rapport Guillaume, les règles du jeu actuel doivent être modifiées pour rendre le dispositif plus efficace en matière d'évaluation et de mobilité des chercheurs. Mais attention, il ne suffit pas de favoriser la mobilité d'un chercheur vers l'industrie pour stimuler l'innovation. La créativité est une capacité qui dépend autant de la personnalité de l'individu que de l'environnement dans lequel il évolue.

Il faut faire évoluer les structures de concertation pour qu'elles disposent des masses critiques pour établir un dialogue plus constructif et pour mieux remplir leur fonction de coordination et de structuration. Dans un premier temps, la SFC et la SCI ont entamé des discussions, en liaison avec l'UIC, pour rendre le dispositif plus efficace et plus opérationnel.

Puissent ces discussions aboutir rapidement pour une meilleure visibilité et une participation réelle au transfert des connaissances qu'exige la bataille économique.

**Gilbert Schorsch**  
Rédacteur en chef

# Le rôle des sociétés savantes dans le développement de la chimie en France

Ulrike Fell\* chercheur associé au CRHST/CNRS

Ulrike Fell s'était beaucoup impliquée dans la préparation du 80<sup>e</sup> anniversaire de la Société de Chimie Industrielle, dont elle a rendu compte dans un numéro spécial de la Société de Chimie Industrielle. Elle a accepté de nous livrer son point de vue personnel sur le développement des sociétés savantes en France, et nous l'en remercions.

Il était intéressant, également, que nos lecteurs profitent des réflexions d'un acteur engagé, ancien directeur des Recherches d'Elf Atochem mais aussi ancien président du GFP, M. Minoux, qui avait déjà publié un article sur sa vision. Nous avons proposé de donner à cet article une audience plus large. Le président actuel, M. Erard, nous a donné son accord. Nous l'en remercions également.

## Des sociétés savantes, pour quoi faire ?

Au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, les sociétés savantes jouent un rôle prépondérant dans le développement de la chimie. A l'écart de la tutelle mandarinale de la puissante Académie des sciences et du centralisme parisien, ces institutions, lieux des dynamiques sociales et professionnelles, ont été des instruments efficaces pour la circulation des savoirs, la promotion de la recherche chimique, et la coopération entre science et industrie. Deux types de sociétés savantes ont eu un impact majeur sur le développement de la chimie au XIX<sup>e</sup> siècle : les **sociétés industrielles locales** et les **sociétés spécialisées d'envergure nationale**. D'autres institutions multidisciplinaires, qui dépassent le cadre de cet article, pourraient être jointes à la liste : la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, fondée en 1801 pour stimuler le progrès économique et industriel, et l'Association Française pour l'Avancement des Sciences, créée en 1872 pour faire face à la concurrence allemande.

## Des sociétés industrielles locales

Les sociétés industrielles locales, telles que la Société Industrielle du Nord, la Société Industrielle de l'Est, la Société Industrielle de Rouen, fournissent des supports efficaces pour le maintien de la culture et de la vitalité industrielle propre à chaque province. Elles ont pour principaux objectifs le progrès, l'encouragement de l'invention, et la confraternité. En développant des activités professionnelles et techniques spécifiques, ces associations dépassent les objectifs des sociétés savantes classiques. La plus ancienne, la **Société Industrielle de Mulhouse, est créée en 1826**.

\* Centre de Recherche en Histoire des Sciences et des Techniques (CRHST), Cité des Sciences et de l'Industrie. Tél. : 01.40.05.75.52. Tél/fax domicile : 01.43.37.15.34.

Dès sa fondation, elle réunit l'élite industrielle du textile d'une région qui est alors en pleine expansion. Les buts de cette association sont de donner une **base scientifique aux techniques industrielles et d'encourager l'esprit d'entreprise**. Quelques commissions spécialisées, dont le comité de chimie, se montrent particulièrement actives. Ses prix, destinés à récompenser l'innovation technique, et son bulletin permettent de promouvoir les recherches en rapport avec l'industrie locale. De plus, la Société industrielle de Mulhouse joue un rôle important dans le domaine social et éducatif, afin d'améliorer les **conditions de vie** et d'assurer la **formation de ses ouvriers et collaborateurs**. Une autre société locale, la **Société Industrielle de Rouen est créée en 1872**, d'après le modèle de Mulhouse, par des chimistes inquiets de l'annexion de l'Alsace. Ayant pour objectif de diffuser les nouvelles techniques appliquées dans le textile, le comité de chimie de cette société participe, aux côtés de la Société Industrielle de Mulhouse et d'autres sociétés industrielles, aux **recherches sur les matières colorantes**. Son souci est de pallier à l'absence de laboratoires de recherche dans les entreprises locales. Comme la Société Industrielle de Mulhouse, elle distribue des prix de chimie et diffuse les travaux de ses membres dans son bulletin. En nouant des contacts dans toute l'Europe, elle s'intègre dans un réseau international de communication dans le domaine de l'industrie textile. Si la spécificité des sociétés industrielles réside dans une **alliance étroite entre science et industrie**, leur action s'exerce avant tout dans un contexte local.

## Des sociétés nationales

En formant des **communautés nationales**, des sociétés savantes d'un autre type jouent un rôle clé dans la constitution de la discipline chimique et sa reconnaissance en tant que science autonome. Après la Chemical Society, créée en 1841 à Londres, la **Société Chimique de Paris** - future

Société Chimique de France, et aujourd'hui Société Française de Chimie - **est fondée en 1857**. Elle est suivie par la Deutsche Chemische Gesellschaft en 1867, la Société chimique russe en 1868 et l'American Chemical Society en 1876. En formant des communautés nationales, en stimulant la recherche chimique, et en permettant la diffusion du savoir, ces institutions spécialisées sont déterminantes pour l'évolution de la discipline.

En fait, souvent ces sociétés nationales sont nées dans des contextes et par des nécessités bien locales. La Société Chimique de Paris est fondée dans le but de créer un **lieu de discussion pour les étudiants**. La Société naissante est bien modeste : à sa première séance, le 4 juin 1857, à peine dix membres sont présents. Très vite, de nombreux adhérents se joignent au groupe. Peu à peu, l'esprit de la société se modifie : simple moyen d'instruction à l'origine, elle se consacre de plus en plus à la **promotion de la recherche**. Ainsi, ses séances sont consacrées à la communication et à la discussion de mémoires originaux et à des conférences. Son bulletin, distribué en France et à l'étranger, devient un outil majeur pour la diffusion et la circulation des recherches et des idées nouvelles. Sous l'égide du chimiste alsacien Adolphe Wurtz (1817-1884), professeur à la faculté de médecine, la société permet de propager la théorie atomique, contestée par la « science officielle » et ses représentants comme Marcelin Berthelot (1827-1907) et Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881).

Dès le début, la Société Chimique essaye d'attirer l'attention des industriels. C'est à l'aide de **souscriptions** et de **dons** qu'elle arrive à poursuivre ses activités. A partir de 1880, toute personne ou tout organisme versant à la caisse une ou plusieurs parts de mille francs est alors nommée « membre donateur », et son nom figure sur la liste des membres publiée dans le bulletin. Le Syndicat des produits chimiques, la Compagnie des chemins de fer du Midi, les éditeurs Hachette et Masson, des banquiers et des compagnies industrielles, par exemple Pechiney, Solvay, la Compagnie des Salins du Midi et les industriels alsaciens Eugène Dollfus und Gustave Schaeffer sont, de ce fait, membres de la société. Une deuxième souscription est lancée en 1894, sous la présidence d'Auguste Scheurer-Kestner (1833-1899) pour sauver la société de la faillite. Par ailleurs, dès 1888, la **Société Chimique crée une section spéciale de chimie industrielle** et organise des séances spéciales pour les membres industriels. Toutefois, la société n'obtient pas le succès escompté. Bien plus, les membres industriels se désintéressent progressivement de ces séances et leur participation diminue avec le temps. Ils ne se sentent guère à l'aise dans ce milieu académique et, dès 1896, les séances industrielles sont supprimées.

## Une société de chimie industrielle

Si la volonté d'une **alliance entre science et industrie** reste un objectif central de cette société savante, la chimie telle qu'elle est représentée au sein de la Société Chimique reste une **société de professeurs**. Tout en insistant sur l'utilité de la chimie pour l'industrie, l'agriculture et la prospé-

rité de la nation, les promoteurs de la société adoptent les critères de sélection et de validation du monde académique. Cette stratégie leur permet d'asseoir le statut social et professionnel de la chimie scientifique, mais éloigne les chimistes industriels à la recherche d'une forme d'organisation adéquate pour la défense de leurs intérêts. En effet, le problème de la chimie industrielle dépasse les questions purement scientifiques ; elle s'intéresse aux marchés, aux questions économiques et politiques, à la formation des ingénieurs-chimistes et aux questions de propriétés industrielles.

Il faut attendre la Première Guerre mondiale et la mobilisation industrielle qu'elle provoque pour que des changements importants interviennent. Par son ampleur et par sa durée, cette guerre conduit à prendre en considération l'ensemble des conditions qui déterminent l'organisation, le fonctionnement et la finalité de la recherche chimique. Le **27 avril 1917**, une assemblée d'une quarantaine de membres se réunit à Paris pour fonder la **Société de Chimie Industrielle**, d'après le modèle de la Society of Chemical Industry anglaise. Par la création d'une structure d'envergure nationale, destinée à formaliser les relations entre science et industrie, la Société de Chimie Industrielle affirme la volonté de redéfinir et valoriser l'identité professionnelle des chimistes de l'industrie.

## Pour en savoir plus

- Bensaude-Vincent B., Stengers I., *Histoire de la chimie, la Découverte*, Paris, **1993**.

- Bram G., Golfier M., *Le Bulletin de la Société Chimique et quelques-uns de ses premiers rédacteurs* (à paraître).

- Carneiro A., Pigeard N., Chimistes alsaciens à Paris au XIX<sup>e</sup> siècle : un réseau, une école ?, *Annals of Science*, **1997**, 54, p. 533-546.

- *Centenaire de la Société Chimique de France (1857-1957)*, Masson, Paris, **1957**.

- Fauque D., Bram G., La chimie française à l'orée du XIX<sup>e</sup> siècle, *Pour la Science*, **1993**, 189/7, p. 44-50.

- Fell U., The profession of chemistry in France : the Société chimique de Paris, 1870-1914, in *The Making of the Chemist, 1789-1914*, D. Knight et H. Kragh (dir.), Cambridge University Press (à paraître).

- Fox R., The savant confronts his peers : scientific societies in France, 1815-1914, in R. Fox et G. Weisz (dir.), *The organization of science and technology in France, 1808-1914*, Cambridge et Paris, **1980**.

- Jacques J., *Berthelot, 1827-1907, Autopsie d'un mythe*, Belin, Paris, **1987**.

- Lecouteux P., *La Société Industrielle de Rouen (1872-1939), une sociabilité spécifique ?*, thèse de doctorat d'histoire sous la direction de Serge Chassagne, université L. Lumière, Lyon II, **1996**.

- C. Paquot (dir.), *Mémorial de la Société Chimique de France (1857-1949). Histoire et développement de la Société chimique depuis sa fondation. Documents réunis sous forme de tables additionnelles au Bulletin de la Société Chimique*, Société Chimique, Paris, Imprimerie Dupont, **1950**.

- Les actes du colloque *Chimie et Industrie en Europe : l'apport des sociétés savantes industrielles du XIX<sup>e</sup> siècle à nos jours*, tenu le 19 novembre 1997 à la Cité des Sciences et de l'Industrie, la Villette, seront publiés aux Éditions des Archives Contemporaines.

# Les sociétés savantes en France

Jean Minoux\* ancien président du Groupe Français des Polymères

## Les raisons du choix du sujet

Membre du Groupe Français des Polymères (GFP) depuis sa création fin 1970, j'ai eu le loisir d'apprécier son dynamisme, son efficacité et sa grande convivialité, j'ai pu me rendre compte de tout ce que pouvait apporter une société savante à ses différents membres. Président du GFP de 1986 à 1988 et, à ce titre, participant régulièrement depuis cette date à ses conseils d'administration, j'ai aussi pu me rendre compte des difficultés et des faiblesses des sociétés savantes en France et des efforts que devaient y faire quelques bénévoles dévoués pour en maintenir et en développer les actions.

Fin 1993, mis par ma société Elf Atochem à disposition du ministère chargé de la Recherche, je m'y suis réjoui des quelques initiatives prises fin 1995 par le chef de la Mission Scientifique et Technique (MST) en direction des sociétés savantes françaises : réunions régulières avec les représentants des sociétés savantes parmi les plus représentatives, édition d'un annuaire papier et électronique des sociétés savantes françaises, désignation d'un correspondant permanent à la MST des sociétés savantes françaises (votre serviteur).

Ces dispositions, sans doute modestes, qui s'ajoutent à des soutiens plus classiques, mais forcément limités en période de grande rigueur budgétaire, doivent de toute façon témoigner de l'intérêt que portait le ministère chargé de la Recherche aux sociétés savantes françaises et de sa volonté d'accompagner les efforts qu'elles peuvent faire pour améliorer, adapter, développer leurs services et leurs structures.

C'est dans ces conditions que le conseil d'administration du GFP m'a demandé récemment de bien vouloir traiter ici de la question des sociétés savantes en France\*\*.

## Le constat de la faiblesse des sociétés savantes françaises

Le problème n'est pas nouveau, il correspond essentiellement à la **faible représentativité** de ces sociétés. Leur poids est limité sur le plan national et a fortiori international.

Le nombre des adhérents ne correspond pas au potentiel concerné. On observe généralement une **assez large désaffection des jeunes**. Les moyens financiers et en personnels permanents sont des plus réduits. Enfin, ces mouvements associatifs apparaissent trop souvent **très dispersés**.

\* 5bis, rue des Haudriettes, 75003 Paris. Tél. : 01.42.77.39.48.

\*\* Cet exposé a été publié dans le *bulletin du Groupe Français des Polymères*, n° 76, mars 1997.

La comparaison avec les sociétés savantes dans d'autres pays à forte intensité de recherche, comme les États-Unis, l'Allemagne, la Grande-Bretagne, est de ce point de vue loin d'être satisfaisante.

Le ministre chargé de la Recherche s'était d'ailleurs déjà préoccupé de cet état des choses en 1983 et avait confié à l'Académie des sciences une étude sur cette question. Le rapport correspondant a été publié en avril 1994. Celui-ci conserve une grande part d'actualité. Certes, des efforts ont été faits depuis pour améliorer cette situation, mais elle reste toujours préoccupante. Essayons d'en comprendre les causes.

## Les raisons de la faiblesse des sociétés savantes françaises

C'est au XVII<sup>e</sup> siècle qu'apparaissent, en France, les premières sociétés savantes. Elles se développent particulièrement à la fin du XIX<sup>e</sup> et au début du XX<sup>e</sup>, époque où l'apport de la France à la science était relativement très important. Il faut voir que, jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup>, ces sociétés savantes **assuraient elles-mêmes des activités de recherche, de conservation et de diffusion du savoir** et reposaient essentiellement sur des initiatives individuelles.

Par la suite, dans l'activité de recherche scientifique sont intervenus, de plus en plus, deux phénomènes importants, qui ont eu de ce fait une répercussion sur les sociétés savantes : l'institutionnalisation et la mondialisation de la recherche.

Au fur et à mesure de ses progrès, la science est devenue un facteur de développement socio-économique et a nécessité des moyens de plus en plus lourds. **L'intervention des pouvoirs publics est devenue de plus en plus grande** dans l'orientation et le financement de la recherche. Les établissements publics de recherche se sont multipliés. **Les sociétés industrielles se sont dotées de moyens structurés de recherche souvent très importants**. Les sociétés savantes ont, ainsi, perdu toute raison et possibilité de rester entrepreneurs de recherche. La recherche est devenue un métier et, le plus souvent, un moyen d'existence. Les scientifiques, les jeunes en particulier, se tourneront donc, pour exercer leur talent, en priorité vers les organismes de recherche institutionnalisés précédents et ne **se rapprocheront, en général, des sociétés savantes que dans la mesure où elles sauront leur apporter des services complémentaires utiles dans leur vie professionnelle**.

Certes, des sociétés savantes encore nombreuses ont pu échapper à ce phénomène de l'institutionnalisation, lorsqu'elles travaillent dans des domaines peu soutenus par les pouvoirs

publics et ne nécessitant pas de moyens onéreux. Mais, elles représentent une part relativement faible du domaine scientifique et sont souvent de portée essentiellement locale.

La mondialisation de la recherche est un autre phénomène qui a pu conduire les sociétés savantes françaises à perdre de leur puissance et de leur attrait pour les scientifiques français.

Au fur et à mesure que de nouvelles puissances nationales économiques et scientifiques se sont développées, **l'importance relative de la recherche française a naturellement décliné**. Les actions et publications des sociétés savantes françaises ont perdu en intensité relative de rayonnement. Le pouvoir d'attraction d'une puissance scientifique comme celle des États-Unis est grand sur les chercheurs. Ces derniers pourraient être plus tentés d'être membres d'une société savante, puissante et prestigieuse, comme l'American Chemical Society, que de s'inscrire dans une société savante française, qui peut difficilement avoir la même aura internationale, même si elle a eu un passé prestigieux.

**La mondialisation de la recherche tend à uniformiser le langage des chercheurs** et, dans cette optique, on pense évidemment plus à l'anglais qu'à toute autre langue. Si la publication scientifique en français est encore possible, elle fait de moins en moins recette. Une société comme l'American Chemical Society peut tirer de gros profits de ses publications et banques de données en anglais, et conforter ainsi solidement ses autres actions. Il sera évidemment difficile à une société savante française de trouver un même avantage dans des publications françaises, ce pourrait d'ailleurs être plus un boulet financier qu'un agent de promotion !

Mais ces phénomènes d'institutionnalisation et de mondialisation de la recherche ont concerné la recherche et les sociétés savantes de tous les pays, mais il semble bien que les **sociétés savantes françaises en aient été plus spécialement affectées**. La prépondérance de l'anglais par rapport au français ne semble pas en être la cause, si l'on considère, par exemple, le poids de certaines associations scientifiques allemandes. Y aurait-il donc des raisons spécifiques à la France de la faiblesse de ses sociétés savantes ?

### Vitalité et dispersion du mouvement associatif scientifique français

Il faut, cependant, bien souligner que, si les sociétés savantes françaises posent problème du fait de leur manque de puissance, le mouvement associatif français reste bien vivant, et n'est pas moribond, bien au contraire.

Sa vitalité repose, en général, sur des **poignées d'individus bénévoles, actifs, entreprenants, dévoués** qui, en dépit de leur petit nombre, font des merveilles avec des moyens pourtant très limités.

Il faut reconnaître ici leurs efforts, au sein de nos sociétés savantes, pour organiser toutes sortes de manifestations scientifiques, pour diffuser, vulgariser les résultats de la recherche, stimuler les chercheurs, apporter des appuis aux enseignants, participer à la formation continue des scientifiques, faciliter les échanges entre les chercheurs et les acteurs socio-économiques.

On peut remarquer également leurs soucis de **répondre aux problèmes d'actualité**. De ce point de vue, il faut citer les contributions, fatalement modestes mais utiles, de certaines sociétés savantes face au problème récent de l'emploi des jeunes scientifiques diplômés. La **participation des associations scientifiques françaises aux fédérations européennes** correspondantes, qui se créent et se développent en ce moment, constitue également une réponse active à des évolutions récentes. L'assurance qualité est un concept de plus en plus considéré depuis quelques années, la mise en place, fin 1995, de la Charte d'éthique de la Société Française de Microbiologie est, de ce point de vue, un autre exemple de la volonté de nos sociétés savantes de participer au traitement des questions nouvelles.

Mais cette vitalité, qui repose largement sur l'initiative et le dynamisme d'individus, ne serait-elle pas paradoxalement une des causes spécifiques à la France de la faiblesse de ses sociétés savantes, qui ne sont que trop dispersées ?

Prenons un exemple qui nous est cher, le GFP a vu le jour grâce à l'initiative d'un individu, notre regretté ami Kovacs du Centre de Recherche sur les Macromolécules à Strasbourg. Pourquoi, au lieu de créer une association nouvelle, n'avoir pas cherché à travailler d'emblée dans un cadre d'accueil existant comme aurait pu l'être la Société Française de Physique ou la Société Française de Chimie ?

Est-ce encore l'individualisme ou le corporatisme, qui est une forme d'individualisme collectif (!), qui font, qu'à côté de la Société Française de Chimie, il y a la Société de Chimie Industrielle, dont les objectifs statutaires sont très proches, qu'à côté de la Société de Mathématiques de France, il y a la Société Française de Mathématiques Appliquées et Industrielles, alors que les mathématiciens eux-mêmes reconnaissent que la frontière entre les mathématiques fondamentales et les mathématiques appliquées s'estompe de plus en plus ? Certes, ces sociétés peuvent avoir d'excellentes relations, avoir des activités complémentaires, mais est-ce l'idéal pour optimiser les moyens, constituer des ensembles plus forts, plus représentatifs et par suite mieux écoutés ?

De nos jours, où, plus que jamais, il est impératif de mieux valoriser la recherche publique au profit du tissu socio-économique national, de rapprocher le monde universitaire et le monde des entreprises, est-ce bien raisonnable de garder, voire d'entretenir, de telles dualités au niveau des sociétés savantes ?

### La restructuration du mouvement associatif scientifique français

Mais, là aussi, il ne faut pas voir les seuls aspects négatifs. On peut d'ores et déjà enregistrer des mouvements de rapprochement. Reprenant encore l'exemple de notre cher GFP, il a su se rapprocher de la Société Française de Chimie dont il constitue pratiquement la « division Matériaux polymères et élastomères ». Il a su développer des actions communes avec la Société Française Industrielle des Plastiques et l'Association Française de l'Industrie du Caoutchouc et des Plastiques.



Par un mouvement analogue s'est créée la « division Chimie physique » de la Société Française de Chimie. On peut citer, également ici, le Comité de coordination autour de la physique que la Société Française de Physique réunit régulièrement sous son égide et qui comprend quinze sociétés savantes françaises. Un dernier exemple de rapprochement est donné par le Groupe de Concertation de la Mécanique, qui implique les présidents de 17 associations et par la création, en cours, de l'Association Française de Mécanique, projet plus ambitieux qui peut laisser espérer, à terme, le regroupement des scientifiques concernés par la mécanique.

Dans les autres domaines, comme ceux des sciences du vivant, des sciences humaines et sociales, où il y a beaucoup de sociétés savantes de taille souvent limitée, on ne perçoit pas, pour le moment, de telles tendances. On relèvera, toutefois, la création très récente d'une Fédération des Sociétés Savantes correspondant aux diverses spécialités médicales.

Ces **rapprochements** vont, à notre avis, dans le bon sens, mais ils sont lents et il faut éviter d'aboutir à des structures trop complexes pour être attractives et efficaces ou trop rigides pour conserver le dynamisme des entités d'origine. Le problème n'est pas facile, et il n'y a sans doute pas de solution unique.

L'American Chemical Society, avec ses divisions ayant une bonne autonomie, apparaît comme un modèle intéressant. Pour tenir compte des caractéristiques individualistes françaises, on peut également penser aux dispositions exposées ci-après.

Des groupes de plus petite taille que les divisions pourraient relever soit directement d'une « société mère », soit d'une division suivant la nature de leurs objectifs particuliers.

Comme les domaines des divisions et des groupes pourraient s'inscrire dans les domaines de « sociétés mères » différentes, il serait admis qu'une « division X » ou un « groupe Y » puisse être à la fois la « division X » ou le « groupe Y » d'une « société mère A » et d'une « société mère B ». Par exemple, la « division Polymères » de la Société Française de Chimie pourrait être également la « division Polymères » de la Société Française de Physique. Un

« groupe Rhéologie des polymères » de cette « division Polymères » pourrait être le « Groupe Rhéologie des polymères » d'une « division Rhéologie » de la future Association Française de la Mécanique.

Les membres de ces divisions et groupes auraient à choisir leur « société mère » d'appartenance. Ainsi, la « division Polymères » commune à la Société Française de Chimie et à la Société Française de Physique, serait constituée de membres de ces deux sociétés et autres sociétés éventuelles.

Une telle organisation conduirait à un **nombre réduit de « sociétés savantes mères »**, comptant chacune un assez grand nombre d'adhérents pour représenter avec force leurs compétences et leurs positions. Elle faciliterait la concertation et la collaboration entre les pouvoirs publics français et la communauté scientifique française dans ses multiples aspects, en réduisant le nombre des interlocuteurs tout en couvrant l'ensemble des domaines de compétences. En plus de ce rôle de représentation, ces « sociétés mères » organiseraient des **concertations et des manifestations scientifiques communes**. L'organisation ainsi retenue devrait aussi permettre un meilleur traitement des problèmes pluridisciplinaires. Elles réaliseraient des bilans et études prospectives de synthèse avec la participation des différentes entités constitutives impliquées. Elles dégageraient des réflexions générales concernant la science et ses relations avec la société, l'économie, la culture. Elles auraient à optimiser et gérer les moyens communs utiles à leurs diverses entités constitutives (locaux, supports de publication, secrétariats, serveurs...).

Enfin, le problème difficile des cotisations à collecter et à répartir ne pourrait-il pas leur être confié ? Pour le simplifier, ne faudrait-il pas songer à une cotisation unique, à vie, qui pourrait être payée par le premier employeur du jeune scientifique lors de son entrée dans la vie professionnelle ? Cela témoignerait de l'intérêt des employeurs pour les sociétés savantes qui contribuent à entretenir la compétence des scientifiques et des techniciens tout au long de leur vie. Cela leur ouvrirait également, dans des conditions à étudier, la possibilité d'être membres collectifs des sociétés savantes en relation avec leurs domaines d'activité.

C'est sans doute là pousser le rêve un peu loin.

# Procédés sélectifs et propres de production d'alkylaromatiques sur zéolithes

Michel Guisnet\* professeur

**Summary :** *Selective and environmentally friendly production of alkylaromatics over zeolite catalysts*

*The main processes of alkylaromatic production : isomerization of the C<sub>8</sub> aromatic cut, disproportionation and transalkylation of toluene, alkylation of benzene with ethylene and with propene etc., as well as the mechanisms of the corresponding reactions are described. Acid zeolites have replaced amorphous solid acids and Friedel Crafts catalysts allowing the development of selective and environmentally friendly processes. The choice of the zeolites with large (such as mordenite) or intermediate (such as MFI) pore size, and the modifications which they should undergo in order to be selective depend very much on the desired product, as the characteristics of the pore systems determine to a large part the type of transformations and even the reaction mechanism.*

**Mots clés :** *Production d'alkylaromatiques, zéolithes acides, sélectivité de forme, mécanismes, isomérisation des xylènes, transalkylation des aromatiques.*

**Key-words :** *Alkylaromatic production, acid zeolite, shape selectivity, mechanisms, xylene isomerization, aromatic transalkylation.*

Le benzène et le paraxylène, aromatiques essentiels pour l'industrie chimique, résultent de la séparation des hydrocarbures benzéniques formés par reformage catalytique (environ 65 %) et par vapocraquage (environ 30 %). Diverses transformations sont nécessaires pour adapter la distribution de ces hydrocarbures à la demande (surproduction de toluène, métaxylène et triméthylbenzènes, déficit de benzène et de paraxylène) [1-4] :

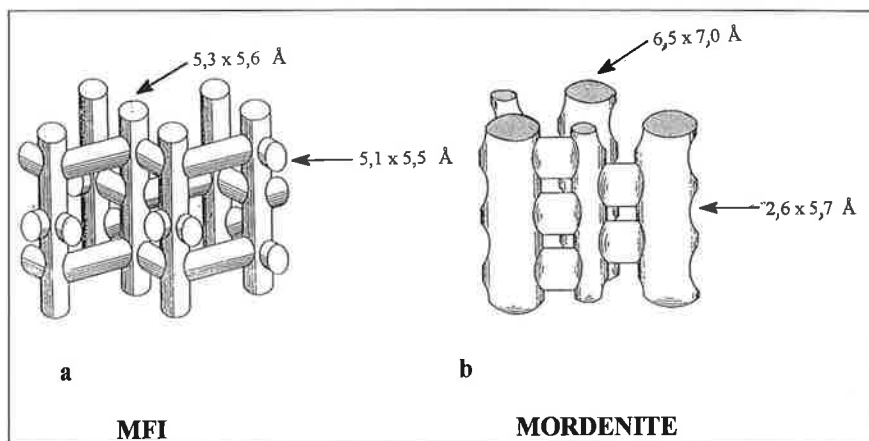
- Hydrodésalkylation du toluène.
- Dismutation du toluène et transalkylation toluène-triméthylbenzènes.
- Isomérisation de la coupe C<sub>8</sub> aromatiques (xylènes + éthylbenzène).

Si l'on excepte l'hydrodésalkylation du toluène, réalisée thermiquement ou sur des catalyseurs Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ces procédés font appel, pour des raisons de

\* Laboratoire de catalyse en chimie organique, UMR CNRS 6503, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 05.49.45.39.05. Fax : 05.49.45.37.79.  
E-mail : michel.guisnet@cri.univ-poitiers.fr

## Généralités sur les zéolithes

**Acidité** - Les zéolithes, silicoaluminates parfaitement cristallisés, souvent synthétisés sous forme sodique, doivent être échangés par des protons (HMFI, HMOR, etc.) pour être utilisés comme catalyseurs acides. A chaque atome d'aluminium de leur charpente correspond un site acide protonique. Ces sites protoniques sont beaucoup plus forts que ceux des silice alumine amorphes. Les sites isolés sont les sites les plus forts. La désalumination de la charpente zéolithique se traduit donc par une diminution de la densité des centres acides mais aussi par une augmentation de leur force.



**Figure 1** - Structure poreuse des deux zéolithes les plus utilisées pour la production d'alkylaromatiques :

a) zéolithe MFI (adapté de la référence [12]),

b) zéolithe MOR (adapté de la référence [19]). Les molécules organiques ne pouvant entrer dans les petits canaux, le système poreux de la mordenite peut être considéré comme monodimensionnel.

sélectivité, à des catalyseurs acides zéolithiques de type ZSM5 (ou MFI suivant la nomenclature IUPAC) ou mordénite (la structure poreuse de ces zéolithes est décrite dans la *figure 1* de l'encadré). Par ailleurs, la séparation du paraxylène de la coupe C<sub>8</sub> aromatique, par adsorption sur une zéolithe, remplace, de plus en plus fréquemment, la séparation par cristallisation moins efficace et énergétiquement très onéreuse [2, 4]. Enfin, la synthèse des principaux alkylbenzènes est également réalisée sur des catalyseurs zéolithiques acides [5]. Ceux-ci remplacent avantageusement les catalyseurs de Friedel et Crafts, corrosifs et polluants, précédemment utilisés en alkylation (ex. synthèse de l'éthylbenzène), leur structure poreuse permettant, si nécessaire, l'obtention sélective du composé désiré (ex. synthèse du paraéthyltoluène).

Comme nous le verrons, le développement des catalyseurs zéolithiques, utilisés dans la préparation des hydrocarbures aromatiques, s'est appuyé sur une recherche très active tant dans le domaine de l'ajustement de la structure poreuse des zéolithes à une catalyse sélective que dans celui des mécanismes de réaction.

### Production du paraxylène, choix et adaptation du catalyseur zéolithique

#### Procédés industriels

L'essence aromatique provenant du reformage catalytique ou du vapocraquage conduit, par distillation, à du benzène et du toluène purs et à des coupes C<sub>8</sub> et C<sub>9</sub><sup>+</sup>. La coupe C<sub>8</sub> aromatique contient de l'éthylbenzène (15 à 20 % si elle provient du reformage, 50 % si elle provient du vapocraquage) et le mélange des xylènes à l'équilibre thermodynamique : environ 25 % d'ortho, 50 % de méta et 25 % de para. Le coût de la séparation par distillation de l'éthylbenzène étant trop élevé, seuls le paraxylène et éventuellement l'orthoxylène seront séparés. L'isomère para est obtenu par séparation sélective sur une zéolithe : procédés Parex d'UOP, Aromax de Toray ou Eluxyl de

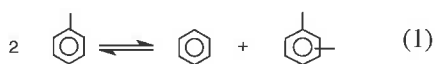
l'IFP [2]. La coupe C<sub>8</sub> résiduelle est alors transformée dans une unité d'isomérisation, l'objectif étant d'obtenir le mélange quasi équilibré des xylènes tout en transformant l'éthylbenzène en produits valorisables : xylènes, benzène. Si les catalyseurs zéolithiques employés présentent toujours une fonction acide pour l'isomérisation des xylènes, leurs autres caractéristiques dépendent du mode de transformation souhaité pour l'éthylbenzène :

– Pt déposé sur un support mixte contenant une zéolithe à larges pores pour son isomérisation en xylènes : procédés Aris de WEB Leuna Werke, Isolene II de Toray, Isomar de UOP, Octafining de Arco - Engelhard [2].

– Zéolithe HMF1 (donc de taille de pores intermédiaire) pour sa dismutation en benzène et diéthylbenzènes : procédé MVPI (Mobil Vapor Phase Isomerisation) opérant à basse température (315 °C) [2].

– Métal déposé sur une zéolithe de taille de pores intermédiaires (HMF1) pour sa désalkylation : procédés MHTI (Mobil High Temperature Isomerisation) et MHAI (Mobil High Activity Isomerisation) [2], etc.

Les xylènes peuvent également être obtenus par dismutation du toluène excédentaire :



ou par transalkylation toluène-triméthylbenzènes :



Des catalyseurs zéolithiques sont généralement utilisés, certains (à larges pores telle que la mordénite) permettant les deux types de réaction : procédés Xylènes-Plus d'Arco-Lyondell et Tatoray de Toray et UOP, les autres (à taille de pores intermédiaire telle que la MFI) ne catalysant que la dismutation du toluène : procédés T2BX de Fina et MSTDP (Mobil Selective Toluene Disproportionation) de Mobil [2]. Ce dernier procédé présente l'intérêt d'obtenir le paraxylène avec une sélectivité élevée (≈ 90 %), alors que tous les autres conduisent au mélange quasi équilibré des xylènes.

### Mécanisme réactionnel, une question de porosité

Dans les procédés d'isomérisation des xylènes, de nombreuses réactions sont observées : isomérisation et dismutation des xylènes, isomérisation, dismutation et désalkylation de l'éthylbenzène, transalkylation éthylbenzène-xylènes, etc. La dismutation du toluène est, quant à elle, accompagnée de l'isomérisation des xylènes formés et de leur dismutation, la transalkylation toluène-triméthylbenzènes, des dismutations du toluène et des triméthylbenzènes et de l'isomérisation des xylènes et des triméthylbenzènes. Nous décrivons successivement les mécanismes de transformation des méthylbenzènes (isomérisation et transméthylation), puis ceux de l'éthylbenzène (isomérisation, désalkylation, transéthylation) qui sont totalement différents. L'effet de la porosité des zéolithes sur le mécanisme (*tableau 1*) et sur la sélectivité des réactions sera discuté.

#### Isomérisation des xylènes

L'isomérisation des xylènes (et des triméthylbenzènes) est une réaction bien connue de catalyse acide. Cette réaction se produit par un **mécanisme monomoléculaire impliquant comme étape cinétiquement limitante l'isomérisation par sauts de méthyle d'ions benzénium intermédiaires** (représentés par le symbole ~CH<sub>3</sub> dans la *figure 2A*). Ceci explique que, en absence de limitations diffusionnelles, un schéma successif soit observé. Par ailleurs, les vitesses d'isomérisation du métaxylène en ortho et en paraxylène sont très voisines.

Toutefois, l'isomérisation des xylènes peut également se produire par un **mécanisme bimoléculaire impliquant des réactions successives de transméthylation**. L'existence de ce mécanisme, proposé en 1969 [6] pour rendre compte de l'isomérisation des xylènes en phase liquide sur une zéolithe HFAU, a été récemment démontrée en phase gaz [7, 8]. Ce mécanisme décrit dans la *figure 2B* permet l'isomérisation directe des isomères ortho et para ; de plus, la transformation du métaxylène en orthoxylène est plus rapide (environ 4 fois) que son isomérisation en paraxylène. La première étape

Tableau I - Influence de la porosité des zéolithes sur le mode de transformation des aromatiques.

	Larges pores	Pores intermédiaires
Isomérisation des xylènes	Monomoléculaire (fig. 2A) + Bimoléculaire (fig. 2B) (dismutation + transalkylation)	Monomoléculaire (fig. 2A)
Transformations de l'éthylbenzène	Dismutation avec intermédiaires diphenylméthane (fig. 3) + fonction hydrogénante Isomérisation en xylènes (fig. 5)	Désalkylation ; Dismutation par désalkylation-alkylation (réactions 6) hydrogénante Désalkylation (réactions 7)
Alkylation du benzène : - par l'éthylène - par le propène	Mono et polyalkylation + formation de coke	Mono et polyalkylation  Monoalkylation et isomérisation (réaction 10)

du mécanisme est la dismutation du xylène en triméthylbenzènes et toluène. Les triméthylbenzènes, beaucoup plus réactifs que le toluène et que le xylène, réagissent sur ce dernier (transalkylation) avec formation des isomères du xylène et régénération de triméthylbenzènes (étape 2).

L'importance de l'isomérisation bimoléculaire et le nombre d'étapes 2 qui interviennent dans cette isomérisation dépendent de l'acidité et de la porosité du catalyseur. Ainsi le mécanisme bimoléculaire sera favorisé sur les catalyseurs :

- présentant des pores suffisamment larges pour que la formation des intermédiaires de la transméthylation (étape 2) ne soit pas stériquement limitée, mais toutefois suffisamment étroits pour que cette réaction soit favorisée par confinement par rapport à l'isomérisation monomoléculaire ;

- n'ayant que des sites protoniques faibles, les sites forts provoquant la transformation rapide des intermédiaires de la transméthylation en produits secondaires lourds responsables de la désactivation (coke).

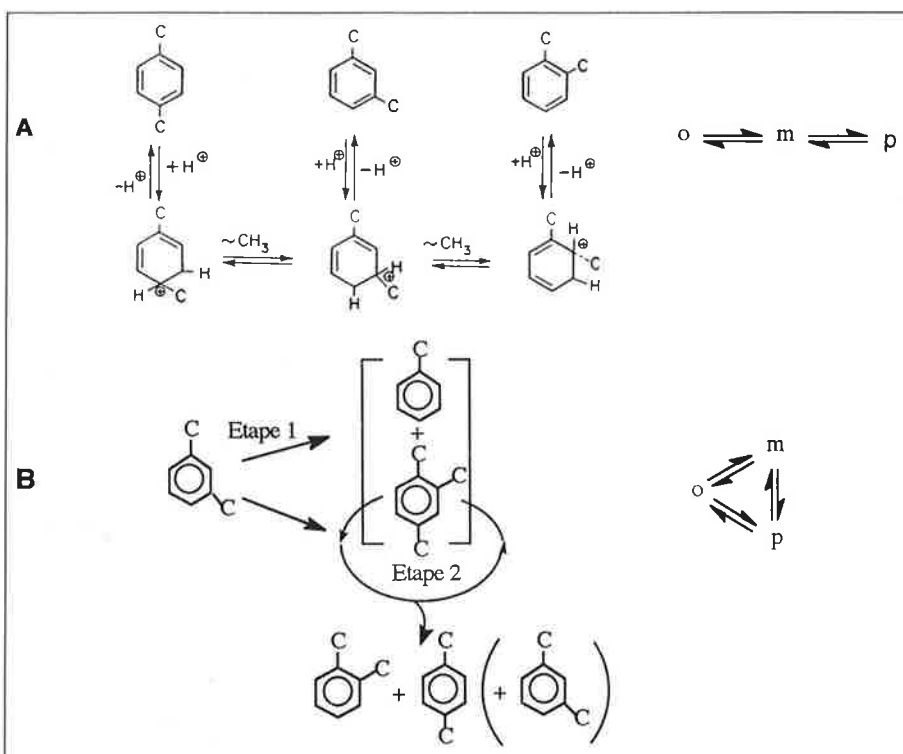


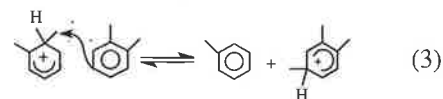
Figure 2 - Mécanismes d'isomérisation des xylènes : A) monomoléculaire, B) bimoléculaire.

Toutes ces conditions sont réunies pour certaines zéolithes à larges pores (en particulier zéolithes HFAU désaluminées [8]) et pour les silicoaluminates mésoporeux du type MCM41 récemment découverts par Mobil. Dans le cas de ces derniers tamis moléculaires à canaux monodimensionnels très longs, l'isomérisation peut être totalement bimoléculaire [9].

En revanche, ce mécanisme ne joue aucun rôle avec les zéolithes de taille de pores intermédiaire telle que la zéolithe HMFI (zéolithe HZSM5, une MFI avec des protons en position d'échange), la taille des intersections de canaux (où sont situés les sites acides protoniques) étant inférieure à celle des intermédiaires bimoléculaires de la dismutation des xylènes ou de la transalkylation xylènes-triméthylbenzènes. Par ailleurs, ces zéolithes ayant des pores de taille très voisine de celles des molécules de xylènes, l'isomérisation monomoléculaire est limitée par la diffusion. Ceci se traduit, notamment, par une transformation directe apparente des isomères ortho en para et par la formation privilégiée de l'isomère le plus petit (le paraxylène) lors de l'isomérisation du métabenzène. Ceci ne présente toutefois qu'un intérêt limité dans les procédés d'isomérisation des xylènes car ces derniers opèrent au voisinage de l'équilibre thermodynamique.

### Transméthylation des méthylbenzènes

Deux types de mécanismes ont été proposés pour expliquer les réactions de transméthylation. Le premier implique un transfert de méthyle d'ions benzéniums résultant de la protonation des méthylbenzènes à d'autres molécules de méthylbenzène, par exemple :



Le second mécanisme fait intervenir des carbocations benzyliques et des intermédiaires diphenylméthane (figure 3). Ce mécanisme semble plus probable car il permet d'expliquer que les alcanes branchés et l'hydrogène ont un effet inhibiteur sur la dismutation des xylènes, mais aucun effet sur leur isomérisation monomoléculaire [10].

Cet effet inhibiteur serait dû à une diminution de la concentration des carbocations benzyliques, intermédiaires de la dismutation [10] :

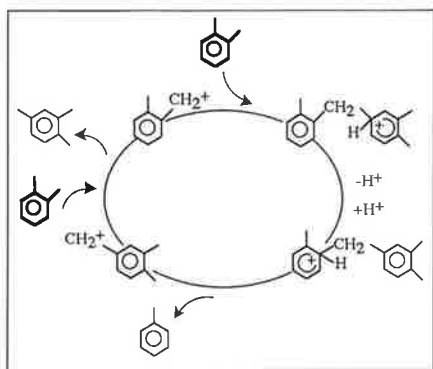
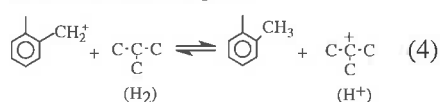


Figure 3 - Mécanisme de dismutation de l'ortho-xylène.

Les intermédiaires diphenylméthane de la transméthylation étant très encombrés, cette réaction est très sensible aux effets stériques, contrairement à l'isomérisation monomoléculaire. C'est pourquoi, le rapport des vitesses de dismutation et d'isomérisation des xylènes est très faible, dans le cas de la zéolithe HMF1 dont l'intersection de canaux où sont situés les sites acides est étroite (environ 8,5 Å de diamètre), alors qu'il peut atteindre des valeurs supérieures à l'unité sur les zéolithes HFAU qui présentent des cages très grandes (supercages de 13 Å de diamètre).

A température élevée ( $\geq 450$  °C), la dismutation du toluène peut toutefois se produire dans les pores de la zéolithe HMF1. Cette réaction de **substitution électrophile** conduit préférentiellement

à l'ortho- et au paraxylènes. Toutefois, l'isomérisation des xylènes étant de 3 à 4 ordres de grandeur plus rapide que la dismutation du toluène [11], c'est le mélange des xylènes, à l'équilibre thermodynamique, qui est obtenu avec les zéolithes à larges pores (exemple HFAU) et, même, avec la zéolithe HMF1 non modifiée. Deux conditions (figure 4) doivent être satisfaites pour obtenir une sélectivité élevée en paraxylène [11] :

– Le paraxylène doit être le constituant principal (avec le benzène : l'autre produit de transméthylation) sortant des pores de la zéolithe (condition 1).

– Aucune isomérisation du paraxylène désorbé des pores ne doit se produire sur la surface externe des cristallites de zéolithe (condition 2). En effet, même si le nombre des sites acides de cette surface est très inférieur à celui des sites internes ( $< 1$  %), l'isomérisation des xylènes, très rapide devant la dismutation du toluène, pourra s'y produire.

La condition 1 ne peut être satisfaite qu'en inhibant la désorption des isomères ortho et méta dont la taille est légèrement supérieure à celle de l'isomère para, ce qui restreint le choix du catalyseur aux zéolithes de taille de pores intermédiaire telle que la zéolithe MFI. Dans les pores de ces zéolithes, les xylènes sont à l'équilibre thermodynamique, car l'isomérisation des xylènes est très rapide devant la dismutation du toluène, et **c'est la différence des vitesses de diffusion du paraxylène et de ses isomères qui détermine la distribution des xylènes en sortie**

**des pores**. Il s'agit donc, par une modification de la zéolithe, d'augmenter la sélectivité du tamisage des molécules de xylène. Différents types de modifications ont été proposés : en particulier par dépôt de silice, de magnésie ou de coke (polyaromatiques produits au cours de la transformation des composés organiques). Tous ces traitements conduisent à une diminution importante de la vitesse de diffusion de l'ortho-xylène (de 1 à 2 ordres de grandeur) et, par conséquent, à une augmentation très nette de la sélectivité en paraxylène. Le dépôt de coke sur la surface externe des cristallites de zéolithe donne les meilleurs résultats. Par ailleurs, contrairement au dépôt de magnésie (qui bouche les pores), il n'a aucun effet négatif sur la vitesse de dismutation du toluène [11]. On notera que l'effet positif très marqué de ce dépôt de coke externe s'explique aussi par le fait qu'il bloque l'accès aux sites acides externes de la zéolithe, satisfaisant donc également la condition 2.

Le procédé industriel développé par Mobil (MSTDP) utilise cette méthode de sélectivation de la zéolithe MFI. Il opère à une conversion du toluène de 30 %, donnant une sélectivité en paraxylène de 87 % et permettant la production simultanée de benzène ultra pur (99,99 wt %) [12].

### Transformations de l'éthylbenzène

L'isomérisation de l'éthylbenzène nécessite l'utilisation d'un catalyseur présentant des sites acides et des sites hydrodéshydrogénants. Ces **catalyseurs bifonctionnels**, utilisés pour l'isomérisation de la coupe  $\text{C}_8$  aromatiques, sont constitués d'une zéolithe acide à larges pores, généralement du type mordénite, associée à une fonction hydrodéshydrogénante généralement le platine. Les zéolithes de taille de pores intermédiaire, telle que la zéolithe HMF1, ne peuvent être utilisées, car elles sont particulièrement actives en désalkylation de l'éthylbenzène.

Le schéma réactionnel proposé pour des catalyseurs Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  fluorée [13] rend bien compte de l'isomérisation de l'éthylbenzène sur Pt zéolithe (figure 5). Bien que l'éthylcyclohexane, les diméthylcyclohexanes (et les alkylcyclopentanes en  $\text{C}_8$ ) sont formés en

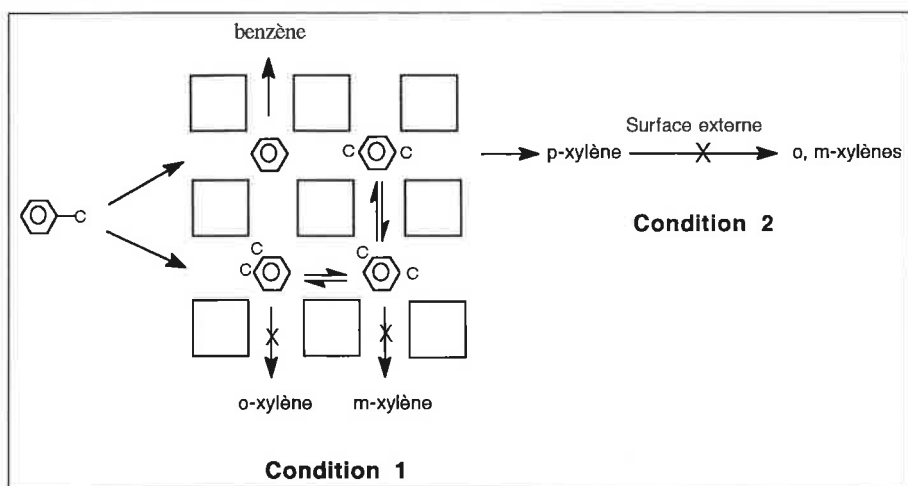


Figure 4 - Dismutation du toluène sur zéolithes. Conditions à satisfaire pour obtenir une sélectivité très élevée en paraxylène.

quantité beaucoup plus importante que les alcènes correspondants, ces derniers sont les véritables intermédiaires de l'isomérisation de l'éthylbenzène. Sur les catalyseurs industriels, l'activité du platine est suffisamment élevée pour que l'isomérisation des alcènes intermédiaires soit cinétiquement limitante. Cette isomérisation se produit par l'intermédiaire d'ions carbénium et de cyclopropanes protonés [13].

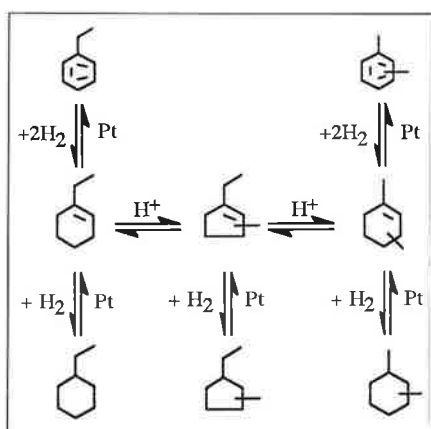
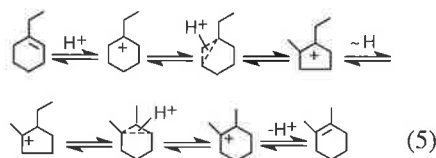
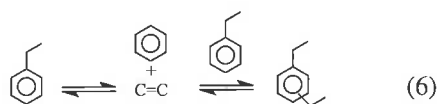


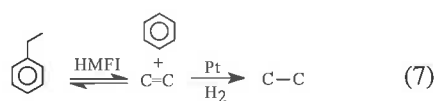
Figure 5 - Mécanisme bifonctionnel d'isomérisation de l'éthylbenzène en xylènes [13].

Cette isomérisation de type B (via des cyclopropanes protonés), bien que plus lente que l'isomérisation de type A (par sauts d'alkyle), ne nécessite pas de sites acides forts pour sa catalyse. Une acidité trop forte, de même qu'une densité trop grande de centres acides, conduisent à une diminution de la sélectivité de l'isomérisation par suite, notamment, d'un hydrocraquage important des naphthènes et d'une désalkylation de l'éthylbenzène. Au cours de la transformation industrielle de la coupe C<sub>8</sub> aromatique, la dismutation de l'éthylbenzène et les transalkylations éthylbenzène-xylènes sont également observées. Sur les zéolithes à larges pores utilisées, ces réactions se produisent, comme la dismutation des xylènes (figure 3) par l'intermédiaire de diphenylméthanes.

En revanche, sur les zéolithes à taille de pores intermédiaire, comme la zéolithe HMFI, la dismutation de l'éthylbenzène se produit par désalkylation-alkylation [11] :



En effet, comme nous l'avons souligné plus haut, ces zéolithes sont très actives en désalkylation de l'éthylbenzène. Cette dernière réaction est d'ailleurs utilisée dans le procédé MHTI (Mobil High Temperature Isomerisation) pour transformer totalement l'éthylbenzène en benzène pendant l'isomérisation des xylènes [12]. La température élevée choisie (425 °C), l'addition d'un composé hydrogénant permettent de déplacer l'équilibre vers les produits de désalkylation.



L'hydrogénation de l'éthylène a, également, comme avantage de limiter les réactions secondaires rapides de cet alcène, telle que la formation de produits lourds désactivant le catalyseur (coke). Un autre procédé MVPI (Mobil Vapor Phase Isomerisation), basé sur la dismutation de l'éthylbenzène, opère à température plus basse (315 °C) avec la zéolithe HMFI. L'intérêt de cette zéolithe, par rapport aux zéolithes à larges pores, est que la perte en xylènes par transméthylation et dismutation est beaucoup plus faible [11]. La sélectivité élevée de la zéolithe MFI est due à des contraintes stériques affectant la formation des intermédiaires de ces réactions.

## Alkylation des aromatiques. Vers des procédés plus propres

### Procédés industriels

La plupart des procédés commerciaux d'alkylation des aromatiques opèrent par **catalyse acide** (substitution électrophile), quelques procédés récents utilisant toutefois des catalyseurs basiques pour des réactions de substitution des groupes alkyles telles que la synthèse de l'isobutylbenzène à partir du toluène et du propène [5]. L'alkylation du benzène permet la préparation des principaux dérivés benzéniques : éthylbenzène (> 50 % de la consommation du benzène), cumène (environ

20 %) et alkylbenzènes à longues chaînes linéaires (environ 7 %) qui sont utilisés, respectivement, pour la production de styrène, phénol ou surfactants [4]. D'autres alkylaromatiques importants, quoique produits en plus faibles quantités, sont l'éthyl- et l'isopropyltoluène, le diisopropylbenzène, (préférentiellement para) le 2,6-diisopropyl naphthalène ou le 4,4-diisopropylbiphényle [5].

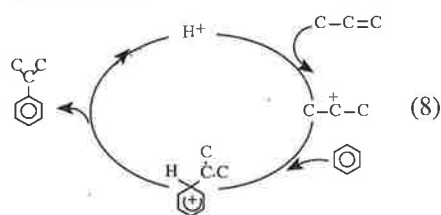
L'alkylation était précédemment réalisée en phase liquide sur des catalyseurs du type Friedel Crafts tels que AlCl<sub>3</sub>, avec récupération de la chaleur de cette réaction exothermique sous forme de vapeur basse pression et d'eau chaude d'intérêt limité dans une unité chimique. Ces catalyseurs posent des problèmes sérieux de corrosion et de pollution. Ainsi, dans les unités d'éthylbenzène, 2 à 4 kg d'AlCl<sub>3</sub>, 1 kg d'acide chlorhydrique (pour l'activation du catalyseur) et 5 kg de soude caustique sont consommés par tonne d'éthylbenzène produit [4]. C'est pourquoi, des procédés utilisant des catalyseurs zéolithiques, qui ne présentent pas ces inconvénients, ont été développés. Avec ces catalyseurs, le principal problème est leur désactivation, relativement rapide par suite de la formation, dans leurs pores, de composés carbonés lourds non désorbables (coke), d'où la nécessité d'une régénération assez fréquente [5].

Le premier procédé d'alkylation sur zéolithe a été commercialisé en 1976 pour la synthèse de l'éthylbenzène (procédé Mobil Badger) [12]. Ce procédé, qui a connu un grand développement, opère en phase gaz à 380-450 °C avec une zéolithe HMFI, le rapport benzène/éthylène étant très supérieur à l'unité. Il permet d'obtenir des rendements très élevés (99,6 %), de récupérer la quasi-totalité de la chaleur de réaction ( $\Delta H = -114 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), sous forme de vapeur moyenne et basse pression, et peut fonctionner avec l'éthylène dilué provenant du vapocraquage. La formation d'éthylbenzène est accompagnée de celle de sous-produits polyéthylbenzènes. Ceux-ci, recyclés avec le benzène dans le réacteur de synthèse, conduisent à de l'éthylbenzène par transalkylation. La zéolithe HMFI formant peu de coke, les durées de cycle entre régénérations vont de 40 à 60 jours [5]. Un autre procédé (Albene), développé en Inde, uti-

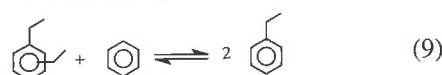
lise l'éthanol (à 40 % d'eau) provenant de la fermentation de la biomasse, le catalyseur étant un ferrosilicate du type MFI appelé Encilite [14]. Pour la production du cumène, plusieurs procédés utilisant des zéolithes à larges pores, ont été récemment développés par Mobil, Dow (zéolithe du type mordenite très désaluminée) et Enichem (zéolithe BEA). Par ailleurs, un procédé de synthèse sélective du para-éthyltoluène sur une zéolithe HMFI modifiée (par des traitements similaires à ceux utilisés pour la dismutation du toluène) est commercialisé par Mobil. Le para-éthyltoluène produit est déshydrogéné en para-méthylstyrène qui conduit à un polymère ayant des propriétés plus intéressantes que le polystyrène [12].

### Mécanisme réactionnel, une question de porosité

L'alkylation par des oléfines est une réaction classique de **substitution électrophile**. Ainsi, le mécanisme d'isopropylation du benzène s'écrit :

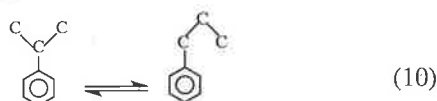


L'éthylation, qui fait intervenir un ion éthylcarbénium instable, est beaucoup plus lente (1 500 fois) que l'isopropylation, et la formation de n-propylbenzène, qui fait intervenir un carbocation primaire n-propyle, est négligeable devant l'isopropylation. Par ailleurs, les groupes alkyles étant activants, le produit de monoalkylation généralement souhaité s'alkyle plus rapidement que le réactif aromatique. Si la polyalkylation peut être limitée, en utilisant un large excès du réactif aromatique (d'où nécessité de recycler celui-ci), elle ne peut être totalement évitée. L'alkylation sera donc toujours accompagnée d'une transalkylation, par exemple :



soit dans le réacteur d'alkylation (cas de l'éthylbenzène), soit dans un réacteur annexe (cas du cumène). Dans ce second cas, le même type de zéolithe

est utilisé dans les deux réacteurs. C'est une des raisons pour lesquelles une **zéolithe à larges pores** doit nécessairement être utilisée en production du cumène. Les zéolithes de taille de pores intermédiaire, telles que la HMFI, présentent un autre inconvénient : elles favorisent l'isomérisation du cumène en n-propylbenzène, ce qui complique la purification du cumène :



Une autre réaction secondaire, la **formation de produits lourds** souvent polyaromatiques qui ne peuvent se désorber des pores (coke), joue un rôle important en alkylation, même si la quantité de réactif qu'elle consomme est très faible. En effet, cette formation de coke est responsable de la désactivation relativement rapide des catalyseurs, ceux-ci devant donc être périodiquement régénérés. Cette formation de coke peut toutefois être limitée si la zéolithe et les conditions opératoires sont judicieusement choisies [15]. Le coke étant un produit de réaction non désorbé, sa « formation » nécessite des étapes chimiques généralement bimoléculaires (condensation et transfert d'hydrogène), mais aussi sa rétention dans les pores de la zéolithe [16, 17]. Si les réactions bimoléculaires sont favorisées par la densité des centres acides, elles peuvent être limitées par les **contraintes stériques exercées par les parois des cages sur leurs intermédiaires bimoléculaires**, donc encombrés. Le choix se portera donc sur des zéolithes présentant une faible densité de sites acides et des cages ayant une taille juste suffisante pour permettre l'alkylation. Par ailleurs, la rétention du coke se produisant souvent par blocage stérique, la présence de **cages pièges (de grand volume et d'ouverture étroite)** ou de canaux monodimensionnels doit être évitée [15]. Pour l'éthylation du benzène, le candidat idéal est une zéolithe HMFI de rapport Si/Al élevée ; la taille de ses cages (en fait des intersections de canaux) est très voisine de celle des ouvertures des canaux, ce qui rend difficile le blocage stérique des molécules de coke. L'isopropylation du benzène nécessite des zéolithes à larges pores, pour permettre la formation et,

surtout, la désorption du cumène ; leur densité de sites acides doit être très faible (Si/Al très élevé). La mordenite, bien qu'ayant des canaux monodimensionnels, peut être choisie car la désalumination nécessaire à l'obtention d'une faible densité des centres acides crée des mésopores qui rendent quasi tridimensionnelle la circulation des molécules de réactif et produit (figure 6) diminuant considérablement l'effet désactivant du coke [18].

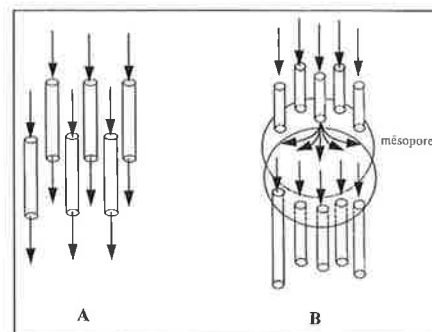


Figure 6 - Influence des mésopores sur le mode de diffusion des molécules organiques dans la mordenite. A) : mordenite (MOR), B) : mordenite désaluminée (MORDA).

### Conclusion

Cette brève revue des procédés de production des alkylaromatiques commercialement les plus importants : paraxylène, éthylbenzène, cumène, démontre que ce domaine est de plus en plus réservé aux catalyseurs zéolithiques. Deux raisons principales à cela :

- Les **zéolithes se substituent très avantageusement aux catalyseurs du type Friedel Crafts** utilisés auparavant, amenant un progrès considérable du point de vue environnement.
- Leur structure poreuse permet une **orientation plus sélective des réactions** vers le produit désiré.

Une recherche industrielle très active a permis le développement de procédés originaux d'ajustement de la structure poreuse des zéolithes. Elle a, par ailleurs, initié une recherche fondamentale sur les mécanismes des réactions d'isomérisation, de transalkylation et d'alkylation permettant la démonstration du rôle essentiel que joue la structure poreuse sur l'orientation des réactions ou sur leur mécanisme. Le haut niveau de connaissances et le dynamisme de la recherche industrielle dans ce domaine permettent encore d'espérer de nouveaux progrès.

## Références

- [1] Barraqué M., *L'Act. Chim.*, **1997**, 10, p. 18.  
 [2] Alario F., Barraqué M., Marcilly C., *Techniques de l'Ingénieur*, J 5920, p. 1.  
 [3] Beck J.S., Haag W.O., *Handbook of heterogeneous catalysis*, édité par G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley C.H., **1997**, 5, p. 2136.  
 [4] Franck M.G., Stadelhofer J.W., *Industrial aromatic chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1987** (486 p.).  
 [5] Beck J.S., Haag W.O., *Handbook of heterogeneous catalysis*, édité par G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley C.H., **1997**, 5, p. 2123.  
 [6] Lanewala M.A., Bolton A.P., *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, p. 3107.  
 [7] Corma A., Sastre E., *J. Catal.*, **1991**, 129, p. 177.  
 [8] Morin S., Gnep N.S., Guisnet M., *J. Catal.*, **1996**, 159, p. 296.  
 [9] Morin S., Ayrault P., El Mouhahid S., Gnep N.S., Guisnet M., *Appl. Catal. A : General*, **1997**, 159, p. 317.  
 [10] Gnep N.S., Guisnet M., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1983**, 22, p. 237.  
 [11] Olson D.H., Haag W.O., *A.C.S. Symposium Series*, **1984**, 248, p. 275.  
 [12] Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G., *Shape selective catalysis in industrial applications*, Chemical Industries, vol. 36, M. Dekker, Inc, New York and Basel, **1989** (303 p.).  
 [13] Gnep N.S., Guisnet M., *Bull. Soc. Chim.*, **1977**, 5-6, p. 429.  
 [14] Lin D.H., Coudurier G., Vedrine J.C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 49, p. 1431.  
 [15] Guisnet M., Magnoux P., *Catalysis Today*, **1997**, 36, p. 477.  
 [16] Guisnet M., Magnoux p., Martin D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1997**, 111, p. 1.  
 [17] Guisnet M., Magnoux P., Moljord K., *A.C.S. Symposium Series*, **1996**, 634, chapitre 5, p. 77.  
 [18] Gnep N.S., Roger P., Cartraud P., Guisnet M., Juguin B., Hamon C., *C. R. Acad. Sci.*, Série II, **1989**, 309, p. 1743.  
 [19] Jacobs P.A., Martens J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 33, Elsevier, Amsterdam, **1987** (390 p.).

## XV<sup>e</sup> JIREC

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

Besançon, 26-29 mai 1998

- Thème retenu : sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement de la chimie.
- Conférences plénières, ateliers, communications courtes.

Renseignements : Grimep, B. Montfort, IUT, Département Chimie, BP 1559, 25009 Besançon Cedex.  
Tél. : 03.81.66.68.63 - Fax : 03.81.66.68.58 - E-mail : grimep@univ-fcomte.fr



# Le mercure et ses composés

## De la spéciation à la toxicité

**André Picot\*** directeur de recherche CNRS, **Nicole Proust\*\*** responsable cellule Technologies propres

**Summary :** *Mercury and its compounds : from speciation to toxicity*

*Mercury is a heavy metal abundant on the earth. It was widely used in industry and it is an important toxic for human being and ecosystems. A metabolization scheme for Human is proposed, metabolites, biological targets, detoxification and intoxication processes are mentioned. Biological monitoring can be associated to environmental, nutritional or occupational exposition and mercury measurements can be done in blood and urine. Toxicity is depending on the chemical arrangement (organic or inorganic) and the properties (insoluble, hydro-soluble, liposoluble) of the various compounds. The most toxic species are the alkylated (methylated and ethylated) ones. Speciation in this particular case is very important.*

**Mots clés :** *Mercuré, spéciation, toxicologie, indicateur biologique, législation.*

**Key-words :** *Mercury, speciation, toxicology, biological index, legislation.*

**L**e mercure, métal lourd à la toxicité redoutable, demeure un sujet d'actualité tant son utilisation reste omniprésente dans les laboratoires, mais aussi en milieu hospitalier et domestique. Or, une réglementation européenne de plus en plus sévère oblige de nombreux pays, dont la France, à progressivement restreindre les usages courants du mercure, dont les thermomètres. Le cas du mercure est assez exceptionnel tant la toxicité de ses composés est liée à la spéciation. Il faut remarquer que l'apport global du mercure dans l'organisme peut aussi provenir de divers aliments (poissons gras...), mais également, pour certaines personnes, des amalgames dentaires. Contrairement à beaucoup d'autres éléments minéraux, le mercure est toxique sous presque toutes ses formes, tant inorganiques qu'organiques, et la spéciation prend ici toute son importance.

### Le mercure, un métal original, connu depuis l'Antiquité

Le mercure est connu depuis des siècles, il l'était déjà 700 ans avant J.C., et le minerai déjà exploité à cette époque. C'est un métal particulier, car liquide à la température ordinaire, il tire son symbole Hg du mot grec latinisé « hydrargyrum » qui signifie argent liquide. Les composés du mercure sont inorganiques ou organométalliques et ont de nombreuses applications dans divers domaines. Ils sont pratiquement tous toxiques, les plus dangereux étant les composés organiques alkylés les plus simples. Les principales voies de biotransformation du mercure chez l'Homme, selon les différentes espèces chimiques impliquées, seront décrites ultérieurement. Les différents organes cibles des composés du mercure seront précisés ainsi que les pathologies résultantes. Les

expositions peuvent être d'origine professionnelle, alimentaire ou environnementale. Un suivi biologique adapté comprenant des analyses de sang, d'urine et d'un certain nombre d'autres milieux biologiques, peut rendre compte de l'imprégnation consécutive à une exposition.

### Le mercure dans la nature

A l'état naturel, le mercure se trouve surtout sous forme de cinabre ou sulfure de mercure HgS. C'est un élément peu abondant, car il représente 0,5 ppm ( 0,5 mg/kg) de la croûte terrestre.

Le mercure est liquide à température ordinaire, et c'est le seul métal qui soit dans cet état à 0 °C. Sa volatilité fait que la principale source de ce métal dans l'environnement reste le dégazage naturel de l'écorce terrestre qui rejette annuellement plusieurs milliers de tonnes (2 700 à 6 000) de mercure [1]. Les rejets anthropiques sont estimés à 4 000 tonnes par an. Il existe donc un cycle global du mercure à circulation atmosphérique.

\* UPS 831, Prévention du Risque Chimique, ICSN, CNRS, 91118 Gif-sur-Yvette Cedex. Tél. : 01.69.82.30.15. Fax : 01.69.82.43.84. E-mail : picot@dedale.icsn.cnrs-gif.fr

\*\* Cellule Nouvelles technologies propres, Laboratoire Central de Recherches Thomson CSF, 91404 Orsay Cedex. Tél. : 01.69.33.00.00. Fax : 01.69.33.08.78.

La principale réserve se situe dans les océans. Il est important de préciser que certains microorganismes sont capables de synthétiser, dans la nature, des dérivés organo-mercuriels très toxiques à partir de mercure inorganique. Ainsi, le mercure à l'état élémentaire peut être transformé, dans les milieux aquatiques anaérobies ou aérobies [2], en dérivés monométhylés (pour lesquels on utilise le nom générique de « méthylmercure » ; ce qui représente une étape essentielle permettant l'introduction d'un des composés les plus toxiques du mercure dans la chaîne alimentaire.

Sous le vocable méthylmercure MeHg se cache une famille de composés monométhylés du mercure. Dans beaucoup de cas, le méthylmercure correspond à un nom générique, seul le cation  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  est réellement identifié et peut être associé à un anion simple du type chlorure ou à une grosse molécule, par exemple une protéine renfermant une fonction thiolate.

Les premiers accidents écologiques très sérieux qui ont permis de faire la lumière sur ce cycle du mercure se sont déroulés de 1953 à 1956 [3] dans la baie de Minamata au Japon. Une usine chimique, produisant du chlorure de vinyle et utilisant comme catalyseurs des composés inorganiques de mercure (sulfate et chlorure), rejetait des déchets liquides dans une rivière qui se déversait dans une baie fermée. Dans les sédiments, les composés minéraux du Hg, sous forme de cation divalent  $\text{Hg}^{2+}$  furent transformés en ion méthylmercure  $\text{Me-Hg}^+$ , lequel fut absorbé par le plancton qui, lui-même, fut ingéré par les animaux marins. C'est ainsi que le MeHg s'est bio-accumulé dans les poissons et les coquillages, aliments de base de la population locale de pêcheurs. Les concentrations de MeHg dans les poissons de la baie de Minamata sont, selon les publications, variables [3-4]. Pour des concentrations comprises entre 10 et 25 ppm en poids humide (soit entre 10 et 25 mg/kg), une consommation journalière de 200 g de poisson représente une dose de 3,5 mg de MeHg en considérant une concentration moyenne en MeHg de 17,5 mg/kg. Cette dose est plus de 100 fois plus élevée que la dose journalière admissible (DJA) actuellement admise, qui est de 30  $\mu\text{g}$  pour un adulte, ce qui explique probablement les graves intoxications observées. Il y eut un millier de morts et beaucoup restèrent paralysés à vie, 11 300 personnes ayant été contaminées. Des atteintes oculaires, auditives et des troubles du système nerveux central chez les adultes, des atteintes fœtales très graves et irréversibles, telles que l'absence de membres et ceci même sans symptômes observables chez la mère, contribuèrent à rendre intolérables de tels accidents écologiques.

Les algues, mais aussi d'autres plantes, absorbent et concentrent le mercure qui se trouve dans leur environnement. Les poissons font de même, par exemple, pour certaines espèces prédatrices ou à taux de croissance lente, l'accumulation peut aller jusqu'à  $10^4$  à  $10^5$  fois la concentration de mercure contenue dans leur milieu de vie (cas du thon). Les microorganismes sont relativement insensibles au mercure et à ses dérivés, car ils sont capables de développer des phénomènes de résistance à une pollution métallique de ce type. Les gènes de résistance concernés se situent près des gènes impliqués dans la résistance aux antibiotiques, ce qui n'est sans doute pas sans poser de problèmes. Par

ailleurs, les diatomées et le phytoplancton sont sensibles aux fongicides contenant du mercure.

Chez certains animaux marins, comme les globicéphales, le mercure en excès réagit au niveau hépatique avec le sélénium en formant du sélénure de mercure (tiemannite) insoluble et non toxique... une voie de détoxification efficace et originale.

La concentration en mercure dans l'eau de mer est variable, car elle dépend bien entendu de la pollution et, de ce fait, les mers fermées ont des taux plus importants que les océans. Les concentrations des eaux de mer et de rivière sans pollution sont beaucoup plus faibles et seraient très inférieures au  $\mu\text{g/L}$  [5], avec des concentrations en MeHg faibles, de l'ordre de 1 % dans les rivières et de 10 % dans les océans.

Les taux de mercure sont plus élevés [5] dans les sédiments et dans les organismes aquatiques. Les quantités de MeHg dans les sédiments sont faibles, par contre, dans les poissons, les crustacés et certains coquillages, le MeHg est prédominant.

En France, la concentration admissible du Hg dans les eaux potables est de 1  $\mu\text{g/L}$ .

Dans le monde végétal, le mercure absorbé se trouve principalement dans les racines des végétaux mais, en règle générale, les plantes concentrent très peu le mercure. Néanmoins, les champignons sont une exception à cette règle, étant d'excellents bio-concentrateurs des métaux présents dans l'environnement. Comme les composés organiques ou inorganiques du mercure sont toxiques pour la plupart des végétaux, un seuil de phytotoxicité, selon les espèces, a pu être déterminé.

Fait significatif, les oiseaux qui mangent des graines traitées par des composés organomercuriels accumulent le mercure dans leur organisme et sont très sensibles aux effets toxiques de cet élément.

En général, dans la plupart des denrées alimentaires, la contamination au mercure est faible et souvent inférieure à 10  $\mu\text{g/kg}$  soit 10 ppb. Certains aliments font exception à cette règle, et à titre d'exemple [6-7], quelques concentrations de mercure sont données :

- les noix et amandes salées ( $\approx 20$  à 30 ppb),
- les rognons (reins) ( $\approx 25$  ppb),
- les champignons (avec ponctuellement de 90 à 145 ppb),
- les poissons et les autres produits de la pêche (frais ou en conserve).

Pour les poissons, les teneurs de base sont comprises entre 100 et 200  $\mu\text{g/kg}$  (poids humide) et 85 à 100 % du mercure est sous forme méthylée MeHg, ce qui correspond bien à l'accumulation des composés organiques du mercure surtout dans les poissons gras (thons...).

Les petits poissons (sole, hareng, merlu...) ont des taux de Hg bien inférieurs (d'un facteur parfois  $>10$ ) à ceux observés pour les gros poissons comme le congre, le bar, le requin, le marlin, l'espadon, la rousette, la lotte, etc.

Par ailleurs, d'autres produits marins, comme les coquilles Saint-Jacques ou les crevettes, contiennent généralement moins de Hg, de l'ordre de 10 à 40 ppb ou  $\mu\text{g/kg}$  (poids humide) avec 40 à 90 % du mercure sous forme méthylée... notion souvent très éloignée de ce que véhiculent les médias !

## Le mercure et ses applications industrielles

Le mercure est utilisé depuis longtemps dans le domaine industriel, sa production a atteint son maximum dans les années 70 et, depuis, celle-ci ne cesse de décroître (6 300 t/an en 1983 ; 4 536 t/an en 1991 et 1 984 t/an en 1994) [8]. La consommation de mercure diminue aussi beaucoup, certaines applications ayant disparu ou étant en voie de disparition, par exemple dans les domaines de l'agriculture, du médicament et de la pâte à papier. A titre d'exemple, la consommation de mercure des États-Unis, qui était de 1 446 t/an en 1987, est passée à 483 t/an en 1994 [9].

Le mercure et ses dérivés sont encore couramment utilisés dans plusieurs activités industrielles qui seront brièvement décrites.

### Activités utilisant le mercure métallique

– La métallurgie du mercure et les usines de transformation correspondantes mettent en jeu divers procédés : concassage, séchage du minerai sous forme de sulfure et en final grillage. Par oxydation du sulfure, du dioxyde de soufre est formé et le mercure métallique, sous forme de vapeurs, se condense.

– L'industrie électrique est très consommatrice de mercure : fabrication de lampes à vapeurs de mercure, de redresseurs, d'interrupteurs électriques, de tubes fluorescents, d'instruments de contrôle divers, de piles, de manomètres, etc. Heureusement, certaines de ces applications pour l'instrumentation sont aujourd'hui en diminution.

– La grande industrie chimique productrice de soude caustique, de dichlore, mais aussi d'eau de Javel dont les procédés électrolytiques utilisent une cathode en mercure. Cette industrie peut générer une pollution des cours d'eau recevant les effluents et, en fait, plusieurs accidents de ce type ont défrayé la chronique.

– Pour la séparation de l'or et de l'argent de leurs minerais. L'utilisation du mercure par les orpailleurs au Brésil, en Guyane, mais aussi dans d'autres régions sud-américaines, est une source importante de pollution des écosystèmes aquatiques, entraînant des atteintes graves de la santé des populations locales qui, très souvent, sont décimées par ce polluant redoutable.

– En dentisterie : la préparation d'amalgames à base de mercure. Les amalgames dentaires sont constitués d'environ 50 % de mercure, 20 % à 37 % d'argent avec des quantités plus faibles de cuivre, d'étain et parfois de zinc, mais jamais de plomb ! Chaque obturation dentaire renferme en moyenne 1g de mercure, et les 2/3 de la population des pays occidentaux ont des plombages dentaires (environ 60 tonnes d'amalgame se retrouvent dans la bouche des Suédois et environ 240 tonnes dans celle des Français). Les amalgames dentaires sont remis en question dans de plus en plus de pays (Suède, Allemagne, Autriche, Canada, Japon, Australie...) qui ont restreint son emploi, en particulier chez les enfants et les femmes enceintes ou qui allaitent, et chez les personnes souffrant d'insuffisance rénale. La Suède et l'Australie ont même programmé de bannir toute utilisation du mercure pour l'an 2000.

### Activités utilisant les composés minéraux du mercure

– En chimie : divers composés inorganiques du mercure sont utilisés sous forme de catalyseurs dans les procédés de fabrication de matières plastiques.

– En pharmacie : le calomel, nom commun du chlorure mercurieux  $Hg_2Cl_2$  utilisé autrefois, entre autres, dans les crèmes antisypilitiques [3] ; les halogénures mercuriques comme  $HgCl_2$  et  $HgI_2$  ont été préconisés comme antiseptiques externes, mais qui ne sont plus utilisés par suite de leur grande toxicité.

– Dans la confection de chapeaux de feutre : le nitrate mercurique  $Hg(NO_3)_2$ , qui était autrefois utilisé pour agglomérer les poils (opération de feutrage)..., était responsable de la « folie » des chapeliers et source d'inspiration pour les romanciers !

– Dans la préparation de feux d'artifice : la mise à feu des explosifs étant faite avec du fulminate de mercure  $Hg(CNO)_2$ . Le chlorure mercurieux  $Hg_2Cl_2$  rentre dans la composition des feux de Bengale afin de leur conférer une coloration vert foncée.

– Dans les peintures pour coques de bateau, on a utilisé l'oxyde mercurique rouge  $HgO$ .

– Dans le domaine des pigments, les deux variétés de sulfure mercurique  $HgS$  ont été préconisées mais leurs usages sont aujourd'hui abandonnés.

### Activités utilisant des composés organométalliques du mercure

– Dans l'agriculture : des dérivés organométalliques entraient encore, il y a quelques dizaines d'années, dans la composition d'insecticides, de fongicides ou de bactéricides. Il faut se souvenir des graves incidents survenus en Irak en 1956, 60 et 72 au cours desquels des centaines de personnes sont mortes, en plus des milliers qui furent empoisonnées, et ceci à la suite de l'utilisation, pour faire du pain, de grains traités avec un composé phénylmercurique et destinés normalement à être ensemencés [2-3]. Des intoxications humaines similaires ont été enregistrées en 1961 au Pakistan, en 1963, 64 et 65 au Guatemala. A la suite de ces accidents, l'utilisation des composés organomercuriels pour traiter les semences a progressivement disparu.

– En chimie, certains dérivés organométalliques du mercure sont utilisés en synthèse.

– En biologie, le  $DMeHg$  sert à séparer les acides nucléiques.

– Comme cela a été signalé, les médicaments à base de composés organomercuriels ont été peu à peu retirés du commerce à cause de leur toxicité non négligeable. C'est le cas du mercurochrome et de divers autres composés mercuriels qui sont progressivement délaissés au profit d'antiseptiques moins dangereux pour la santé. On trouve aussi des dérivés mercuriels dans les vaccins antitétaniques.

– Dans le domaine de la pâte à papier, les composés organométalliques entraient dans la composition de fongicides destinés à combattre les moisissures, mais ils ont été proscrits récemment en France. Ils sont interdits dans plusieurs pays industrialisés, mais sont encore autorisés en Europe du sud et dans l'ensemble des pays en voie de développement [10], ce qui contribue à empoisonner l'environnement.

## Le mercure : spéciation et toxicité

### Composés minéraux

Parmi les minéraux, on peut retenir les composés déjà cités :  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

### Composés organométalliques

Les dérivés organométalliques peuvent être classés en trois catégories : les composés alkylés qui sont les plus toxiques, les dérivés alkoxyalkylés et arylés en général moins dangereux.

Quelques exemples de dérivés organomercuriques :

- arylés :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$  (hydroxyde de phénylmercure) ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOCOCH}_3$  (acétate de phénylmercure)...
- alkoxyalkylés :  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgOCOCH}_3$  (acétate de méthoxyéthylmercure) ;  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{HgCl}$  (chlorure de méthoxyéthylmercure)...
- alkylés :  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  (diméthylmercure) ;  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (diéthylmercure). On regroupe aussi, dans cette catégorie, les halogénures d'alkylmercure comme le chlorure de méthyl ou d'éthylmercure ( $\text{ClHgCH}_3$  ou  $\text{ClHgC}_2\text{H}_5$ )...

Les composés organométalliques du mercure sont en général plus toxiques que les composés minéraux. Les dérivés alkylés sont les plus toxiques car ils sont plus volatils et

plus stables dans les milieux biologiques que les molécules arylées ou alkoxyalkylées.

### Métabolisation, excrétion et intoxication chez l'Homme

[11-12-13] (figure 1)

Selon la classification périodique de Mendeleev, le mercure se situe dans le groupe II B, et Pearson le place dans la catégorie des acides mous [24].

Au contraire de la plupart des autres métaux, le mercure a une tendance à former des liaisons covalentes plutôt que des liaisons ioniques. Ainsi, le chlorure mercurique en solution aqueuse n'est pas dissocié et existe presque exclusivement (99 %) sous forme covalente  $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Cl}$ , ce qui entraîne sa liposolubilité. Cette capacité à former des liaisons covalentes, donc fortes, est une propriété très importante en toxicologie. De plus, le mercure peut former facilement des composés organométalliques (et la liaison  $\text{Hg} - \text{C}$  est très solide) qui, pour certains, sont relativement stables en milieu aqueux ou en présence de dioxygène, deux constituants vitaux de nos écosystèmes. Ses composés arylés et alkylés sont très stables, ses dérivés dialkylés sont quant à eux très volatils.

En plus de l'élément lui-même  $\text{Hg}(0)$ , le mercure peut exister sous deux valences principales +1 et +2, ce qui correspond respectivement aux composés mercurieux  $\text{Hg}(I)$  et mercuriques  $\text{Hg}(II)$ .

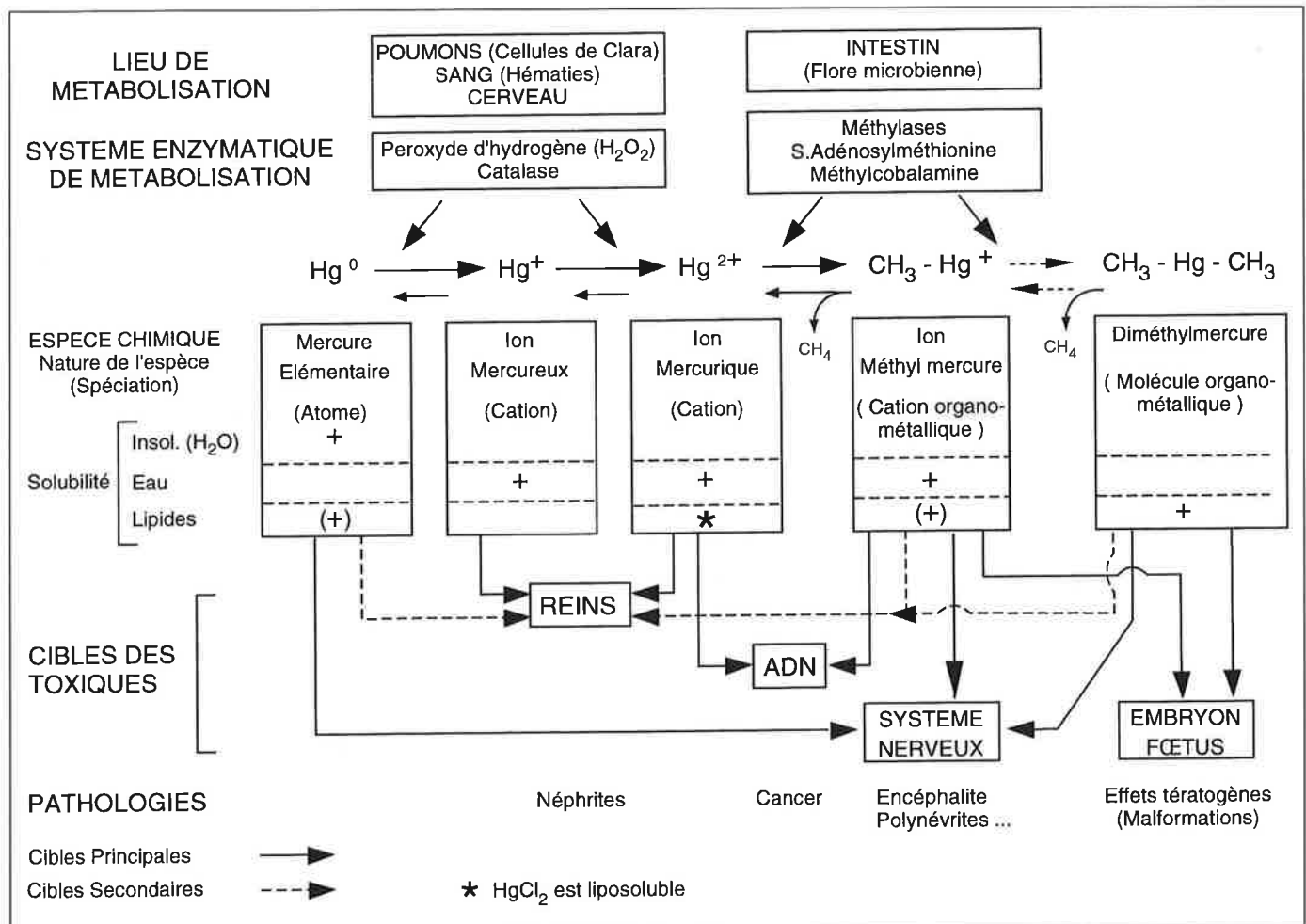


Figure 1 - Métabolisation du mercure chez l'Homme. Processus de détoxification et d'intoxication.

La toxicité des différents composés du mercure est fonction de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur solubilité (insoluble, hydrosoluble et/ou liposoluble). Certains sels mercuriels Hg(I) sont peu solubles dans l'eau. Parmi les sels mercuriels Hg(II), le sulfate et le nitrate sont solubles en milieu acide et s'hydrolysent par dilution en sels basiques. L'iodure HgI<sub>2</sub> et le sulfure HgS sont insolubles. Les ions Hg de valence +2 ont une tendance à la complexation, par exemple avec les ions ammonium ou cyanure.

Avec le MeHg, deux types de composés organiques sont possibles car le cation (CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>) peut former des liaisons avec des ligands minéraux et/ou organiques.

Le premier type est dit mixte et, selon la nature de l'anion (OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, S<sup>-</sup>), les dérivés organomercuriels sont plus ou moins hydrosolubles et liposolubles, le composé obtenu avec l'anion OH<sup>-</sup> est beaucoup plus dissocié dans l'eau, donc plus soluble que celui obtenu avec le ligand thiolate. Le chlorure de méthylmercure CH<sub>3</sub>-Hg-Cl est relativement soluble dans les solvants apolaires et présente donc un caractère plus liposoluble qu'hydrosoluble. Le MeHg présente une très grande affinité pour les groupements thiols et la liaison avec le soufre sera forte. Dans le milieu biologique, certains tissus sont riches en thiols, ces fonctions soufrées proviennent de grosses molécules comme les protéines, mais aussi de peptides (glutathion) ou d'un acide aminé, la cystéine (Cys). Le MeHg, en conséquence, sera toujours retrouvé *in vivo* sous forme d'un composé dont le caractère dominant sera celui de la molécule source de thiol ; il pourra donc être insoluble, liposoluble ou hydrosoluble (cas de la méthylmercure cystéine qui est hydrosoluble).

Le deuxième type concerne les dérivés purement organiques non ionisés, insolubles dans l'eau et volatils comme le diméthylmercure CH<sub>3</sub>-Hg-CH<sub>3</sub> qui lui, par contre, est totalement liposoluble.

La volatilité du mercure élémentaire et de quelques uns de ses composés, ainsi que la liposolubilité de certains de ses dérivés organiques et, dans une moindre mesure, de l'élément mercure lui-même, sont à l'origine de risques d'intoxications graves.

Ainsi, en 1996, un accident léthal provoqué par l'absorption cutanée de quelques gouttes de diméthylmercure a endeuillé la chimie américaine et est décrit dans ce numéro de *L'Actualité Chimique*. Ce n'était malheureusement pas le premier accident mortel avec ce composé.

Deux voies principales de pénétration du mercure dans l'organisme sont classiques : l'inhalation et l'ingestion. L'absorption cutanée de certains composés et des vapeurs de Hg [14] est peu fréquente, mais reste possible. Comme les dérivés organomercuriels sont très liposolubles, ceci peut conduire à des accidents dramatiques comme celui cité précédemment.

Quelques gouttes de mercure métallique répandues sur le sol d'un local confiné, par évaporation progressive peuvent contaminer l'atmosphère dans des délais relativement courts. Par exemple, un thermomètre à mercure, lorsqu'il se brise, peut parfois être responsable d'une intoxication accidentelle souvent grave. Malheureusement, la plupart des personnes ne sont pas bien averties des réels dangers du mercure métallique qui, après s'être répandu sur le plancher

ou sur le plan de travail, va rapidement s'évaporer à la température ambiante. En effet, un m<sup>3</sup> d'air saturé par des vapeurs de mercure renferme environ 15 mg de mercure à 20 °C [3], soit 300 fois la valeur moyenne d'exposition actuellement préconisée ! (la concentration permissible ou VME en France est de 0,05 mg/m<sup>3</sup> d'air).

L'absorption, la répartition et le stockage du mercure dans l'organisme sont fonction de l'espèce chimique en cause (spéciation) et des propriétés physico-chimiques des composés.

L'absorption, par inhalation de Hg et du MeHg, est très importante et est de l'ordre de 80 %.

L'absorption digestive du mercure métallique Hg(0) est très inférieure à 1 % et celle des composés minéraux Hg(II) est inférieure à 5 %. Il faut insister sur le fait que la contribution des amalgames dentaires comme source de Hg(0) n'est pas à négliger et est actuellement un sujet d'étude et de préoccupation.

Selon plusieurs études internationales, une partie du mercure des amalgames est relarguée dans la bouche sous forme de vapeurs, la majorité (80 %) est ensuite absorbée par voie pulmonaire, le restant est dissous dans la salive et passe par le tractus digestif. Le relargage de ce métal sous forme de vapeurs est très variable selon les individus. Ainsi, selon une étude allemande (université de Tubingen, 1996), 70 % des porteurs d'amalgames (18 000 sujets testés) ont dans leur salive (production de 1 L par jour de salive) un taux de mercure 10 fois supérieur à celui proposé comme norme pour l'eau potable (1 µg/L). Pour l'OMS, à titre comparatif, la quantité de mercure absorbée chaque jour à partir des aliments est de 2,3 µg et l'apport par l'eau et l'air est de 0,3 µg.

La pose et la dépose des amalgames, la mastication des aliments, de chewing-gum, le brossage des dents, augmentent le relargage du mercure. Chez un certain nombre de porteurs d'amalgames, l'élimination urinaire du mercure est supérieure à 50 µg/L, ces taux ne sont pas toujours proportionnels au nombre d'amalgames et, par ailleurs, les signes cliniques ne sont pas obligatoirement parallèles aux taux de mercure éliminé, ce qui complique singulièrement le diagnostic.

Le méthylmercure, qui a une cible entéro-hépatique, est très fortement absorbé (95 % à 100 %) au niveau du tractus intestinal ; en conséquence, il faudra donc prêter une attention particulière aux aliments riches en MeHg.

Le mercure absorbé est véhiculé par voie sanguine et peut traverser, grâce à sa liposolubilité, la barrière hémato-encéphalique. Il va s'accumuler dans le cerveau qui est un des organes cibles privilégié de ce toxique. Le MeHg et les composés minéraux divalents ont une très grande affinité pour les fonctions thiolates. Ces derniers sont transportés dans le sang de façon à peu près identique par les hématies après liaison avec l'hémoglobine et le glutathion et par le plasma après avoir formé un complexe principalement avec l'albumine [8]. Par contre, le MeHg, lui, est transporté à 90 % dans les hématies.

C'est grâce à sa liposolubilité, peu importante mais suffisante, que le mercure élémentaire, sous forme de vapeurs, diffuse à travers la membrane des alvéoles pulmonaires et passe ainsi rapidement dans le sang. La partie dif-

fusible du mercure transportée dans le sang l'est sous forme élémentaire Hg(0), son oxydation généralement par le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en présence d'une peroxydase (catalase) peut s'effectuer dans les globules rouges, les poumons, mais aussi dans le cerveau.

Dans les hématies, le mercure s'oxyde en ions mercuriques hydrosolubles Hg(II) par l'intermédiaire des ions mercurieux Hg(I) eux-mêmes facilement autooxydables [15]. Les ions mercuriques Hg(II), du fait de leur caractère « mou » peuvent se lier de manière préférentielle aux fonctions thiolates (R-S<sup>-</sup>) et seront, de ce fait, fort peu diffusibles en milieu biologique, riche en structures soufrées de ce type. L'oxydation dans les globules rouges ou dans les cellules de Clara des poumons s'effectue, comme cela a été décrit précédemment, grâce au peroxyde d'hydrogène en présence de catalase, une métalloenzyme ferrique très abondante dans ces cellules [15].

Le mercure élémentaire traverse facilement la barrière hémato-encéphalique et c'est au niveau du tissu cérébral lui-même que l'oxydation en ions mercuriques aura lieu.

Les réactions d'oxydation sont réversibles et les composés mercuriques peuvent être réduits, dans certains cas, pour conduire à la formation de Hg élémentaire, ce qui a été observé chez divers mammifères.

Dans les intestins, en présence de la flore intestinale, les ions mercuriques peuvent subir des méthylation avec formation initiale d'ions méthylmercure CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>, composés solubles aussi bien en milieu aqueux que dans les compartiments lipidiques. Dans une deuxième étape, cet ion méthylmercure peut, théoriquement, être de nouveau méthylé en diméthylmercure CH<sub>3</sub>-Hg-CH<sub>3</sub> qui, de par sa structure organique, est totalement liposoluble, mais cette seconde méthylation semble en réalité peu importante. Diverses méthylases bactériennes peuvent catalyser ces alkylations, en particulier celles utilisant comme donneur de méthyle la S-adenosylméthionine (SAM), mais ce métabolisme est dans le règne animal très minoritaire.

Le transport des ions méthylmercure CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup> dans le sang et leur passage à travers la barrière hémato-méningée peut se faire après liaison avec le glutathion réduit [G]-S-H, et ceci par l'intermédiaire de sa fonction thiolate [G]-S<sup>-</sup>. C'est aussi sous cette forme de complexe méthylmercure glutathion CH<sub>3</sub>-Hg-S-[G] que le méthylmercure est éliminé dans la bile et passe ainsi dans l'intestin.

En présence de la gamma glutamyltransférase (gGT) puis d'une dipeptidase, le complexe du méthylmercure avec le glutathion, est transformé en méthylmercurecystéine, qui passe la barrière hémato-encéphalique grâce à un transport actif, mimant celui de la méthionine [16].

En expérimentation animale et chez l'Homme, après une exposition au MeHg, une déméthylation partielle, conduisant à la formation de composés mercuriques, a été observée [1].

D'une manière générale, l'élimination du mercure se fait principalement par les urines et les matières fécales, mais aussi par les poumons, la peau et les phanères (cheveux, poils). La principale forme d'élimination du méthylmercure est la méthylmercure cystéine.

## Pathologies

Si toutes les formes du mercure sont dangereuses pour la santé, leur toxicité varie considérablement selon l'espèce en cause et la spéciation prend ici toute son importance dans un tel exemple.

Le mercure élémentaire a pour cible principale le cerveau et secondairement les glomérules rénaux. Les ions mercuriques attaquent surtout les reins (néphrites) mais aussi le système nerveux et la peau. Pour les composés organiques méthylmercuriques, la neurotoxicité est prédominante (paresthésie, encéphalite, polynévrite). La néphrotoxicité est, par contre, plus faible. Grâce à leur lipophilie, ils traversent facilement la barrière placentaire et seront, au niveau de l'embryon et secondairement du fœtus, des tératogènes redoutables, comme l'a bien révélé le drame de Minamata.

Le mercure à faibles doses sous ses différentes formes : vapeurs de mercure métallique [17], ions mercuriques HgCl<sub>2</sub> ou chlorure de méthylmercure CH<sub>3</sub>-Hg-Cl, perturbe les systèmes de défense immunitaire. Ainsi, des glomérulonéphrites auto-immunes ont été décrites en milieu professionnel ou domestique (savons mercuriels) [18] et leur mécanisme étudié en détail par l'équipe de P. Druet [17].

Une activité mutagène faible a été mise en évidence pour les ions mercuriques et, plus récemment, avec le chlorure de méthylmercure (CH<sub>3</sub>-Hg-Cl) qui est classé, depuis 1993, par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) comme un cancérigène possible pour l'Homme (2B). L'activité génotoxique (effets clastogènes) de ces composés semble liée d'une part à leur capacité à former des espèces activées du dioxygène (mise en évidence par formation de 8-hydroxydéoxyguanosine à partir de l'ADN) [19] et, d'autre part, à leur interaction avec les fonctions thiolates de la tubuline, protéine essentielle des microtubules, constituants du cytosquelette. Là encore, la spéciation sera des plus utiles pour rechercher les espèces réactives au niveau des différentes cibles [20, 24].

Il est important de signaler que l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) estime que, à partir de 40 µg/L de mercure dans l'urine, le risque d'intoxication est important et peut entraîner toute une série de symptômes de nature variée :

- Neurologiques : maux de tête, vertiges, troubles de la mémoire, de la vision, de la concentration, dépression, irritabilité, tremblement des extrémités. Chez les enfants nés de mères présentant un taux excessif de mercure, on peut observer un retard mental plus ou moins important.
- Gastro-intestinaux : coliques persistantes, rectocolites hémorragiques.
- Rénaux : glomérulonéphrites.
- Dermatologiques : dermatites, acné...
- Cardiovasculaires : hypotension, anémie...
- Immunitaires : infections à répétition (grippe), allergie (gingivites, stomatites, eczéma de contact...).

En 1986, des chercheurs suédois [21] ont rapporté que les dentistes et leurs assistantes meurent deux fois plus de tumeurs cérébrales (glioblastomes) que le reste de la population. Un travail plus récent indique que chez 81 % des porteurs d'amalgames dentaires une analyse par imagerie RMN montre une détérioration cérébrale qui pourrait correspondre à une atteinte du SNC par le mercure inhalé.

Le schéma de la *figure 1* résume les principales voies de biotransformation du mercure chez l'Homme selon les différentes espèces chimiques impliquées et précise les cibles de ces toxiques.

### Mécanismes d'action

Comme cela a été dit précédemment, le mercure est classé par Pearson comme un acide mou [24]. Ainsi, les ions mercuriques forment des liaisons solides avec des bases molles telles que les composés du soufre (H-S<sup>-</sup>, R-S<sup>-</sup>, R-S-S<sup>-</sup>...) ou du sélénium (Se<sup>3-</sup>, -S-Se<sup>-</sup>...). L'affinité du mercure pour l'atome de soufre du sulfure de dihydrogène (SH<sub>2</sub>) et de ses dérivés est si grande que les toxicologues l'avaient dénommé « thioloprive » et certaines de ses propriétés toxiques sont directement liées à sa capacité à bloquer les fonctions thiol (S-H) de molécules biologiques vitales. Par ailleurs, il faut se souvenir que, autrefois, la fonction thiol était dénommée mercaptan qui vient de « mercurium captans » !

Les fonctions thiols sont très souvent essentielles dans les molécules biologiques comme les protéines (enzymes, hémoglobine, métallothionéine, tubuline, kératine...), les peptides (glutathion...) mais aussi dans une coenzyme comme l'acide lipoïque, ou un acide aminé essentiel comme la cystéine. Le mécanisme de formation d'un complexe covalent entre un ion mercurique et, par exemple, la fonction thiolate d'une protéine implique le transfert de doublet libre du soufre sur le cation mercurique.

Beaucoup d'enzymes possèdent, dans leur site actif, des fonctions thiol essentielles à leur action catalytique, et leur blocage par un sel mercurique (Hg<sup>2+</sup>, CH<sub>3</sub>-Hg<sup>+</sup>) entraîne l'inactivation enzymatique avec, pour conséquence, des perturbations graves dans la machinerie cellulaire. Il en est de même pour les protéines membranaires impliquées dans les transports ioniques comme l'ATPase Na-K ou les canaux calciques, qui sont bloqués par les ions mercuriques. Ceci peut, pour une part, expliquer la forte neurotoxicité de molécules comme le chlorure de méthylmercure CH<sub>3</sub>-Hg-Cl.

Les ions mercuriques ou les ions méthylmercuriques interagissent fortement avec les fonctions thiolates de la tubuline, principale protéine des microtubules, constituants majeurs du cytosquelette cellulaire. Les conséquences sont multiples et souvent très graves. Ainsi, au niveau neuronal, ceci va entraîner de fortes perturbations dans le transport axonal d'où la neurotoxicité observée avec ces composés.

Par ailleurs, au cours de la division cellulaire, ces ions vont conduire à l'apparition d'aberrations chromosomiques et d'aneuploïdie qui vont contribuer à l'activité génotoxique de ces dérivés du mercure. Il est, aussi, de plus en plus admis que l'activité cytotoxique du chlorure mercurique ou du chlorure de méthylmercure serait aussi liée à la formation d'entités oxydantes dérivées du dioxygène : anion-superoxyde, peroxyde d'hydrogène et radical hydroxyle responsable de la peroxydation membranaire, de l'oxydation des protéines et de l'ADN. De plus, au niveau cellulaire, il est constaté une diminution du taux de glutathion réduit et de la glutathion-peroxydase, éléments importants de la protection contre l'agression oxydante. L'inhibition de la glutathion-

peroxydase est certainement liée à la forte affinité du mercure pour le sélénium, constituant de cette enzyme de détoxication du peroxyde d'hydrogène et des hydroperoxydes. Toutes ces données montrent que le mercure, sous toutes ses formes, interfère au niveau cellulaire, principalement avec la synthèse des protéines, secondairement avec celle des acides nucléiques, mais aussi altère les fonctions des biomembranes (lysosomes), des mitochondries et du cytosquelette. Si beaucoup d'inconnues persistent, néanmoins, la forte affinité du mercure (sous forme ionique) pour les fonctions thiolates, ainsi que la formation d'entités oxydantes dérivées du dioxygène, constituent les mécanismes moléculaires les plus probables, impliqués dans la cytotoxicité de cet élément redoutable pour la santé et les écosystèmes.

## Législations

### Législation française du travail. Indicateurs biologiques d'exposition

En France, dans l'atmosphère des lieux de travail, les valeurs moyennes d'exposition (VME) à respecter ont été fixées :

- pour les vapeurs de Hg à 0,050 mg/m<sup>3</sup>,
- pour les composés alkylés du mercure à 0,010 mg/m<sup>3</sup>,
- pour les composés arylés et minéraux de mercure à 0,100 mg/m<sup>3</sup>.

Des indicateurs biologiques existent mais sont, en fait, des chiffres guides qui permettent de caractériser une exposition [22].

### Cas du mercure métallique et de ses sels métalliques

Une personne non exposée au mercure inorganique présentera une concentration de mercure dans le sang < 10 µg/L et dans les urines < 5 µg/g de créatinine.

Dans le cas d'une exposition à une concentration correspondant à la VME (0,050 mg/m<sup>3</sup> de mercure sous forme de vapeur), les valeurs attendues à ne pas dépasser sous peine de voir apparaître les troubles liés aux effets de l'exposition à long terme seront < 50 µg/g de créatinine dans les urines et < 20 µg/L dans le sang. Il faut néanmoins remarquer que ce sont, en général, des indicateurs biologiques peu fiables lors d'une intoxication mercurielle à long terme.

Dans le cas du mercure inorganique, d'après les données de la littérature, les mesures dans le sang sont les plus représentatives car la demi-vie biologique dans le sang est plus courte (2 à 4 jours pour la première phase d'élimination ou 3,1 jours selon le cas) que dans les urines (40 à 50 jours avec un pic d'excrétion décalé de 2 à 3 semaines par rapport à l'exposition) [22].

La demi-vie biologique dans les organes cibles est plus grande que dans les urines et le sang, ainsi elle serait de l'ordre de 60 jours dans le rein et plus longue encore dans le cerveau, deux des organes cibles essentiels.

Les voies d'excrétion sont principalement les matières fécales et les urines, puis viennent ensuite la sueur, la salive, les larmes, mais aussi l'expiration.

### Cas du MeHg

Seule sa recherche dans le sang sera possible car le MeHg est éliminé par les matières fécales et ne se retrouvera pas dans les urines.

Après exposition alimentaire au MeHg, il est aussi possible de mesurer le mercure dans les cheveux.

Généralement un sujet non exposé aura une concentration de mercure dans le sang inférieure à 10 µg/L.

Dans le cas d'une exposition au MeHg, la concentration dans le sang ne devra pas dépasser 100 µg de Hg/L, les premiers signes d'intoxication grave apparaissant pour une valeur de l'ordre de 200 µg/L.

La demi-vie biologique du MeHg serait, dans le sang, de ≈ 70 jours et d'environ 270 jours ou plus dans le cerveau.

Un suivi biologique est possible après exposition environnementale, professionnelle ou nutritionnelle par dosage du mercure dans les urines et le sang. Les dosages du mercure inorganique, organique ou total se feront selon des techniques spécifiques actuellement bien codifiées et qui ne seront pas décrites ici [23].

### Législation européenne et environnement

Dans l'environnement, comme cela a été dit précédemment, le mercure provient du dégazage naturel de l'écorce terrestre ou des activités humaines telles que la combustion des produits pétroliers et l'incinération des déchets hospitaliers, ménagers et industriels.

Deux sources dans l'environnement ne doivent pas être négligées. Ainsi, d'ici la fin de l'année 1998, les thermomètres utilisés en milieu hospitalier devront être éliminés et remplacés par des thermomètres électroniques. Il faut savoir que, en milieu hospitalier, au moins 10 tonnes/an de mercure seraient répandues dans la nature en raison de bris de thermomètres.

De même, en milieu domestique et dans les laboratoires de recherches, le bris de thermomètres peut être fréquent et, dans la majorité des cas, le mercure se retrouve dans la poubelle et terminera dans l'incinérateur qui se chargera de le vaporiser dans l'atmosphère. On retrouvera aussi le mercure dans les machefers.

Une directive européenne de l'OCDE (93/42/CE) prévoit la limitation puis l'interdiction à terme du mercure dans les amalgames dentaires et les appareils de mesure (thermomètres, baromètres...). La Scandinavie, en 1997, a mis en application en partie cette directive et, fin 1998, la France devrait suivre, ce qui serait un progrès considérable par rapport à la situation actuelle où le laxisme est cultivé à l'extrême.

En ce qui concerne les piles boutons, bâtons ou au lithium (qui peuvent contenir jusqu'à 3 % de mercure alors que la réglementation européenne impose 0,2 % de mercure résiduel), elles devront être recyclées à partir de 1998. La France compte sur son territoire quelques 600 millions de piles de ces types dont 90 % échappent actuellement à tout recyclage, faute de structure de récupération adaptée. Une directive européenne du 18 mars 1991 devait imposer le recyclage des piles à mercure (10 % des piles en France), mais la France ne l'a pas appliquée et un recours a été introduit en août 1996. Nous devons donc maintenant nous

conformer à ces textes. Cet exemple, montre une fois de plus le retard pris par la France dans le domaine de la réglementation en matière de recyclage.

### Conclusion : de l'utilité de la spéciation

Il apparaît évident que la grande majorité des composés du mercure sont toxiques pour l'Homme et les écosystèmes. Néanmoins, les composés inorganiques sont le plus souvent moins toxiques que les espèces organométalliques et, dans cette dernière famille, les composés alkylés sont les plus nocifs. De ce fait, la spéciation est une notion essentielle, la nature chimique exacte d'un composé donné étant un élément primordial pour contrôler sa biodisponibilité et, par là même, la toxicité ou l'écotoxicité de ce dérivé. Ainsi, la spéciation permet de définir de façon rigoureuse les espèces chimiques (spéciation chimique) et les effets biochimiques qu'elles peuvent entraîner (spéciation biochimique). Ceci peut permettre d'établir des relations entre les propriétés physico-chimiques d'une espèce donnée et sa toxicité. La spéciation apporte ainsi à la toxicologie et l'écotoxicologie une clarification au niveau du langage tant chimique que biologique et met bien en évidence l'absolue nécessité d'une approche pluridisciplinaire pour une compréhension moléculaire de la toxicologie.

Dans le cas du mercure, malgré de très nombreux travaux consacrés à sa toxicité, bien des points mystérieux persistent. En particulier, quelle est la nature exacte des processus impliqués dans sa cytotoxicité et qui touche aussi bien les microtubules que les mitochondries et même, pour certains dérivés, l'ADN.

Il est donc important d'intégrer totalement la spéciation dans l'approche toxicochimique. Cette spéciation des composés chimiques (inorganiques et organométalliques) constitue une approche fondamentale dans l'étude de leur impact sur la santé humaine et sur l'environnement mais aussi pour la prévention et pour l'évaluation de l'imprégnation après une exposition au mercure sous quelque forme qu'il soit car elles sont toutes dangereuses [24].

Nous tenons à remercier Michel Boisset (CNAM biologie, Paris) pour ses remarques et suggestions qui ont contribué à faire progresser notre connaissance sur ce sujet difficile et compliqué qu'est le « mercure ».

### Références

- [1] WHO, Methylmercury, *Environmental Health Criteria n° 101*, (WHO), Genève, 1990.
- [2] Duffus J.H., *Environmental Toxicology*, Arnold E., 1980.
- [3] Lauwerys R., *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, Masson, Paris, 1990.
- [4] Cossa D., Thibaud Y., Roméo M., Gnassia-Barelli M., Le mercure en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie, *Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer*, n°19, 1990.
- [5] Pinel R., Astruc M., Donard O., Les organométalliques en traces dans l'environnement aquatique, *L'actualité Chimique*, mai-juin 1990, p.110-116.
- [6] Conseil supérieur d'hygiène publique de France, *Plomb, cadmium et mercure dans l'alimentation : évaluation et gestion du risque*, ministère du Travail et des Affaires sociales, direction générale de la Santé, Lavoisier Tec-Doc, Paris, 1996.



- [7] Cumont G., La contamination des aliments par le mercure, *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **1984**, 77, p 309-320.
- [8] Alesio L., Crippa M., Lucchini R., Roi R., in *Inorganic mercury, CEC criteria document for occupational exposure limit values*, Ed. Roi R. Saboni E., Joint Research Center, Ispra, Italie, **1993**.
- [9] Martin F., thèse de doctorat d'état, *Développement de méthodes analytiques pour la spéciation des composés organométalliques de l'étain et du mercure dans l'environnement.*, université de Bordeaux I, **1993**.
- [10] Ramade F., *Précis d'écotoxicologie*, Masson, Paris, **1992**.
- [11] Clakson T., Friberg L., Nordberg G., Sager P., *Biological monitoring of toxic metals*, Plenum press, New York, **1988**.
- [12] Craig P.J., Glocking F., *The biological alkylation of heavy elements*, Royal Society of Chemistry, Londres, **1988**.
- [13] Seiler H.G., Sigel H., *Handbook of toxicity of inorganic compounds*, Marcel Dekker Inc., New York, **1988**.
- [14] Granjean Ph., *Skin Penetration: Hazardous Chemicals at Work*, Taylor and Francis, Londres, **1990**.
- [15] Nieboer G., Richardson D.H., The replacement of the non descript term « heavy metals » by biologically and chemically significant classification of metal ions, *Environ. Pollut.*, Ser. B, **1980**, 1, p. 3-26.
- [16] Clarkson T.W., Molecular and ionic mimicry of toxic metals, *Annual Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **1993**, p. 545-573.
- [17] a) Hua J., Pelletier L., Berlin M., Druet Ph., Autoimmune glomerulonephritis induced by mercury vapor exposure in the Brown Norway rat, *Toxicology*, **1993**, 79, p 119-129 ; b) Druet Ph., Metal induced autoimmunity, *Human and experimental toxicology*, **1995**, 14, p. 120-121.
- [18] WHO, Inorganic Mercury, *Environmental Health Criteria n°118* (WHO), Genève, **1991**.
- [19] Ogura H., Takeuchi T., Morimoto K., A comparison of the 8-hydroxydeoxyguanosine, chromosome aberrations and micronucleous technique for the assessment of the genotoxicity of mercury compounds in human blood lymphocytes, *Mut. Res.*, **1996**, 340, p. 175-182.
- [20] Suzuki T., Imura N., Clarkson T.W., *Advances in mercury toxicology*, Plenum Press, New York, **1991**.
- [21] Ahlbom A., Norell S., Nylander M., Rodvall Y., Dentists, dental nurses and brain tumours, *Brit. Med. J.*, **1986**, 292, p 662.
- [22] Lauwerys R.R., Hoet P., *Industrial Chemical Exposure. Guidelines for biological monitoring*, Lewis, Boca Raton, **1993**.
- [23] Picot A., Proust N., Spéciation, toxicologie et environnement : l'exemple du mercure. *Toxicorama*, **1995**, vol. VII, 1, p 39-47.
- [24] Baudot Ph., Boisset M., Pezerat H., Picot A., La toxicochimie inorganique, *L'Actualité Chimique*, juin-juillet **1996**, p. 53-61.

Le numéro 7 de décembre 1996 de *L'Actualité Chimique* « **Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie** » peut faire l'objet d'une commande au numéro.

Prix : membres de la SFC (n° de sociétaire : ..... ) ..... 50 F  
 non-membres de la SFC ..... 100 F

NOM : ..... Prénom : .....

Adresse d'expédition : .....

Code postal : ..... Ville : .....

Nombre d'exemplaires souhaités : .....

Ci - joint :

- bon de commande
- chèque postal
- chèque bancaire

Ce bulletin est à adresser, accompagné du règlement ou d'un bon de commande, à la Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

# Dangers du diméthylmercure

Jean-Luc Marendaz\* docteur ès science

**Summary :** *Hazards of dimethylmercury*

*A chemist, Karen Wetterhahn died after a cutaneous exposure to dimethylmercury despite wearing latex gloves. Lately, it was found that this compound permeates the latex almost immediately. This accident could have been avoided if dimethylmercury was no more used as standard in  $^{199}\text{Hg}$ -NMR. A safe alternative procedure allows to determine the chemical shift by means of an indirect standard, usually in proton NMR, and of the ratio of frequencies between both standards. This accident should encourage the scientific community, dealing with mercuric compounds, to assess their current laboratory procedures.*

**Mots clés :** Sécurité, mercure,  $^{199}\text{Hg}$ -RMN.

**Key-words :** Safety, mercury,  $^{199}\text{Hg}$ -NMR.

Cette communication est une mise en garde, destinée à tout utilisateur de composés organiques du mercure, sur les dangers extrêmement graves pouvant être occasionnés par de faibles quantités renversées au laboratoire. Elle constitue une synthèse de différentes notes très récentes relatives à une intoxication fatale au diméthylmercure [1] et présente quelques considérations sur les dangers liés aux substances contenant ce métal.

La toxicité des composés du mercure est connue par l'ensemble des chimistes, et la plupart d'entre eux savent que le mercure ionique (tel  $\text{Hg}^{2+}$ ) est beaucoup plus dangereux que le mercure métallique ( $\text{Hg}^0$ ). Ainsi, l'expérimentateur se méfie particulièrement des sels mercuriels. Cependant, on oublie trop facilement les dérivés d'une toxicité redoutable que sont les organomercuriels, solubles dans les solvants organiques, facilitant du même coup leurs passages cutanés et favorisant leur évaporation dans l'air. De plus, **la toxicité intrinsèque du mercure est accompagnée par celle due au caractère lipophile des substituants organiques.** Le diméthylmercure présente l'ensemble de ces caractéristiques, aggravé par son état liquide et une tension de vapeur élevée à température ambiante. Il est notamment employé comme référence en résonance magnétique nucléaire du mercure ( $\text{Hg}$ -RMN).

## Une intoxication fatale

Une chimiste, professeur dans un collège américain, est récemment décédée suite à une intoxication au diméthylmercure. Elle était considérée comme experte internationale dans le domaine de la génotoxicité du chrome et s'intéressait à la compréhension des interactions entre métaux lourds et

les processus biologiques. En 1995, elle a entrepris une année sabbatique pour étudier les composés du mercure. Son intérêt pour la toxicologie fut la cause directe de son décès.

Au cours de cette étude, elle a analysé des composés mercuriels par  $^{199}\text{Hg}$ -RMN et a employé le diméthylmercure comme référence. Il a été montré, ultérieurement, que l'intoxication est survenue au cours de l'unique journée de manipulation de la référence, plus précisément, durant la préparation des échantillons. Travaillant sous sorbonne, elle a laissé tomber une ou **quelques gouttes de diméthylmercure sur ses gants en latex.** Cette substance a traversé très rapidement le matériau puis a atteint le flux sanguin à travers la peau.

Environ trois mois plus tard, sont apparus des **nausées** et des **vomissements**. Par la suite, Karen Wetterhahn a souffert d'un **début d'ataxie** (incoordination des mouvements), de **difficultés pour parler et de troubles de la vue**. Des analyses biologiques ont mesuré à ce moment une **concentration mercurielle de 4 000  $\mu\text{g}/\text{L}$  dans le sang**. On considère généralement qu'un sang normal contient une concentration inférieure à 10  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Le traitement, par un agent chélatant, a accéléré l'élimination urinaire du mercure, mais sans amélioration des signes cliniques. Les symptômes ont progressé rapidement durant environ trois semaines conduisant au coma, puis au décès en juin 1997 [1a, 1c].

La détermination de la concentration en mercure dans les cheveux de la victime a révélé une exposition ayant eu lieu vers la mi-août 1996, corroborée par ses notes de recherches et par ses collègues. Il a été montré que la victime n'a été

\* Sécurité et environnement, Section de chimie, Université de Lausanne - BCH, CH-1015 Lausanne.  
Tél. : +41 21 692 38 20. Fax : +41 21 692 38 55.  
E-mail : Jean-Luc.Marendaz@icma.unil.ch

exposée qu'une seule fois de manière aiguë au diméthylmercure. Selon les informations fournies par la victime, une ou plusieurs gouttes de produit sont tombées sur ses gants en latex (de 0,1 à 0,5 mL). Le diméthylmercure possédant une densité élevée (3 g/mL), 0,1 mL contient déjà plus de 250 mg de mercure. Les tests de perméabilité, effectués sur des gants en latex, ont conforté l'hypothèse d'une pénétration cutanée. Cette substance traverse le latex en moins de 15 secondes, peut-être même instantanément.

Un laboratoire, chargé du dosage du mercure contenu dans des échantillons biologiques de la patiente, a également été témoin du caractère extrêmement dangereux du diméthylmercure [1b]. Pour calibrer le spectromètre de masse, l'opérateur a transféré, sous sorbonne, du diméthylmercure à l'aide d'une pipette munie d'une poire. Il a jeté ensuite la poire d'aspiration dans la poubelle la plus proche. Peu après, l'instrument a détecté une quantité mesurable de mercure dans l'air ambiant. En laboratoire, l'évaporation d'une seule goutte de diméthylmercure entraîne un dépassement considérable des valeurs admises [2], VME (valeur limite moyenne d'exposition) = 0,01 mg/m<sup>3</sup>.

Confirmant d'autres observations, ce cas illustre un **temps de latence de plusieurs mois** entre l'intoxication et les premiers signes cliniques [3], puis une dégradation rapide de l'état de santé. Généralement, les victimes n'ont jamais été conscientes d'avoir été exposées. Quand les premiers signes cliniques apparaissent, leur cerveau a déjà subi des dommages irréversibles.

### Recommandations

Les personnes qui travaillent avec des composés organomercuriques doivent prendre toutes les précautions appliquées aux substances très toxiques [4]. Des gants, à haute résistance et imperméables (comme le Viton ou le caoutchouc Butyl), devraient être portés sous une paire de longs gants en néoprène, en nitrile ou ayant une protection similaire [1a]. **Les gants en PVC ou en latex sont totalement inadaptés**, voire dangereux, car ils donnent un faux sentiment de protection. Ils sont appelés à disparaître des laboratoires chimiques au profit de la nouvelle génération de gants en nitrile qui présentent une sensibilité et permettent une dextérité similaire aux précédents avec une protection accrue. Les laboratoires qui travaillent régulièrement avec des composés organomercuriques doivent soumettre leur personnel à un **suivi médical régulier** afin de déceler le plus tôt possible une éventuelle intoxication.

Les spécialistes de la RMN du mercure ne doivent plus utiliser le diméthylmercure comme référence interne mais le remplacer par des composés moins dangereux, comme suggéré par R. Harris [1d]. Chimiquement, ce choix peut sembler logique, même si la plupart des déplacements chimiques sont négatifs par rapport à la référence [5]. Par contre, d'un point de vue toxicologique, il est déraisonnable d'exposer l'expérimentateur à de tels risques. Une solution sûre, efficace et bon marché existe déjà faisant appel au tétraméthylsilane (TMS, référence en RMN du proton) dont on utilise le déplacement chimique de 0 ppm à 100 MHz comme référence indirecte, afin de déterminer précisément la fréquence

de résonance d'un autre noyau en connaissant au préalable leur rapport de fréquences. Le détail de cette méthode et de nombreux rapports de fréquences entre le TMS et divers noyaux, dont le mercure, sont donnés dans [6], cette valeur vaut 17,910841 MHz pour le diméthylmercure. Cette approche présente, non seulement l'avantage de supprimer entièrement le diméthylmercure en <sup>199</sup>Hg-RMN, mais elle permet également de limiter les composés du mercure uniquement à ceux destinés à l'analyse. Le laboratoire diminue ainsi ses stocks, ses déchets, ses risques et ses coûts.

En conclusion, ce tragique accident devrait inciter tout laboratoire, utilisant des composés organiques volatils du mercure, à sensibiliser son personnel en l'informant des usages et de la prévention à mettre en place en milieu de travail, lors de l'utilisation de composés extrêmement toxiques.

### Les intoxications et la prévention

En Suisse, les intoxications aiguës ou à long terme avec du mercure ont sensiblement diminué d'environ 10 cas/an dans les années 1950, pour maintenant se stabiliser entre 0 et 2 cas depuis les années 1980 [7]. Ces résultats ont été obtenus grâce à d'importants efforts de prévention, d'amélioration des systèmes de ventilation et par une diminution de l'utilisation des composés du mercure. De nombreux progrès technologiques ont permis le remplacement du mercure dans la fabrication de piles, l'électrolyse, les tubes fluorescents, les usages dentaires, etc. Une étude japonaise a montré qu'en moyenne, en fin de vie, une personne a accumulé dans son organisme 1 à 1,5 mg de mercure, principalement dans ses reins et son foie [8] ; la concentration augmentant avec l'âge. L'exposition du public au mercure, estimée à 0,02 mg/jour [9], est essentiellement d'origine alimentaire, notamment les produits marins (poissons gras), mais aussi par la fumée et les amalgames dentaires.

### Références

- [1] a) Blayney M.B., Winn J.S., Nierenberg D.W., *Chem. & Eng. News*, **1997**, May 12, p. 7 ; b) Toribara T.Y., Clarkson T.W., Nierenberg D.W., *Chem. & Eng. News*, **1997**, June 16, p. 6 ; c) Long J., *Chem. & Eng. News*, **1997**, June 16, p. 11 ; d) Live D., Harris R.K., *Chem. & Eng. News*, **1997**, July 14, p. 7.
- [2] *Valeurs limites d'exposition aux postes de travail 1997*, SUVA, Lucerne, **1997**.
- [3] Hamada R., Osame M., dans *Toxicology of metals*, édité par W. Chang, Lewis Publishers, London, **1996**, p. 337-351.
- [4] a) Picot A., Grenouillet P., *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*, 2<sup>e</sup> éd., Tech Doc-Lavoisier, Paris, **1992** (424 p.) ; b) *Prudent practices in the laboratory*, National Research Council, États-Unis, **1995**.
- [5] Granger P., dans *Transition metal nuclear magnetic resonance*, Studies in inorganic chemistry 13, édité par P.S. Pregosin, Elsevier, Amsterdam, **1991**, p. 307.
- [6] Goodfellow R.J., dans *Multinuclear NMR*, édité par J. Mason, Plenum Press, London, **1997**, p. 533, 569-589.
- [7] *Les risques d'intoxication par le mercure*, Cahiers Suisses de la Sécurité du Travail n°145, CNA, Lucerne, **1987**.
- [8] Matsuo N., Suzuki T., Akagi H., *Arch. environ. health*, **1989**, *44*, p. 298.
- [9] Beliles R.P., dans *Patty's industrial hygiene and toxicology*, 4<sup>e</sup> éd., édité par G.D. Clayton et F.E. Clayton, vol. II, part. C, Wiley, Chichester, **1994**, p. 1880, 2124-2146.

# Kyoto : un affrontement entre économie et écologie\*

**Pierre Chemillier\*\*** président de la mission interministérielle de l'effet de serre

**L**a Conférence de Kyoto (Japon) sur le réchauffement de la Terre s'est réunie du 1<sup>er</sup> au 11 décembre 1997.

Un consensus a été dégagé sur une réduction des émissions de gaz à effet de serre.

## Quels étaient l'origine et l'objet de cette rencontre ?

En 1992, au sommet de la terre à Rio, près de 160 États avaient signé une convention-cadre visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre dont l'accumulation dans l'atmosphère provoque un réchauffement de la planète avec, pour conséquence, des perturbations dans le climat, entraînant elles-mêmes sécheresses, inondations, disparition de certaines terres due à la montée du niveau de la mer, dépérissement de forêts, etc.

À Rio, les pays développés avaient pris l'engagement de ramener, en l'an 2000, leurs émissions de gaz à effet de serre au niveau de 1990. Rappelons que ces gaz sont nombreux : gaz carbonique, méthane, protoxyde d'azote, auxquels s'ajoutent trois gaz dont certains se substituent aux chlorofluocarbures interdits pour leur effet sur la couche d'ozone, ces trois gaz étant utilisés dans la climatisation.

## Premier accusé : le gaz carbonique

Le gaz carbonique est le gaz qui a le plus contribué à l'accroissement de l'effet de serre depuis le début de l'ère industrielle. Il provient, pour l'essentiel, de la combustion des combustibles fossiles (charbon, pétrole, gaz) pour satisfaire les besoins énergétiques liés au développement de nos sociétés industrielles.

En 1995, à Berlin, les signataires de la convention de Rio ont estimé que le simple retour au niveau de 1990 était insuffisant pour éviter de trop fortes concentrations dans l'atmosphère et qu'il fallait que les pays développés aillent au-delà, en se fixant des objectifs plus ambitieux et un calendrier de réduction de leurs émissions pour l'après-2000, ainsi que des politiques et mesures à mettre en œuvre. En revanche, aucun engagement n'était prévu pour les pays en développement. L'objet de la rencontre de Kyoto était de définir ces engagements nouveaux des pays développés sous la forme d'un protocole à la convention.

D'environnement, le sujet est très vite apparu économique, suscitant la vigilance ou l'hostilité des milieux de l'industrie et de la production d'énergie (charbon, pétrole, gaz, électricité). Les risques que des mesures de réduction des émissions de gaz carbonique pouvaient faire courir à l'économie en pénalisant certaines industries ont peu à peu pris une place centrale dans les discours. Le risque de délocalisation et de chômage a été mis en avant par certains lobbies, particulièrement actifs aux États-Unis. Mais, dans le même temps, les scientifiques ont confirmé la réalité des risques que l'accroissement de l'effet de serre faisait courir à la planète et ils ont rappelé avec force la nécessité d'agir.

## Trois acteurs majeurs

Tokyo a donc été l'occasion d'une confrontation très dure entre les défenseurs du développement économique et de la croissance, d'une part, et ceux de l'environnement à long terme, d'autre part. Il y a eu là un cas exemplaire de débat sur le développement durable.

Trois partenaires ont joué un rôle majeur dans la négociation.

### • L'Union européenne

Elle a fait preuve d'une grande cohésion et s'est révélée active dans la défense de ses idées, favorables à un effort significatif de réduction des émissions et à la mise en place de mécanismes sérieux et fiables de contrôle, ainsi qu'à l'application de politiques et mesures communes ou coordonnées entre pays. Rappelons qu'elle avait proposé pour tous les pays développés une réduction de 15 % en 2010 pour les trois principaux gaz et de 7,5 % en 2005.

### • Les États-Unis

Ils avaient pour objectif d'écarter toute politique ou mesure commune, de limiter leur effort à une stabilisation des émissions par rapport à 1990 pour les six gaz, d'obtenir la création d'un marché international de droits d'émission qui leur permettrait d'acheter à d'autres pays des quotas d'émission, enfin d'imposer un engagement significatif aux pays en développement.

\* Publié avec l'autorisation de la revue *Le Moniteur*, 19 décembre 1997.

\*\* Ministère de l'Environnement, mission interministérielle de l'effet de serre.  
Tél. : 01.40.81.68.82. Fax : 01.40.81.23.93.

### • Les pays en développement

Sous l'influence de la Chine et de l'Inde qui ont montré beaucoup de fermeté et d'habileté, ils ont veillé à ce qu'aucun engagement nouveau ne leur soit imposé.

En définitive, un protocole a été élaboré au terme d'âpres discussions. Il fixe un taux moyen de réduction de 5,20 % pour l'ensemble des pays développés sur la période 2008-2012 pour les six gaz, par rapport à 1990 pour les trois principaux, et à 1995 pour les trois autres. Il répartit cet effort entre pays, par exemple : - 8 % pour les pays de l'Union européenne, - 7 % pour les États-Unis, - 6 % pour le Japon et le Canada, 0 % pour la Fédération de Russie, + 8 % pour l'Australie (dont l'économie repose très largement sur le charbon).

Il stipule que les pays ont la possibilité de se regrouper pour atteindre conjointement leurs objectifs. Le protocole indique, en outre, une liste de politiques et mesures à mettre en œuvre mais n'en impose pas et suggère une coordination très souple entre pays sur ce plan. Il admet le principe d'un marché de permis mais renvoie à la première réunion des parties signataires, qui se tiendra à la fin de 1998 à Buenos Aires, le soin d'en définir les modalités.

Sur bien des points, le texte du protocole renvoie à des décisions qui seront prises, soit à la prochaine réunion des parties à la fin de 1998, soit ultérieurement. Sa mise en application sera donc progressive.

## Les conséquences en France pour le BTP

Sur le plan français, Dominique Voynet, ministre de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement, avait fait approuver par le conseil des ministres, avant la réunion de Kyoto, quelques mesures de relance du plan national de lutte contre les changements climatiques. Ces mesures vont maintenant devoir être mises en œuvre avec vigueur si l'on veut que la France respecte ses objectifs. Une large information va devoir être faite afin de mobiliser tous les acteurs. Le secteur du BTP et des transports est très concerné par tout cela. En France, en 1995, la consommation de combustible dans le résidentiel et le tertiaire, d'une part, et les transports, d'autre part, représentait respectivement 26,8 % et 35,5 % des émissions de carbone fossile liées à l'énergie. Les deux secteurs réunis représentant ainsi un peu plus de 60 % des émissions de carbone. Au-delà des négociations de Kyoto, il faut être conscient que l'effort à faire pour ramener les émissions de gaz à effet de serre à un niveau acceptable ne peut se fonder sur les seules techniques existant aujourd'hui. Un travail considérable de recherche est à faire pour trouver de nouvelles techniques et les secteurs du bâtiment et des transports y auront une part très importante.

# Le changement climatique d'origine humaine

**Michel Petit\*** directeur général adjoint pour la recherche

## Des faits indiscutés

### L'équilibre radiatif

Tout objet isolé dans l'espace (planète ou satellite artificiel) prend une température telle que l'énergie du rayonnement électromagnétique (lumineux ou infra-lumineux) qu'il émet soit égale à l'énergie du rayonnement de même nature qu'il reçoit. Cette température dépend donc, pour les planètes, des gaz de leur atmosphère absorbant le rayonnement émis, c'est-à-dire, en fait, l'infrarouge. En l'absence de tels gaz, la température de la Terre serait inférieure à ce qu'elle est d'un trentaine de degrés. Si leur concentration augmente, la Terre doit nécessairement connaître un réchauffement global.

### La composition chimique de l'atmosphère terrestre

On observe une augmentation continue de la teneur de l'atmosphère en gaz carbonique et en méthane. D'une année à l'autre, cet accroissement fluctue, mais reste positif, sa valeur moyenne annuelle étant respectivement, pour ces deux gaz, de l'ordre de 0,5 et 1 % par an. Ces variations récentes s'inscrivent dans le cadre d'une augmentation qui s'accélère depuis le début de l'ère industrielle. On observe également une augmentation de la concentration atmosphérique d'autres gaz à effet de serre.

### Les observations de l'évolution du climat

La température de surface a crû, depuis un siècle, de 0,3 à 0,6 °C. Les dernières années ont été parmi les plus chaudes depuis 1860, en dépit du refroidissement provoqué par l'éruption du volcan Pinatubo. Le niveau de la mer a crû de 10 à 25 cm au cours des 100 dernières années. Compte tenu de la variabilité naturelle, ces données ne constituent pas, en elles-mêmes, une preuve du réchauffement climatique par effet de serre additionnel. Par contre, les variations géographique, temporelle et en altitude présentent une similitude avec les résultats des modèles numériques récents, prenant en compte l'effet des aérosols et, d'après certains travaux publiés récemment, cette similitude aurait une signification statistique quant à la capacité des modèles à reproduire la réalité.

\* École polytechnique, route de Saclay, 91120 Palaiseau.  
Tél. : 01.69.33.40.77. Fax : 01.69.33.38.18.  
E-mail : michelpeitit@polytechnique.fr

Les études des paléoclimats ont montré une corrélation entre les variations de température et de concentration de gaz carbonique, lors des grands cycles climatiques, sans que leurs données permettent de distinguer entre cause et effet. On sait que ces cycles de glaciation et de réchauffement sont liés à la variation des paramètres de l'orbite de la Terre autour du Soleil. L'augmentation de la concentration en gaz carbonique avec celle de la température signifie l'existence d'un mécanisme de réaction positive qui amplifie le réchauffement et rend illusoire l'existence d'un phénomène encore inconnu et susceptible de diminuer l'amplitude du réchauffement par effet de serre.

## La modélisation

### Nécessité et limites de la modélisation

Si l'existence qualitative du réchauffement climatique ne fait aucun doute, l'évolution future du phénomène ne peut être estimée de façon quantitative qu'en passant par la modélisation numérique des phénomènes physiques. La capacité des modèles à reproduire la réalité est limitée par les performances encore insuffisantes des meilleurs calculateurs actuellement disponibles et notre connaissance encore imparfaite de certains phénomènes. Le résultat des modèles ne peut donc être considéré comme une prédiction fiable ; par contre, il existe un large consensus pour estimer que ces modèles permettent de cerner l'évolution de la température moyenne et du niveau moyen de la mer dans une gamme allant de 1 à 3, pour une concentration donnée de gaz à effet de serre. La validité des résultats à échelle locale est nettement plus incertaine, ce qui conduit logiquement à aborder l'analyse des conséquences du réchauffement climatique en termes de risques et non de prévisions.

### Le comportement de la concentration atmosphérique en gaz carbonique

L'accroissement observé de la concentration dans l'atmosphère du plus important des gaz à effet de serre, le gaz carbonique, est cohérent avec la modélisation des échanges entre l'atmosphère et l'océan. Les modèles impliquent de plus l'existence d'une constante de temps de plusieurs décennies dans ce processus : si, à partir d'aujourd'hui, on maintenait constant le niveau des émissions annuelles, il faudrait plusieurs dizaines d'années avant que la concentration atmosphérique ne cesse de croître.

## L'évolution du climat

L'influence de la vapeur d'eau complique les phénomènes climatiques, mais a pour effet global d'amplifier le réchauffement : la teneur en vapeur d'eau, elle-même gaz à effet de serre, augmente à cause de l'évaporation accrue par un réchauffement et le mécanisme envisagé par certains auteurs, selon lequel il y aurait assèchement de l'atmosphère par intensification de la convection, n'est pas confirmé par les observations aux échelles saisonnière et interannuelle ; d'autre part, pour ce qui est de l'eau condensée sous forme de nuages, si les nuages bas diminuent l'effet de serre par augmentation de l'albédo (réflexion du rayonnement solaire incident), les nuages hauts le renforcent. C'est la complexité de ces phénomènes qui explique pour l'essentiel les variations des résultats entre les modèles et l'incertitude correspondante sur l'ampleur du réchauffement pour une évolution donnée de la concentration en gaz carbonique.

L'échelle de temps avec lequel le climat réagit est de l'ordre de quelques décennies : après que la concentration de

gaz à effet de serre ait été stabilisée, il faudra attendre plusieurs dizaines d'années avant que la température ne cesse de croître. Cette constante de temps s'additionne à celle nécessaire à la stabilisation de la concentration pour déterminer le rythme auquel le climat répond aux variations des émissions.

Compte tenu d'hypothèses raisonnables sur l'évolution des émissions au cours du siècle à venir, les modèles calculent, pour l'an 2100, une augmentation de température moyenne de 1 à 3,5 °C.

## L'élévation du niveau de la mer

Compte tenu de la fonte progressive des glaces, le niveau de la mer continuera à croître pendant des siècles, après la stabilisation de la température moyenne. Les modèles calculent pour l'an 2100 une élévation de 20 à 90 cm, due pour une large part à la dilatation thermique de l'eau de mer. En 2500, l'élévation pourrait atteindre 3 à 4 mètres.

# Un exemple de synthèse multiétape en version semi-micro

aux Olympiades internationales de chimie

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

**Summary :** *An example of microscale multistep synthesis at the International Chemistry Olympiads*

*In this article, we propose an example of microscale multistep synthesis of a biologically active compound. This experiment was included in the practical examination of the last International Chemistry Olympiads [1] ; but the bad results of many students led us to comment on the difficulty that could arise, due to the microscale techniques.*

**Mots clés :** *Microchimie, synthèse multiétape, composé biologiquement actif, Olympiades internationales de chimie.*

**Key-words :** *Microscale chemistry, multistep synthesis, biologically active compound, International Chemistry Olympiads.*

Nous allons synthétiser un composé de la famille des benzoxazines, composés possédant de multiples activités biologiques (fongistatique, bactériostatique, tuberculostatique) [2] en trois étapes résumées sur le schéma 1 [3]. Les avantages de cette synthèse sont sa facilité et sa rapidité de mise en œuvre ; la totalité des expériences peut être réalisée en moins de trois heures, et les caractérisations sont multiples et aisées.

La manipulation permet ainsi d'introduire la philosophie de la stratégie de synthèse auprès des étudiants.

Cette manipulation a été modifiée par rapport à la version proposée aux Olympiades internationales de chimie, afin de la rendre plus facilement réalisable (multiplication par deux des quantités, utilisation d'un fritté de petit diamètre et de faible porosité plutôt qu'un büchner).

## Présentation de la manipulation

La synthèse de la 1,3-dihydrobenzoxazine se déroule en trois étapes. La stratégie concernant la cyclisation repose sur une réaction de Mannich intramoléculaire. L'amine nécessaire est formée par la réduction de l'imine correspondante, formée à partir du 1-amino-4-méthylbenzène et de l'hydroxybenzaldéhyde (schéma 2).

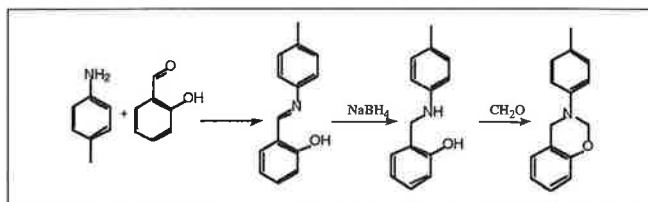


Schéma 1 - Synthèse d'un composé de la famille des benzoxazines.

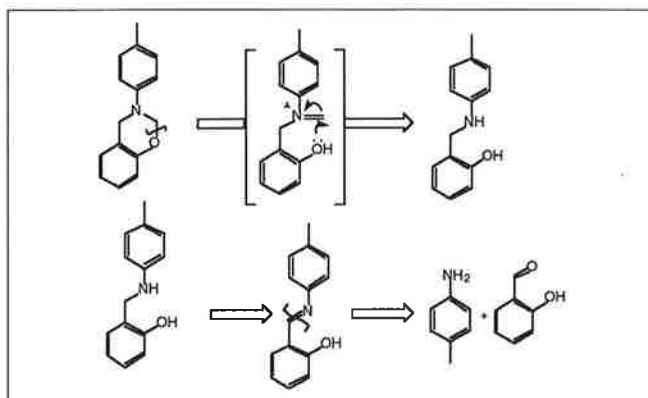


Schéma 2 - Analyse rétrosynthétique de la synthèse de la benzoxazine.

Le mécanisme de la réaction de Mannich est le suivant : dans un premier temps, le méthanal et la fonction amine réagissent ensemble pour former le sel d'iminium correspondant (formation de la base de Mannich). Puis, l'atome d'oxygène du phénol attaque le carbone de la base de

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



Mannich pour engendrer le système cyclique après élimination d'une molécule d'eau (schéma 3).

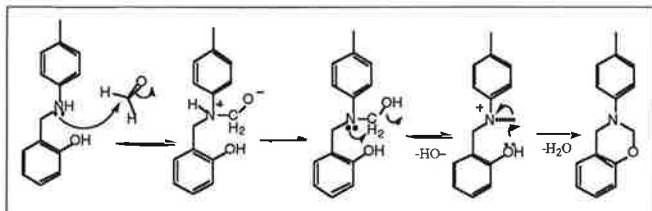


Schéma 3 - Réaction de Mannich et formation de la benzoxazine.

## Expérience

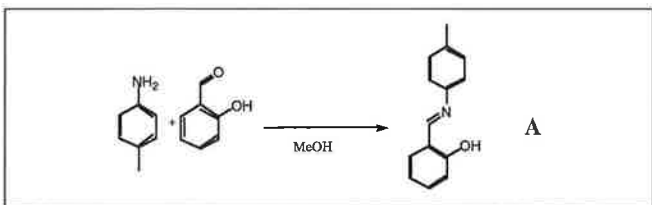
### Matériel

- Ballon rodé de 10 mL
- Pipettes graduées de 1 mL et 5 mL
- Barreau aimanté
- Agitateur magnétique
- Fiole de 5 mL
- Réfrigérant à eau
- Fritté de diamètre 1 cm
- Fiole de filtration de 50 mL
- Erlenmeyer de 50 mL
- Cristalliseur de 50 mL
- Évaporateur rotatif

### Produits

- Para-toluidine (1-amino-4-méthylbenzène)
- Méthanol anhydre
- Hydroxybenzaldéhyde (aldéhyde salicylique)
- Borohydrure de sodium
- Formaldéhyde
- Hydroxyde de potassium
- Éthanol

### Première étape : formation de l'imine



Dans un ballon rodé de 10 mL, muni d'un barreau aimanté, introduire 440 mg (4,2 mmoles) de paratoluidine, et 5 mL de méthanol anhydre à l'aide d'une pipette graduée de 5 mL. Additionner goutte à goutte 500 mg (0,45 mL, 4,2 mmoles) d'aldéhyde salicylique à l'aide d'une pipette de 1 mL. Agiter le mélange à température ambiante pendant 10 minutes. Au bout de quelques minutes, il apparaît un solide de couleur jaune. Les cristaux sont récupérés par filtration de la solution sur un fritté de faible porosité (1 cm de diamètre environ), puis lavés avec quelques gouttes de méthanol anhydre froid. On obtient environ 750 mg de solide (rdt : 90 %) ; c'est le produit intermédiaire A.

Note : afin de récupérer la totalité du solide, il peut être nécessaire d'effectuer une seconde filtration.

### Analyse

Température de fusion : 96 °C (littérature : 95-96°C).

Spectroscopie UV-visible : le spectre UV-visible du composé A, enregistré entre 200 et 400 nm dans l'éthanol, est représenté figure 1.

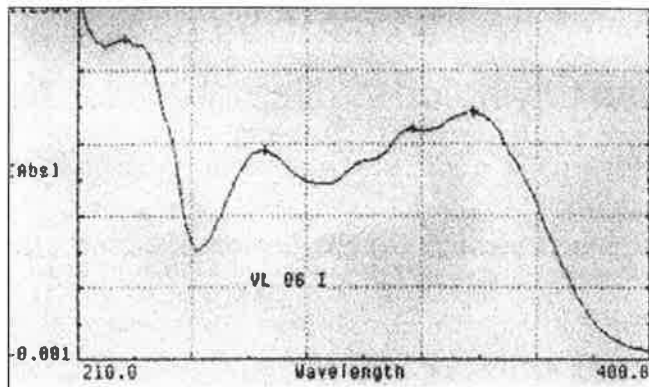
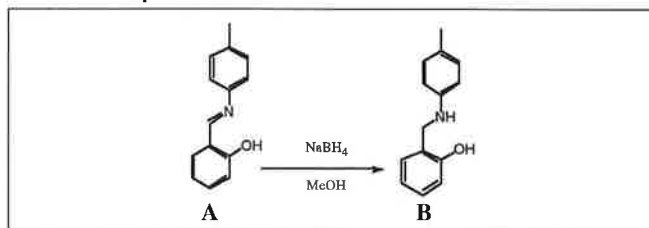


Figure 1 - Spectre UV-visible du composé A.

### Seconde étape : réduction de l'imine



600 mg (2,8 mmoles) du composé A dans 3 mL de méthanol anhydre sont agités dans une fiole conique de 5 mL, munie d'un barreau aimanté, et placée dans un cristalliseur contenant un mélange eau-glace. On additionne alors 60 mg (1,6 mmole) de borohydrure de sodium à l'aide d'une petite spatule. Après 5 minutes d'agitation, la couleur jaune disparaît et un précipité blanc se forme. Le solide B est récupéré sur büchner et lavé avec du méthanol anhydre glacé. On en obtient environ 400 mg (rdt : 67 %).

Note : afin de récupérer la totalité du solide, il peut être nécessaire d'effectuer une seconde filtration.

### Analyse

Température de fusion : 125 °C (littérature : 125-126 °C).

Spectroscopie UV-visible : le spectre UV-visible du composé B, enregistré entre 200 et 400 nm dans l'éthanol, est représenté figure 2.

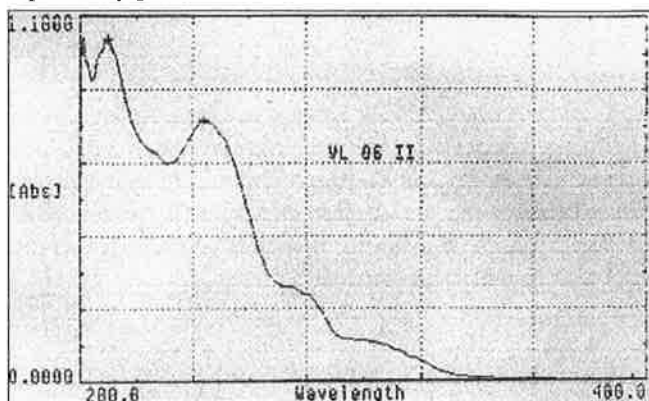
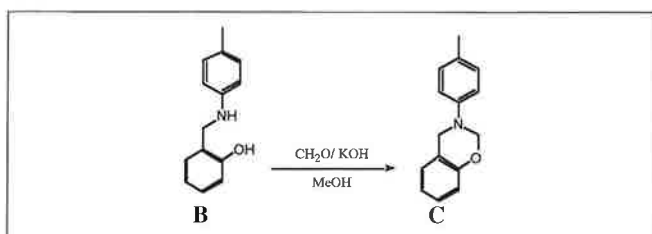


Figure 2 - Spectre UV-visible du composé B.

### Troisième étape : réaction de Mannich



Dans un erlenmeyer de 50 mL contenant 10 mL de méthanol, ajouter 50 mg de potasse et agiter.

Laver à l'eau puis à l'acétone une des fioles coniques de 5 mL utilisées précédemment. Bien la sécher avant de la munir d'un barreau aimanté. Y introduire 84 mg (2,8 mmoles) de formaldéhyde et 2 mL de la solution de potasse dans le méthanol à l'aide d'une pipette graduée. Agiter quelques instants à température ambiante. Ajouter 350 mg (1,4 mmole) de **B**. Surmonter la fiole d'un réfrigérant à eau et porter le mélange au reflux pendant 15 minutes environ (il faut que tout le solide ait disparu et que la solution devienne limpide). Évaporer alors le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif ; un solide apparaît. Il s'agit de la 3-(para-méthylphényl)-1,3-dihydrobenzoxazine **C** (en général de couleur jaune avant recristallisation). On en obtient environ 220 mg (rdt : 69 %), qui peuvent être recristallisés dans de l'éthanol.

### Analyse

Température de fusion : 87 °C (littérature : 85-86 °C).

### Leçon d'une expérience de microchimie à « grande échelle »

La microchimie se développe rapidement dans le monde entier, mais c'est en Amérique du Nord que l'on trouve le plus d'adeptes de ces nouvelles techniques expérimentales. Rien d'étonnant alors à ce que l'année dernière, au mois de juillet, une expérience de microchimie (synthèse de la benzoxazine) ait été proposée aux participants des Olympiades internationales de chimie, puisqu'elles avaient lieu au Canada, et plus précisément à Montréal.

L'initiative était osée : d'une part, parce qu'il avait fallu aux organisateurs canadiens équiper près de deux cents postes de travail en micromatériel, mais surtout parce que les jeunes étudiants, déjà peu expérimentés, n'étaient pour la plupart absolument pas familiers avec ce genre de manipulations.

Par suite, la conséquence immédiate fut une réelle débâcle pour beaucoup de délégations. Malgré une courte séance initiatique qui avait eu lieu la veille de l'épreuve, nombre de candidats, déroutés par un matériel qu'ils ne connaissaient pas, furent plongés dans le désarroi. Certains recommencèrent deux fois l'expérience, accumulant à la fois perte de temps et points de pénalités. Il s'en suivit de larges bouleversements dans les résultats des cinquante délégations présentes, par rapport à leurs résultats habituels : les résul-

tats de la Chine (généralement la délégation la plus forte) furent médiocres, alors que les Allemands remportèrent trois médailles d'or et une médaille d'argent (sur respectivement 20 et 40 médailles de ces deux types, soit 10 et 20 % du nombre total de candidats). Les résultats théoriques furent heureusement nettement meilleurs, ce qui nous permit d'obtenir un certificat de mérite (Aude Bouly, lycée Clémenceau à Nancy), deux médailles de bronze (Régis Caspar, lycée Argouges à Grenoble ; Timothée Toury, lycée Louis Le Grand à Paris), et une médaille d'argent, notamment grâce à l'excellente note théorique (107/120) de Matthieu Bernard (lycée du Parc à Lyon).

Bien que nous ayons familiarisé nos élèves avec la microchimie lors d'un TP de préparation deux semaines avant le départ pour Montréal, la France ne s'illustra pas particulièrement lors de la réalisation de cette expérience. En effet, bien que trois de nos candidats aient pu réaliser sans encombre la synthèse en entier, **ils n'obtinrent pas un milligramme du produit final**, ce qui leur valut des notes égales à leur rendement... Plus que la nouveauté du concept, ce fut un certain manque d'expérience qui conduisit les Français à l'échec dans cette manipulation ; en effet, pour l'étape de filtration, de vrais bûchners, de taille moyenne, furent fournis aux candidats. Les nôtres étalèrent alors consciencieusement sur leur papier filtre le peu de produit qu'ils avaient obtenu, qui disparut totalement dans les fibres de cellulose...

Pourtant, un bon nombre d'étudiants, dont les Allemands, réussirent parfaitement cette expérience. Or, nous savons que la délégation germanique était très entraînée à la pratique en laboratoire, bien que peu familiarisée avec les techniques de microchimie.

### En conclusion

De l'ensemble de ces faits, nous souhaiterions tirer deux conclusions :

- En premier lieu, bien qu'une grande partie du matériel utilisé en chimie expérimentale traditionnelle soit adapté à la pratique de la microchimie, certains instruments demeurent tout de même indispensables, et **il est illusoire de vouloir réaliser une expérience complexe sans ce matériel spécifique. C'est le cas des bûchners ou des frités qui doivent avoir un diamètre adapté aux quantités de produit récupéré, des éléments des « kits » de microchimie pour la synthèse organique élaborée (distillations, reflux, travail sous atmosphère inerte...), et évidemment, de la balance de précision (au 1/1000 ou 1/10000 de gramme).**

- En second lieu, la mésaventure des Français et le succès des Allemands dans l'expérience de microchimie aux Olympiades internationales vient appuyer une remarque déjà faite par les professeurs de l'École Normale Supérieure de Lyon lors d'un « séminaire - travaux pratiques » que nous y avons présenté début janvier. En effet, nous avons toujours insisté sur la facilité d'accès de la microchimie, notamment dans l'article paru en février dans *L'Actualité Chimique* : gestuelle simplifiée, montages plus résistants, temps d'ins-

tallation du matériel, d'introduction des réactifs, de nettoyage, puis de rangement de la verrerie extrêmement réduits sont autant d'éléments qui font de la microchimie un moyen de réaliser rapidement et simplement des synthèses élaborées (on peut s'attendre toutefois à des diminutions de rendement par rapport à l'échelle classique).

Mais, si ce constat est incontestable et avéré pour le chimiste expérimenté, il semblerait que les choses soient légèrement différentes pour le jeune élève encore peu aguerri aux techniques traditionnelles du laboratoire. En effet, de prime abord, l'exigence de minutie imposée par le maniement de très faibles quantités de produits chimiques s'ajoute à la stupeur provoquée par la nouveauté du matériel employé. Ces deux écueils sont vite surmontés par le chimiste, habitué à s'adapter à des situations délicates ; mais, pour le jeune étudiant, ils semblent constituer un obstacle supplémentaire à la bonne marche de l'expérience, du moins lors des premiers contacts avec ce genre de techniques.

Notons tout de même que les élèves s'habituent en général assez vite au changement provoqué par cette conversion,

surtout si on n'y ajoute pas le stress d'un concours ou d'une compétition. Ils y trouvent même rapidement beaucoup d'intérêts et, notamment, un certain aspect ludique. En effet, lors de l'utilisation de la microchimie par des élèves de classes préparatoires dans le cadre de l'élaboration de leur sujet de TIPE, nous avons pu remarquer que, après un premier contact difficile, leur vitesse d'adaptation était fulgurante. Et notre plus belle récompense fut cette remarque d'une étudiante qui, ayant récolté trois gouttes de liquide après sa synthèse, s'exclama : « Ah, c'est bien... Il en reste encore plein ! ».

### Références

- [1] Extrait de l'épreuve pratique des 29<sup>e</sup> Olympiades internationales de chimie à Montréal.
- [2] Novelli A., Adams P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1937**, 59, p. 2259 ; Urbanski T., Slopek S., *Nature*, Lond., **1951**, 168, p. 262.
- [3] Iskander M.N., Andrews P.R., Synthesis of 3,4-dihydro-3-(p-methylphenyl)-1,3,2H benzoxazine, *J. Chem. Ed.*, oct. **1985**, vol. 62, 10, p. 913.

## XV<sup>e</sup> JIREC : Sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement de la chimie

Dans le cadre de l'atelier E : *Compilation et analyse de l'information disponible en matière de sécurité et protection de l'environnement dans les salles de travaux pratiques*, si vous disposez de documents intéressants sur ce thème (ouvrages, films vidéo, CD Rom, procédures expérimentales, etc.), les animateurs de l'atelier seraient heureux de les connaître, de pouvoir les consulter et, éventuellement, de les présenter au cours de ces journées.

Il serait intéressant de disposer d'un maximum d'informations pour une diffusion à un plus grand nombre de collègues. Nous vous remercions par avance de votre contribution.

Vos informations ou documents peuvent être adressés à N. Cheymol, SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

E-mail : sfc@sfc.fr

## Courrier des lecteurs

### MICROCHIMIE

• Vous avez été nombreux à nous contacter, par E-mail, pour savoir où se procurer le matériel de microchimie (*L'Act. Chim.*, février 1998, n° 2, p. 10-23).

Actuellement, il existe deux possibilités :

– Contacter directement la société Ace Glass (catalog 9306). Tél. : +1 (800) 223 4524. Fax : +1 (800) 543 6752.

– Le même matériel est également disponible au catalogue Aldrich. Tél. : 04.74.82.28.88. Fax : 04.74.95.68.08.

A noter, un verrier peut également réaliser ce type de kit pour microchimie. Mais un problème subsiste, car il est très difficile dans ce cas d'avoir une verrerie dont les éléments se vissent les uns aux autres. Il sera alors utilisé des jonctions de rodage classiques.

• Suite à une remarque d'un de nos lecteurs, concernant l'article intitulé : *La « microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale*, les valeurs figurant dans le tableau I doivent être réduites si l'on considère la quantité nécessaire minimum pour l'analyse. Par exemple en RMN, 1 à 7 mg sont suffisants en général, de même que pour la température de fusion, 5 à 10 mg suffisent.

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

### Séminaires de la section Aquitaine

Talence

#### - Jeudi 28 mai 1998

*Électron tunneling through interfacial water at a Pt(100) surface, STM measurements and molecular dynamics simulations*, par Gabor Nagy (Atomic Energy Research Institute, Budapest).

#### - Jeudi 25 juin 1998

*Apport de la chimie du solide dans le domaine des piles à combustibles de type AFC et SOFC*, par Nicolas Audinot (ICMCB). (*L'Act. Chim.*, janvier 1998, p. 43)

- A. Kuhn. Tél. : 05.56.84.65.73.

#### 12-13 mai 1998

### XV<sup>e</sup> Colloque national de chromatographie d'exclusion stérique et autres méthodes de fractionnement des polymères

Le Mans

Division Matériaux polymères et élastomères (*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 42)

- L. Reibel. Tél. : 03.88.41.40.72.

#### 24-29 mai 1998

### Concoord-Gecom'98

Noirmoutier

(*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 48)

- IMN. Tél. : 02.40.37.39.17.

#### 24-30 mai 1998

### SECO XXXV, 35<sup>e</sup> Semaine d'études de chimie organique

Dourdan

(*SFC Info*, décembre 1997, p. VII)

- O. Baudoin. Tél. : 01.44.27.13.63.

#### 26-29 mai 1998

### XV<sup>e</sup> Jirec, Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie : sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement de la chimie

Besançon

(*SFC Info*, décembre 1997, p. II)

- B. Montfort. Tél. : 03.81.66.68.63.

#### 1-5 juin 1998

### XVII<sup>e</sup> Journées de la chimie et de la biochimie des glucides

Tregastel

(*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 48)

- D. Plusquellec. Tél. : 02.99.87.13.36.

#### 25 juin 1998

### Journée de la section Haute Normandie, sur les polymères et la santé

Mont-Saint-Aignan

(*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 42)

- Gérard Plé. Tél. : 02.35.52.24.10.

#### 19-24 juillet 1998

### XVII<sup>e</sup> Congrès international sur les cristaux liquides

Strasbourg

Division Matériaux polymères et élastomères

(*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 42)

- L. Reibel. Tél. : 03.88.41.40.72.

#### 25-29 août 1998

### 1st European Conference in chemical education (ECCE)

Budapest (Hongrie)

(*SFC Info*, octobre 1997, p. II)

- Terezia Mihalyi. Tél. : +36 (1) 201 6883.

#### 30 août-2 septembre 1998

### 9th Fechem

Aussois

(*SFC Info*, novembre 1997, p. III)

- G. Leclerc. Tél. : 04.76.04.10.06.

#### 6-11 septembre 1998

### Euroanalysis 10

Bâle (Suisse)

(*L'Act. Chim.*, février 1998, p. 45)

- Secrétariat du Congrès. Tél. : +41 (61) 683 13 81.

#### 15-17 septembre 1998

### Journées de la division Chimie organique

Palaiseau

(*L'Act. Chim.*, février 1998, p. 44)

- Chantal Iannarelli. Tél. : 01.47.71.90.04.

#### 16-18 septembre 1998

### Art et chimie. La couleur

Paris

(*SFC Info*, juin 1997, p. I et novembre 1997, p. I)

- SCI. Tél. : 01.53.59.02.10.

#### 23-25 septembre 1998

### Spica 98 (preparative and industrial chromatography)

Strasbourg

(*SFC Info*, juillet 1997, p. II)

- F. Brionne. Tél. : 03.83.17.50.03.

#### 27-30 septembre 1998

### International Bunsen discussion Meeting

Heidelberg (Allemagne)

Division Chimie physique (*SFC Info*, juin 1997, p. II)

- M. Grunze. Tél. : +49 6221 54 84 61.

#### 17-19 novembre 1998

### 28<sup>e</sup> Colloque national du GFP

Villeneuve d'Ascq

Division Matériaux polymères et élastomères (*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 42)

- L. Reibel. Tél. : 03.88.41.40.72.

#### 30 août-3 septembre 1999

### 5th International Symposium on heterogeneous catalysis and fine chemicals

Lyon

(*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 43)

- Pierre Gallezot. Tél. : 04.72.44.53.86.

## Calendrier des manifestations à venir

#### 28-30 avril 1998

### Eur/Air odeur'98

Paris

Le 1<sup>er</sup> Congrès international PAS sur les polluants atmosphériques spécifiques, qui était prévu les 24-25 juin 1998, a été avancé aux 28-30 avril 1998.

- Renseignements : Pascale Cruz, Harbour, BP 15, 35801 Dinard Cedex. Tél. : 02.99.16.35.31. Fax : 02.99.16.35.34. E-mail : 101564.1347@compuserve.com ou eurodeur@eurodeur.com Serveur : http://www.eurodeur.com

#### Mai 1998

### Séminaires de chimie organique de Paris VI

Paris

Les conférences auront lieu à 11 h, à l'université P. et M. Curie (bât. F 74), 8, rue Cuvier, salle 434, 4<sup>e</sup> étage.

- 4 mai 1998 : *Tandem reactions on a zirconocene template*, par Richard J. Whitby (University of Southampton, Grande-Bretagne) ;
- 11 mai 1998 : *New aspects of palladium catalyzed allylic alkylations*, par Giovanni Poli (université de Florence, Italie) ;

- 18 mai 1998 : *Cinétique et thermodynamique réactionnelle des porphyrines modélisant le site actif des hémoprotéines : bilan*, par Catherine Tetreau (Institut Curie, Inserm, Orsay) ;
- 25 mai 1998 : *Progrès récents dans l'hémisynthèse des pristina-mycines*, par Éric Baqué (Rhône-Poulenc Rorer, Vitry-sur-Seine).

- Renseignements : Corinne Aubert, tour 44-54, 2<sup>e</sup> 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

#### 12-15 mai 1998

### Gecat

Obernai

Principaux thèmes retenus pour cette réunion annuelle :

- Réactions modèles.
- Approche des mécanismes réactionnels.
- Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.
- Extrapolation du laboratoire à l'industrie.
- Les hétéropolyanions.
- Précurseur de catalyseurs (hors synthèse du HPA lui-même).
- Rôle en catalyse.

La conférence d'introduction traitera de la catalyse enzymatique.

- Renseignements : Mme Breyse, Université Pierre et Marie Curie, Lab. de réactivité de surface, tour 54, 2<sup>e</sup> étage, 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

**17-20 mai 1998**

**École thématique du CNRS : Chimie organométallique dans le milieu interstellaire, aspects spectroscopiques**

Hendaye

*Thèmes scientifiques*

- La matière carbonée dans le milieu interstellaire : observations spectroscopiques (J. Cernicharo, P. Cox, A. Klotz).
- Spectroscopie vibrationnelle : principes et méthodes (M. Dalibart, J. Derouault, J. Mascetti).
- Spectroscopie rotationnelle : principes et instrumentation (A. Baudry).
- Spectroscopie de molécules modèles libres ou adsorbées (C. Brémard, C. Joblin, E. Quirico, C. Reynaud).
- Simulation de spectres et modélisation (L. d'Hendecourt, F. Pauzat, E. Roueff).

*Public concerné*

Cette école s'adresse aux astrophysiciens, physico-chimistes, physiciens et chimistes travaillant dans les domaines de l'astrochimie pour leur permettre de combler les déficits de connaissances scientifiques à l'interface chimie/spectroscopie/astrophysique.

- Secrétariat et inscriptions : Violette Darteyre, Observatoire de Bordeaux. Tél. : 05.57.77.61.02. E-mail : darteyre@observ.u-bordeaux.fr Serveur : <http://www.observ.u-bordeaux.fr/>

**24-27 mai 1998**

**Escape 8 : European Symposium on computer aided process engineering**

Bruges (Belgique)

Cette manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique regroupe des confé-

rences dans 24 sessions et une présentation de posters.

- Renseignements : Rita Peys, Desguinlei 214, B-2018 Anvers, Belgique. Tél. : +32 (3) 216 09 96. Fax : +32 (3) 216 06 89. E-mail : rita.peys@ti.kviv.be ou escape8@ti.kviv.be Serveur : <http://www.kviv.be/ti/escape8.htm>

**25-29 mai 1998**

**XVI Mendeleev Congress**

Saint-Petersbourg (Russie)

Le Congrès est organisé par l'Académie des sciences de Russie, la Société Chimique Russe Mendeleev et la Fédération des Sociétés Chimiques Mendeleev. Il est patronné par le Conseil Européen de l'Industrie Chimique (Cefic), l'American Chemical Society (ACS). Ce 16<sup>e</sup> Congrès Mendeleev de chimie appliquée coïncidera avec le 250<sup>e</sup> anniversaire du premier laboratoire de chimie russe, créé par M.V. Lomonosov. Principaux thèmes retenus : sciences chimiques, état de l'art et développement de la production chimique industrielle, matériaux pour le futur et technologies non traditionnelles, chimie du vivant, sources chimiques de l'énergie, enseignement, chimie et problèmes de mégapoles, chimie et affaires, histoire et la chimie en Russie.

Le Congrès sera accompagné d'une série de conférences et symposiums :  
 - 25-28 mai 1998 : Atelier Russo-américain : La chimie et la protection de l'environnement ;  
 - 26 mai 1998 : 3<sup>e</sup> Congrès de la Société Chimique Russe Mendeleev ;  
 - 26-29 mai 1998 : Session scientifique INTAS dans le domaine de la chimie ;  
 - 27 mai 1998 : 2<sup>e</sup> Congrès de la Fédération des Sociétés Chimiques Mendeleev ;  
 - 28 mai 1998 : Réunion du bureau Enseignement de la chimie des universités de Russie ;  
 - 28-30 mai 1998 : 6<sup>e</sup> Conférence internationale sur la chimie des carbènes et intermédiaires ;  
 - 31 mai-4 juin 1998 : Post-symposium sur la chimie des phosphores et des composés phosphorés, siliciés et sulfurés ;

- 1-2 juin 1998 : Post-symposium sur l'enseignement de la chimie (à Moscou) ;

- 2-3 juin 1998 : Post-symposium du Laboratoire de Lomonosov à l'Institut de Chimie Générale et Inorganique Kurnakov.

Une exposition d'instrumentation et d'équipement est également au programme.

- Renseignements : N.N. Kulov, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31, Leninsky prospekt, 117907 Moscou, Russie. Fax : +7 (95) 954 12 79. E-mail : kulov@ionchran.msk.ru

**26-27 mai 1998**

**IAI 98 : Congrès européen sur le développement durable dans l'industrie**

Strasbourg

- Renseignements : Patrick Nollet, Entreprises pour l'Environnement, 93, rue des Trois Fontanot, 92005 Nanterre. Tél. : 01.47.24.64.55. Fax : 01.47.24.61.77.

**27-29 mai 1998**

**Congrès combiné de pharmacochimie : VII<sup>e</sup> Conférences européennes du Groupement de l'Arc Atlantique et XII<sup>e</sup> Journées franco-belges de pharmacochimie**

Caen

- Renseignements : Olivier Renault, Centre d'Études et de Recherche sur le Médicament de Normandie, Laboratoire de chimie thérapeutique, UFR des sciences pharmaceutiques, 5, rue Vaubenard, 14032 Caen Cedex. Tél. : 02.31.94.68.63. Fax : 02.31.93.11.88. E-mail : orenault@bureau.pharmacie.unicaen.fr

**31 mai-5 juin 1998**

**Polyoléfines. Des catalyseurs industriels aux propriétés des matériaux (Europolymer conferences)**

Gargnano

- Renseignements : L. Reibel, Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.40.72. Fax : 03.88.41.40.99. E-mail : gfp@ics-crm.u-strasbg.fr

**9-10 juin 1998**

**Chemical specialties Europe 1998**

Amsterdam (Pays-Bas)

- Renseignements : Richard Farn, BACS, The Gatehouse, White Cross, Lancaster LA1 4XQ, Royaume-Uni. Tél. : +44 1524 849606. Fax : +44 1524 849194.

**5-9 juillet 1998**

**7th Belgian organic synthesis Symposium**

Louvain-La-Neuve (Belgique)

- Renseignements : I.E. Marko, Université catholique de Louvain, Laboratoire de chimie organique, place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-La-Neuve, Belgique. Tél. : +32 (10) 47 27 82. Fax : +32 (10) 47 27 88. E-mail : boss7@chor.ucl.ac.be Serveur : <http://www.chor.ucl.ac.be/orga/BOSS7/Boss-7.1.html>

**9-10 juillet 1998**

**4<sup>e</sup> Rencontres de chromatographie du Val de Seine**

Caen

- Renseignements : Daniel Barillier/Jean-Claude Combret, Centre de congrès de Caen. Tél. : 02.35.52.24.12. Fax : 02.35.52.29.59.

**18-23 juillet 1998**

**European research Conference : Reactivity in organized microstructures : structure, dynamics and functionality in nanoscopic systems**

Wiesbaden-Naurod (Allemagne)

- Renseignements : J. Hendekovic, European Science Foundation, 1, quai Lezay-Marnésia, 67080 Strasbourg Cedex. Tél. : 03.88.76.71.35. Fax : 03.88.36.69.87. E-mail : euresco@esf.org Serveur : <http://www.esf.org/euresco>

## Industrie

### RÉSULTATS 97

#### • Bons résultats pour Total

En 97, le chiffre d'affaires de Total dans la chimie s'est élevé à 28,5 milliards de F et devrait atteindre 30 milliards de F en l'an 2000.

Les principales activités concernent les élastomères techniques (Hutchinson 12 milliards de F), les peintures et encres (9 milliards de F), les résines (5,5 milliards de F) où Total est devenu le numéro un mondial des gelcoats et le numéro deux des résines photoréticulables, ainsi que les adhésifs (2 milliards de F, cf. *L'Actualité Chimique* de mars).

Le bénéfice opérationnel s'est élevé à 2,3 milliards de F, soit une augmentation de 20 % par rapport à 1996.

#### • Des résultats encourageants saluent la naissance de Rhodia

Le chiffre d'affaires 97 du nouvel ensemble Rhodia s'élève à 38 milliards de F (dont 26 milliards pour la chimie et 12 pour les fibres) avec un résultat d'exploitation de 2 milliards de F. Les augmentations des ventes les plus significatives ont touché les polyamides (+ 16 %), les terres rares et les silicones (+ 14 % grâce respectivement aux nouveaux pigments colorés

Néolor et aux catalyseurs Actalys pour les terres, aux produits pour anti-adhérence papier et l'enduction des Airbags pour les silicocones.

### RESTRUCTURATION

#### • Le dioxyde de titane européen sous contrôle américain

Après la reprise d'ICI par DuPont, celle de Rhône-Poulenc par Millenium Inorganic Chemicals, c'est au tour de Bayer d'annoncer la constitution d'une filiale avec l'américain Kerr-Megee qui se recentre sur l'oxyde de titane.

720 000 t/an (440 000 t pour ICI, 140 000 t environ pour RP et Bayer) sur les 1 310 000 t/an de capacités en Europe sont passées sous contrôle américain.

#### • Redistribution des activités dans les polymères acryliques entre Elf Atochem (EA) et Rohm et Haas (RH)

En reprenant les activités de RH dans Atohaas, EA devient, avec 30 000 t/an, 25 % de la capacité, et un CA de 3 milliards de F, le leader mondial du PMMA (commercialisé sous le nom de Plexiglas aux États-Unis et d'Altuglass en Europe) devant l'allemand Rohm (15 %) et le britannique ICI (environ 12,5 %).

Parallèlement, EA a cédé à RH la production des polymères acryliques pour détergents démarrés en 1989.

#### • En rachetant Gist-Brocades, DSM affiche ses ambitions dans la chimie fine

Gist-Brocades, fabricant néerlandais de levures et d'enzymes pour les industries agro-alimentaires et pharmaceutiques (6,5 milliards de CA) a été racheté par DSM qui double ainsi son chiffre d'affaires en chimie fine. Il devient ainsi un des leaders mondiaux dans les antibiotiques.

#### • Acquisition d'Allied Colloids par Ciba-Geigy

La société britannique Allied Colloids, spécialisée dans les polymères acryliques utilisés dans les industries papetières et minières ainsi que dans le traitement des eaux, a réalisé en 1997 un chiffre d'affaires de l'ordre de 4,3 milliards de F et un bénéfice de 400 millions de F.

Après une OPA lancée par le groupe américain Hercules, c'est en définitif Ciba-Geigy qui s'est porté acquéreur après une surenchère d'Hercules.

#### • Modification des activités de Rhône-Poulenc Rhodia

Rhône-Poulenc vient d'acquérir une société mexicaine de tensio-actifs qui dispose de 2 unités de fabrication au Mexique

(amphotères, sulfosuccinates et éthoxylats essentiellement) et se désengage des fibres acryliques Crylor fabriquées au Brésil, cédées au groupe italien Radici, ainsi que des activités polyester en Amérique du Sud. L'oxyde de titane, fabriqué par Thann et Mulhouse à Thann et au Havre, est par ailleurs cédé à l'américain Millenium Chemicals, qui devient ainsi le 2e fabricant mondial de TiO<sub>2</sub>, après DuPont.

#### • Fusion des activités silicones de GE Plastics et de Bayer

Limitée aux activités silicones des deux partenaires en Europe, au Moyen-Orient et en Afrique, GE Bayer Silicones devient le deuxième fabricant européen derrière Wacker et devant Rhodia.

### NOUVELLES PRODUCTIONS

#### • Unité européenne d'acide polylactique

Dow Chemical et Cargill ont annoncé un projet de construction d'une unité de PLA (acide polylactique) d'une capacité de 150 000 F/an en Europe dont le démarrage serait prévu en 2001.

Le PLA est destiné aux films biodégradables pour les emballages de produits alimentaires (margarine, crèmes glacées, yaourts...).

## Recherche

### FAITS SCIENTIFIQUES NOUVEAUX DANS LES LABORATOIRES

Notre président Marc Julia, toujours passionné par l'évolution de la chimie, nous donne l'exemple. Il a sélectionné, pour vous, trois domaines dans lesquels des progrès significatifs ont été signalés récemment.

Puissent d'autres bonnes volontés se déclarer pour nous aider à consolider et à perpétuer cette rubrique.

#### Des catalyseurs pour l'alkylation énantiosélective des énolates

Cette réaction, d'un potentiel énorme, est un objectif très ambitieux. On connaissait quelques cas isolés de succès en catalyse par transfert de phase avec un agent quaternaire chiral. En imaginant l'état de transition de la réaction entre l'agent alkylant et la paire d'ions formée par l'énolate et l'agent quaternaire, deux équipes : d'une part Corey E.J., Xu F. et Noe M.C. (*JACS*, **1997**, *119*, p. 12414) et, d'autre part, Lygo B. et Wainwright P.G.

(*Tetrahedron Letters*, **1997**, *38*, p. 8595) ont conçu et synthétisé des dérivés de la cinchonidine quaternarisés sur l'azote par des groupes benzyl ou surtout anthracénylméthyl (et parfois O substitués aussi).

La base de Schiff de la glycine avec la benzophénone donne un énolate dont l'alkylation conduit à divers acides aminés. En présence des agents de transfert de phase ci-dessus, cette alkylation peut être effectuée de manière hautement énantiosélective ; les excès énantiomériques mesurés peuvent être supérieurs à 95 %.

#### Époxydation des oléfines

Les progrès se précipitent dans ce domaine. Le méthyltrioxorhénium, introduit par Herrmann W.A., Fischer R.W. et Marz D.W. (*Angew Chem. Int Ed English*, **1991**, *30*, p. 1706) permet l'époxydation d'oléfines simples avec l'eau oxygénée anhydre. Rudolph J., Reddy K.L., Chiang J.P. et Sharpless K.B. (*J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 6189) ont montré que l'on pouvait utiliser l'eau oxygénée aqueuse, en présence de bases pyridiques. Un système bipha-

sique, en écartant les pyridines N-oxydes formés, permet un nouveau progrès (Herrmann W.A., Ding H., Kratzer R.M., Kühn F.E., Haider J.J. et Fischer R.W., *J. Organomet. Chem.*, à paraître). La 3-cyanopyridine accélère la réaction (Copéret C., Adolfsen H. et Sharpless K.B., *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **1997**, p. 1565).

Tout récemment, un nouveau progrès substantiel a été rapporté : Yudin A.K. et Sharpless K.B. (*J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 11536) obtiennent des rendements très élevés d'époxydation des oléfines simples même terminales, en remplaçant l'eau oxygénée par son bis-triméthylsilylsilyl éther (BTSP : bis-triméthylsilyl peroxyde). Ceci permet d'utiliser des sels inorganiques de rhénium comme  $Re_2O_7$ ,  $ReO_3(OH)$  et  $ReO_3$ , très accessibles. Attention toutefois au danger dû à la possibilité de libération de  $H_2O_2$  anhydre.

Pendant ce temps, un autre progrès facilite beaucoup l'obtention du méthyl trioxorhénium à partir de perrhéates (Herrmann W.A., Kratzer R.M. et Fischer R.W., *Angew. Chem. Int. Ed. English*, **1997**, 36, p. 2652).

### Amélioration de biocatalyseurs par évolution in vitro

Une lipase de *Pseudomonas aeruginosa* (PAO1) montre une énantioselectivité *ee* de 2 % en faveur de l'isomère (S) de l'acide 2-méthyl-décanoïque formé par hydrolyse de l'ester de *p*-nitro-phényl. Reetz M.T., Zonta A., Schimossek K., Liebeton K. et Jaeger K.E. (*Angew. Chem. Int. Ed. English*, **1997**, 36, p. 2830) ont soumis son gène à la mutagenèse aléatoire à l'aide de la réaction polymérase en chaîne « sujette à erreur » ; la réaction était ajustée pour ne modifier qu'un ou deux acides aminés par molécule de lipase. Après expression et amplification dans *E. coli*, les clones bactériens ont été cultivés, chacun donnant une lipase mutée.

Une méthode automatisée a été élaborée pour évaluer les sélectivités des quelque 1 000 mutants ainsi obtenus : 12 se sont montrés supérieurs. Le meilleur (31 % *ee*)

a été choisi pour recommencer le processus d'« évolution artificielle in vitro ». A la quatrième génération, une sélectivité de 81 % *ee* a été atteinte.

Si l'on considère la simplicité de la méthode et les nombreuses possibilités d'amélioration et d'extension, on voit qu'un progrès considérable a été accompli vers la production de catalyseurs de plus en plus performants, grâce à ce que l'on appelle maintenant la biologie chimique

### ACCORD DE RECHERCHE ENTRE FLAMEL TECHNOLOGIES ET MONSANTO

La technologie de nanoencapsulation développée par Flamel Technologie sera appliquée pour l'encapsulation de l'herbicide Roundup et autres produits phytosanitaires de Monsanto.

### PRIX EUGÉNIE DE ROSEMONT 1998

#### Appel à candidatures

La Chancellerie des universités de Paris attribue un prix annuel de 20 000 F, sous la dénomination de prix Eugénie de Rosemont. Ce prix est destiné au « savant qui par ses inventions aura rendu service à la science ». Il s'adresse aux professeurs et chercheurs scientifiques de la région Ile-de-France. Les disciplines concernées sont celles représentées à l'Académie des sciences.

Les dossiers de candidatures doivent être adressés à la Chancellerie des universités de Paris : DAC 4, 10, rue de la Sorbonne, 75005 Paris, avant le 1<sup>er</sup> juin 1998.

Chaque dossier, en trois exemplaires, doit comprendre :

- le curriculum vitae du candidat,
- la présentation des travaux scientifiques motivant la candidature,
- un résumé des recherches actuellement en cours.

• Renseignements : Tél. : 01.40.46.21.16.

### L'INPI LANCE LES 5<sup>e</sup> TROPHÉES DE L'INNOVATION

Les PME-PMI de moins de 1 000 salariés sont appelés à faire acte de candidature pour les trophées de l'innovation 98 de l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI). C'est parmi ces entreprises candidates que l'INPI et les partenaires de l'innovation sélectionneront, au printemps, les lauréats régionaux. Ces derniers concourront, dans un second temps, aux Trophées nationaux INPI. Une opportunité de valoriser l'effort de ces entreprises dans le domaine de l'innovation quand celle-ci est accompagnée d'une stratégie de propriété industrielle : dépôt de brevets, marques, dessins et modèles, veille technologique.

L'INPI s'appuie sur le réseau de partenaires de l'innovation en région pour sélectionner les lauréats des Trophées 1998 : l'Agence Nationale de Valorisation de la Recherche (ANVAR), les conseils régionaux, les directions régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE), les chambres régionales de Commerce et d'Industrie, les agences régionales d'information scientifique et technique (ARIST), l'Association Française de Normalisation (AFNOR) contribueront activement à la sélection régionale des lauréats.

Les critères de sélection englobent toutes les composantes d'une stratégie de propriété industrielle : veille technologique et concurrentielle, dépôts de titres de propriété industrielle, gestion et exploitation de licences, lutte contre la contrefaçon, etc.

Les lauréats de chaque région recevront leur Trophée INPI de l'innovation 98 lors des remises qui se dérouleront en juin et septembre prochains, en présence des acteurs institutionnels et économiques locaux.

• INPI, 26 bis, rue de Saint-Petersbourg, 75800 Paris Cedex 08.  
Tél. : 01.53.04.53.04.  
Fax : 01.42.93.59.30.  
Serveur : <http://www.inpi.fr>

### UN PRIX INTERNATIONAL DE CHIMIE POUR JEUNES AUTEURS

Chemweb, en association avec son magazine sur le web, the Alchemist, est à la recherche du meilleur article de l'année écrit par un jeune chimiste. Le lauréat recevra un prix de 1 000 \$ et verra son article publié sur le web.

Ce concours international est ouvert aux jeunes de 16 à 30 ans. Date limite de réception des textes : 30 juin 1998.

Chemweb est, à l'origine, une « joint-venture » entre MDL Information Systems Inc. et le Current Science Group. Actuellement, c'est une filiale d'Elsevier Science.

• Renseignements : Jane Quinn, ChemWeb Inc., Middlesex House, 34-42 Cleveland Street, London W1P 6LB, Royaume-Uni.  
E-mail : [janeq@chemweb.com](mailto:janeq@chemweb.com)  
Serveur : <http://ChemWeb.com/home/events.html>

### LE MUSÉE NATIONAL DES TECHNIQUES RECHERCHE DU MATÉRIEL CONTEMPORAIN

M. Roth, ancien professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers, signale que le musée des Arts et Métiers est en rénovation et désire enrichir et compléter ses collections. Il recherche des instruments scientifiques de la période contemporaine (postérieure à 1950), pour laquelle il ne dispose que de très peu d'objets, alors que ceux qui connaissent ce musée apprécient la richesse de ses collections pour des périodes plus anciennes.

Le musée souhaiterait acquérir des objets permettant de caractériser l'état de l'art aujourd'hui, notamment dans le domaine des lasers et de leurs applications. Il va sans dire que des instruments dans d'autres domaines sont susceptibles de l'intéresser.

Si vous pensez disposer d'instruments dont vous n'avez plus l'usage et qui pourraient utilement entrer dans ses collections, vous pouvez contacter :

• Stéphanie Courtois, responsable de la partie contemporaine de l'exposition, Musée des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex 03.  
Tél. : 01.40.27.28.71.  
Fax : 01.40.27.27.10.  
E-mail : [courstep@cnam.fr](mailto:courstep@cnam.fr)

## Enseignement

### PRIX ROBERVAL 98 : APPEL À CANDIDATURE

Le prix Roberval, le prix francophone du livre et de la communication en technologie, comprend :

– Un prix Grand public : l'auteur d'un ouvrage, consacré à la technologie, accessible à un large public et dont la réflexion porte sur la technologie dans ses rapports avec la science, la culture et la société.

– Un prix Enseignement supérieur : l'auteur d'un manuel, destiné à l'enseignement supérieur de la technologie.

– Un prix Télévision : l'auteur ou le réalisateur d'une émission de télévision consacrée à un thème technologique.

– Un prix Multimédia : l'auteur d'un document multimédia traitant d'un sujet technologique et destiné à un large public.

Chaque prix est doté de 30 000 F. Des mentions spéciales, d'un montant de 10 000 F, peuvent être attribuées.

Dépôt des candidatures *avant le 30 avril 1998*.

• Prix Roberval, UTC, BP 60649, 60206 Compiègne Cedex.  
Tél. : 03.44.23.43.58.  
Fax : 03.44.23.52.19.  
E-mail : prix.roberval@utc.fr

### LES RESSOURCES MULTIMÉDIAS EN CHIMIE

Depuis octobre 1997, le CDIEC est devenu Centre Disciplinaire Chimie du projet EducaSup. A ce titre, il est char-

gé de collecter les informations relatives aux produits multimédias utilisables dans l'enseignement de la chimie (niveau supérieur). Des informations sur le projet EducaSup sont disponibles sur le serveur <http://www2.cnam.fr/educasup/> ou, plus spécifiquement pour la chimie, sur le serveur <http://www.unice.fr/cdiec/>

Le CDIEC procède actuellement à la collecte des données sur les ressources multimédias (en chimie) pour constituer le Catalogue EducaSup-Chimie, qui sera consultable et téléchargeable sur le serveur <http://www.unice.fr/cdiec/>.

Pour remplir les fiches de descriptions, vous pouvez télécharger directement le fichier cata-

log.exe sur le serveur <http://www.unice.fr/cdiec/>. Ce programme permet une installation de l'ancienne base de catalogue et du nouveau programme de consultation qui permet de modifier et/ou de créer de nouvelles fiches de description. Après saisie de vos descriptions, envoyez vos fichiers au CDIEC (sur disquette ou par e-mail en fichier attaché), pour leur insertion dans le catalogue.

• Pour de plus amples renseignements, ou obtenir directement la disquette contenant le programme permettant la saisie des fiches, veuillez contacter le Centre Documentaire Informatique, Enseignement Chimie, CDIEC, Université de Nice-Sophia Antipolis, 06108 Nice Cedex 2.  
Tél. : 04.92.07.61.23.  
Fax : 04.92.07.61.25.  
E-mail : rabine@unice.fr  
Serveur : <http://www.unice.fr/cdiec/>

## Dernière minute

### EXTRAITS DE LA CONFÉRENCE DE PRESSE DE L'UIC DU 19 MARS 1998

**L'année 1997 en chiffres :  
une bonne année pour la chimie  
française**

Bertrand Louvet, président de l'UIC, a dressé un premier bilan de l'activité de l'industrie chimie française en 1997. Avec un chiffre d'affaires probablement voisin de 450 milliards de F, la chimie française a connu en 97 un taux de croissance de 5,5 % en volume (y compris la pharmacie dont le taux n'a été que de 3,7 %, ce qui représente un taux de 6,1 % pour la chimie). Ce taux est supérieur au taux de croissance de 4 % du PIB mondial. Après 6 années, de 1990 à 1996, marquées par une croissance annuelle moyenne de l'ordre

de 3 %, les capacités de production ont été bien assurées en 97.

Avec des exportations à 239,4 et des importations à 182,5, l'excédent de la balance commerciale de l'industrie chimie française est de 56,9 milliards de F, en progression de 13,6 %. Ces performances placent l'industrie chimie française :

– En troisième exportateur mondial (9 %), loin derrière l'Allemagne (15 %) et les États-Unis (14,5 %), mais devant la Grande-Bretagne et le Japon.

– En deuxième secteur industriel français, derrière l'agro-alimentaire, avec une contribution de près d'un tiers à l'excédent de la balance commerciale française (qui a été de 173,5 milliards de F).

Avec un solde record de 27,5 milliards de F, c'est le secteur des parfums, savons, détergents et produits d'entretien qui assure près de la moitié de ce

solde positif loin devant la pharmacie (15 milliards) et la chimie organique (13,8 milliards).

Pour l'ensemble du secteur, les exportations avec l'Union européenne représentent 70 % des transferts (146 milliards) très nettement devant les États-Unis, les autres pays européens ou l'Asie, hors Japon (de l'ordre de 15 milliards pour chacune des entités). L'Union européenne assure presque le tiers du solde commercial (19,1 milliards) auquel participe essentiellement l'Italie (10 milliards) et l'Espagne (9 milliards).

Les prix ont affiché une stabilité globale mais avec des disparités sectorielles (bons niveaux pour les produits chimiques organiques ou les phytosanitaires, mais difficultés dans les engrais ou les peintures).

Avec un chiffre de 22 milliards de F, les investissements (environ

5 % du CA) poursuivent leur reprise modérée depuis 94. Avec deux ans de retard, les chiffres de R & D pour 95 ont représenté 27,5 milliards de F (pour 29 000 personnes) soit un taux moyen de 7,8 %, assez variable selon les secteurs.

Les effectifs de la chimie représentent 230 000 personnes dont 165 000 en chimie et 65 000 en parachimie (dont 30 000 en parfumerie). Ils représentent une diminution régulière de l'ordre de - 1,4 %/an. La chimie, qui a utilisé les facilités de départ du personnel âgé, a embauché 12 000 personnes en 97.

Des informations plus détaillées seront données dans un de nos prochains numéros.

Ces chiffres apportent en effet un peu de baume sur le cœur... dans une atmosphère plutôt morose.



## Produits

### DU PONT DE NEMOURS

#### • Une nouvelle famille de fluoroélastomères : le Viton Extreme

Commercialisée sous l'appellation Viton Extreme, cette nouvelle famille comprend actuellement deux fluoroélastomères : le Viton ETP-500 et le Viton ETP-900, des produits haut de gamme, qui présentent la résistance aux fluides la plus étendue parmi les fluoroélastomères existants, tout en conservant la résistance thermique des autres grades de Viton.

Le Viton Extreme peut être moulé par compression, en joints toriques et garnitures d'étanchéité, ou extrudé en tubes et cordes pour joints toriques. Leur utilisation est recommandée dans les étanchéités exigeant une excellente résistance aux fluides tels que solvants, acides, bases ou

amines, notamment dans les industries du raffinage et de la pétrochimie.

#### • Les résines Crastin en connectique

Afin de répondre aux besoins d'une plus grande résistance à l'hydrolyse des connecteurs et autres pièces électriques automobiles soumises à des températures élevées et à une forte humidité, DuPont a développé une nouvelle famille de résines PBT Crastin résistantes à l'hydrolyse, appelée Crastin Série 5000.

Les premiers grades (HR 5030 F et HR 5015 F) de ces résines polyester thermoplastiques PBT, renforcées de fibres de verre à 30 et 15 pour cent, ont été spécifiquement développés pour les connecteurs électriques automobiles.

- Du Pont de Nemours, 137, rue de l'Université, 75334 Paris Cedex 07.  
Tél. : 01.45.50.65.50.  
Fax : 01.47.53.09.65/66.

### UN AGENT DE RÉTICULATION POUR REVÊTEMENT AQUEUX

Witco a introduit un nouveau époxy-silane fonctionnel qui est un agent de réticulation et un promoteur d'adhésion pour les formules de revêtement à base de latex acryliques, à fonction carboxyle ou amine, et de dispersions polyuréthaniques. L'incorporation du CoatOSil dans les formules de revêtements en suspension dans l'eau permet d'atteindre une combinaison de caractéristiques de performance, d'apparence et de manipulation sans égal.

- Martin Storb,  
Witco-Organosilicones,  
7, rue du Pré-Bouvier,  
CH-1217 Meyrin, Genève, Suisse.  
Tél. : +41 (22) 989-2279.

## Appareils

### WHATMAN FRANCE

#### • Un tube filtrant pour centrifugeuse

Le Vectaspin 20 est composé d'un tube de réception en polypropylène exempt de pigment, d'un bouchon réutilisable et d'un insert filtrant de 20 mL comportant différentes membranes de microfiltration ou un tamis en polypropylène. Il convient aux rotors de centrifugeuses les plus fréquemment utilisés (à angle fixe ou à pivotement) et aux adaptateurs de rotors avec insert de 30 mm.

Après la centrifugation, le filtrat peut être décanté à partir du tube de réception pour des analyses ultérieures ou conservé hermétiquement dans celui-ci.

Les tubes filtrants pour centrifugeuse sont disponibles avec un vaste choix de membranes pour la microfiltration : Anopore, polysulphone, PVDF ou polypropylène.

#### • Des entonnoirs filtrants jetables pour solutions aqueuses utilisables dans les processus automatisés

L'entonnoir filtrant à usage unique Autocup est fortement recommandé

pour la filtration d'une large gamme de solutions aqueuses, d'acides faibles ou dilués, d'alcools aliphatiques.

L'entonnoir se présente sous la forme d'un boîtier en polypropylène d'une capacité de 20 mL, renfermant, selon le choix de l'utilisateur, une membrane en nylon ou en PTFE de 0,45 µm, d'une surface de filtration de 4,7 cm<sup>2</sup>. L'échantillon est simplement placé dans ce boîtier, filtré sous vide ou avec un système conjoint de filtration automatisé.

Pour une filtration sous vide, la sortie (Luer) du boîtier Autocup est raccordée à une fiole filtrante ou à un collecteur : le vide est alors réalisé graduellement. Pour les filtrations automatisées, la surface supérieure du boîtier sert de joint, permettant ainsi une filtration sous pression (maxi : 0,7 bar).

Les Autocup Whatman sont disponibles en emballage de 50 ou 250 unités.

- Jean-Claude Vatrin,  
Whatman France,  
4, avenue de la créativité,  
59650 Villeneuve d'Ascq.  
Tél. : 03.20.61.70.10.

### UN GRANULOMÈTRE POUR AÉROSOLS

Malvern lance un granulomètre dédié à la mesure de la taille des gouttelettes (ou particules) contenues dans un aérosol.

Basé sur un granulomètre industriel Insitec, cet appareil est antidéflagrant et ses parties optiques sont protégées par un rideau d'air. On évite ainsi les mesures erronées dues aux particules qui se collent sur les lentilles pendant la mesure.

La gamme de taille s'étend de 0,5 microns à 850 microns et la largeur de l'aérosol éclairé par le faisceau laser peut atteindre 67 cm.

Cet appareil convient à la mesure d'aérosols concentrés (poussières, fumées, brouillards, fuites de liquides sous pression et carburants en sortie d'injecteurs). Son logiciel permet de corriger la diffusion multiple qui reste le problème majeur de la diffraction laser sur ce type d'échantillon, dont la concentration n'est pas maîtrisable car la dilution s'avère en général impossible.

- Malvern Instrument, parc Club de l'Université,  
30, rue Jean Rostand, 91893 Orsay Cedex.  
Tél. : 01.69.35.18.00.  
Fax : 01.60.19.13.26.

## Revue

## UNE SÉLECTION DE MISES AU POINT INTÉRESSANTES

## Chimie in unserer zeit en 1997

## • Histoire de la chimie

– *Indigo* : un siècle de synthèse industrielle (Helmut Schmidt, 3/97, p. 121-128).

– L. *Wilhelmy, J.H. van't Hoff, S. Arrhenius et l'histoire de la cinétique chimique* (V.A. Kritsman, 6/97, p. 291-300).

## • Chimie théorique

– *La compréhension de la liaison chimique* : la fonction de localisation des électrons (T.F. Fässler et A. Savin, 3/97, p. 110-112).

## • Chimie physique

– *Fascination des cristaux de glace et développement de leur forme magique* (Yoshimori Furukawa, 2/97, p. 58-65).

## • Electrochimie

– *La technique des piles à combustible* : fonctionnement et utilisation (H. Wendt et M. Götz, 6/97, p. 300-309).

## • Chimie analytique

– *Dopage et dosage* (Wilhelm Schänzer, 5/97, p. 218-228).

## • Chimie organique

– *Les photodiodes organiques* : les raisons de l'émission sous contrainte de certains polymères (Martin Deuber et Heinz Bässler, 2/97, p. 76-86).

– *La chimie des solides organiques* : de petites interactions mais des effets importants (Sabine Laschat, partie I, 2/97 p. 87-92/ partie II, 3/97, p. 140).

## • Biochimie

– *Nouvelles techniques d'automatisation du séquençage de l'ADN* (Elmar Maier et Hans Lehxbrach, 2/97, p. 66-75).

– *Synthèse d'antibiotiques à base de  $\beta$ -lactames par microorganismes* (Jörk Nosek, Renate Radzio et Ulrich Kük, 4/97, p. 172-182).

– *Chimie et élaboration de la laine* (H. Zahn, F.J. Wortmann et H. Hoeker, 6/97, p. 280-289).

## BULLETIN DE L'UNION DES PHYSICIENS

Sommaire du n° 800, janvier 1998

## Articles généraux

• Les élèves et la propagation des signaux sonores, par L. Maurines

• Construire le concept d'énergie en classe de première S, par P. Ballini, G. Robardet, J.M. Rolando

• Difficultés d'étudiants à propos des circuits en courant alternatif, par J. Lascours, B. Calmettes

• Des insectes à la synchronie mensuelle ou l'étendue de la communication chimique dans le monde vivant, par R. Wolf

• Les matières plastiques à la loupe, par N. Nominé, J. Flaus

• Nomenclature des éléments lourds, par A. Mathis

• Chromatographie en classes en terminale, première, quatrième, par S. Lagny

• Le Ciel en 1998, par J.-P. Caussil, P. Simonnet.

## Actualités pédagogiques

• BUP pratique :

– Suivre l'actualité scientifique en classe de troisième, par A. Goube

– La panne du TGV de janvier 1997, par A. Goube

– Comment sont déterminées les dates de Noël et de Pâques, par A. Goube

– Fiches TP

• Innovations pédagogiques

– Prix Christian Perrin de Brichambaut 1997, par Y. Corboz

• Sécurité

– Électricité et sécurité : restons vigilants, par G. Vacher

• Internet

– Welcome to Mars, par P. Vaillaud.

## Livres

CHIMIE ORGANIQUE AVANCÉE  
tome 2 : RÉACTIONS ET SYNTHÈSE

F.A. Carey, R.J. Sundberg  
(traduction française de la troisième édition)  
Cartonné, 828 p., 320 F  
De Boeck Université, 1997

Quelques mois après le tome 1 : *Structure moléculaire et mécanismes réactionnels* (voir *L'Act. Chim.*, avril 1997), apparaît donc la version française du tome 2 : Réactions et synthèse, du cours de chimie organique avancée de Carey et Sundberg.

Il est indiscutable que l'ensemble de ces deux tomes constitue toujours une référence pour l'enseignement de la chimie organique.

Ce second tome décrit les réactions utiles et utilisées en synthèse, avec un accent particulier sur l'utilisation des organométalliques (de transition ou des groupes principaux) mais aussi des espèces carbonées déficientes en électron. L'aspect stéréochimique des réactions (diastéréo- et énantiosélectivité) y est généralement bien traité, conformément aux défis et enjeux actuels en synthèse. Bien évidemment, les références, abondantes, remon-

tent à la fin des années 80 pour les plus récentes puisque nous avons ici la version française de la troisième édition américaine qui remonte tout de même à 1990. C'est certainement un handicap pour un livre qui vient de sortir. Néanmoins, par sa clarté, ses aspects pédagogiques, la qualité de sa traduction qui respecte scrupuleusement le texte original, cet ouvrage continuera à être utilisé avec profit par les étudiants, les enseignants et les jeunes chercheurs, en attendant que ne paraisse, un jour une quatrième édition, en langue américaine, réactualisée.

Jean-Noël Verpeaux

## OLD WINE - NEW FLASKS. REFLECTIONS ON SCIENCE AND JEWISH TRADITION

Roald Hoffmann, Shira Leibowitz Schmidt  
Relié, 374 p.  
W.H. Freeman and Co, New York, 1997

Ce livre contient une préface, huit chapitres, un épilogue, des notes, un glossaire des mots hébreux utilisés et un index. La forme en est extrêmement variée puisqu'on y trouve tout à la fois un échange de correspondance, une discussion entre universitaires à l'aide du courrier électronique, une pièce de théâtre en trois actes et deux intermèdes, la transcription d'un procès, une discussion entre les auteurs. Cette diversité d'expression participe à l'intérêt que l'on porte immédiatement à ce livre qui frappe autant par l'originalité du propos que par la profondeur des analyses philosophiques qu'il contient. Le style est brillant, l'humour dont les auteurs ne se départissent jamais est savoureux.

Certaines questions simples sont posées : comment distinguer ce qui est naturel de ce qui ne l'est pas ?, quelles différences entre la main droite et la main gauche ?, et d'autres qui le sont moins : comment transformer une eau saumâtre en eau douce ?, quelle est la valeur des signes et de leur représentation ?, qu'est-ce qui est pur ou impur ?, comment s'exercent l'autorité scientifique et l'autorité religieuse, quelle est leur justification et peut-on envisager de les contester ? Les réponses prennent la forme d'exposés ou de débats d'une grande profondeur de réflexion qui puisent des exemples dans les sciences (particulièrement en chimie), dans l'art et dans la religion.

Au travers des différents thèmes abordés, les auteurs montrent de façon très

originale qu'il existe une parenté réelle entre la démarche intellectuelle qui guide la recherche scientifique et celle qu'emprunte la tradition orale juive pour aller de l'avant. Un même souci l'anime, celui de progresser sans jamais s'arrêter sur le chemin qui conduit à de nouvelles découvertes. Découvertes de la nouveauté en sciences, interprétations sans cesse renouvelées de ces textes tant de fois déjà réinterprétés en religion. Cependant, avec des pratiques bien différentes, dans ce combat que l'homme mène pour trouver la vérité, la science et la religion sont deux façons d'appréhender le monde et sa signification. En refermant cet ouvrage, nous avons acquis le sentiment que les voies de la science et de la religion s'entremêlent dans ces études où la matière et l'esprit interviennent en quête de significations nouvelles.

Claudine Lehman

## LIVRES PARUS

- **Alicyclic Chemistry**  
Martin Gossel  
Broché, 96 p., 5,99 £  
Oxford University Press, 1997
- **Handbook of Hydroxyacetophenones**  
Robert Martin  
Relié, 544 p.  
Kluwer Academic Publishers, 1997
- **Analyse chimique et caractérisation :**
  - **Vocabulaire de l'analyse. Erreurs et incertitudes de mesure** (réf. P 100) par M. Neuilly et J.C. Courtier.
  - **Qualité et assurance qualité en chimie analytique** (réf. P 280) par M. Leroy et A. Boos, École Européenne de chimie des polymères et des matériaux, Strasbourg, et E.A. Maier, B. Griepink, Commission européenne.
- **Caractérisation des polymères par diffusion de neutrons aux petits angles** (réf. P 3772) par J.P. Cotton, Laboratoire Léon-Brillouin, CEA Saclay.  
Techniques de l'Ingénieur, 1998
- **Comprendre et approfondir la chimie. 4. Les équilibres chimiques**, sous la direction de R. Barlet  
Dunod, 1997
- **Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols.** Références et stratégies d'interprétation  
Denis Baize  
INRA Éditions, 1997
- **Preparative chromatography Techniques. Applications in Natural Product Isolation**  
K. Hostettmann, A. Marston, M. Hostettmann  
Relié, 255 p., 746 F  
Springer, 1998
- **Metalloocene**  
sous la direction de A. Togni, R.L. Halterman  
500 p. environ, 1998  
Wiley-VCH, 1998
- **Analytical Chemistry**  
sous la direction de R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer  
Wiley-VCH, 1998
- **Procédé de séparation par membranes. Guide des pôles de compétences**  
136 p., 300 F  
Ademe, 1997
- **Données sur les principaux produits chimiques métaux et matériaux (7<sup>e</sup> édition : 1997-1998)**  
J.-L. Vignes, G. André, F. Kapala  
Broché, 458 p.  
Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie, Cachan, 1997

## DIVISIONS

### Chimie de coordination

10-11 décembre 1998

#### Journées de la division

Rennes

Renseignements : Hubert le Bozec, Véronique Guerchais, Université de Rennes I, UMR CNRS 6509, Organométalliques et catalyse : chimie et électrochimie moléculaires, campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.

- **Hubert le Bozec :**  
Tél. : 02.99.28.62.81. Fax : 02.99.28.69.39.  
**Véronique Guerchais :**  
Tél. : 02.99.28.67.29. Fax : 02.99.28.16.46.  
E-mail : guerchai@univ-rennes.fr

### Chimie organique

15-17 septembre 1998

#### Journées de la division

Palaiseau

Les Journées se tiendront à l'École polytechnique (Palaiseau).

Conférenciers invités :

J.-P. Bégue (université Paris-Sud) ; H. Bienaymé (Rhône-Poulenc, Lyon) ; E. Carreira (Caltech University, États-Unis) ; B. Castro (Sanofi, France) ; M.A. Ciuffolini (université de Lyon) ; F. Couty (université Paris VI) ; G. Dujardin (université du Mans) ; R. Gree (université de Rennes) ; L. Hecquet (université de Clermont-Ferrand) ; T. Katsuki (Kyushu University, Japon) ; A. Krief (université de Namur, Belgique) ; J. Lacour (université de Genève, Suisse) ; J.-Y. Lallemand (École polytechnique, France) ; Y. Landais (université de Bordeaux) ; M. Lautens (université de Toronto, Canada) ; R. Spagnolli (Hoechst Marion Roussel, France).

Communications par affiches, date limite : 30 avril 1998.

48 communications orales seront sélectionnées parmi les affiches.

Restauration au self service de l'École polytechnique (tarif : 50 F/repas).

Hébergement :

Résidence des élèves de l'École polytechnique. Tarif : 60 F/nuit.

Hôtel de l'École polytechnique. Tarif : 135 F/nuit.

Date limite d'inscription : 30 juin 1998.

- **Renseignements et inscriptions :**  
Congrès Scientifiques Services, C. Iannarelli,  
2, rue des Villarmains, 92210 Saint Cloud.  
Tél. : 01.47.71.90.04. Fax : 01.47.71.90.05.  
E-mail : c2s@club-internet.fr

### Matériaux polymères et élastomères

#### François Erard président de la division

François Erard (Atochem) prend la succession de Jean-Pierre Vairon (université P. et M. Curie) à la présidence de la division.

- **Renseignements :** François Erard,  
Atochem-Cerdat, 27470 Serquigny.  
Tél. : 02.32.46.68.02. Fax : 02.32.46.68.97.

21-25 septembre 1998

#### Journées d'études des polymères (JEPO XXVI)

Veules-les-Roses

Organisées sous l'égide du GFP à l'intention des jeunes chercheurs, elles réunissent chimistes, physiciens, ingénieurs sur tous les thèmes concernant les polymères. Des conférences plénières sont destinées à faire le point dans différents domaines spécialisés. Le programme et la fiche d'inscription seront publiés ultérieurement.

- **Renseignements :** Jovanka Huguet,  
JEPO XXVI, UMR 6522 CNRS,  
Faculté des sciences de Rouen,  
76821 Mont-Saint-Aignan Cedex.  
Tél. : 02.35.14.66.99. Fax : 02.35.14.67.04.

## SECTIONS

### Bourgogne- Franche-Comté

13-14 mai 1998

#### Les 7<sup>e</sup> Journées de l'école doctorale Louis Pasteur

Besançon

Ces journées sont organisées par les universités de Bourgogne et de Franche-Comté sur le campus de la Bouloie.

Cinq conférences seront au programme de la première journée :

– *Des nœuds moléculaires aux caténanes et rotaxanes en mouvement : vers des machines et moteurs moléculaires*, par Jean-Pierre Sauvage (université de Strasbourg).

– *Vie et mort du chat de Schrödinger, une expérience avec des atomes et des cavités*, par Jean-Michel Raymond (École Normale Supérieure).

– *Molécules dans le solide, du complexe isolé à l'aimant, du modèle théorique au dispositif*, par Michel Verdager (université Pierre et Marie Curie, Paris).

– *Pourquoi certains aciers ne rouillent pas mais corrodent quand même ? Étude des couches d'oxyde superficielles sur les alliages fer-chrome*, par Daniel Landolt (École polytechnique de Lausanne, Suisse).

– *Mesures tridimensionnelles de la pollution atmosphérique par laser*, par Jean-Pierre Wolf (LASIM, Lyon).

Un jury réunissant conférenciers et industriels attribuera, au soir du mercredi 13 mai, les deux prix de thèse.

La seconde journée, organisée par la section régionale, sera consacrée aux jeunes chercheurs de l'école doctorale. Ceux-ci pourront présenter, à cette occasion, les aspects fondamentaux et appliqués de leurs travaux par le biais de communications orales et affichées.

- **Renseignements :** Joël Vebrel,  
IUT Département chimie,  
30, avenue de l'Observatoire,  
25009 Besançon Cedex.  
Tél. : 03.81.66.68.59. Fax : 03.81.66.68.58.  
E-mail : joel.vebrel@univ-fcomte.fr

## Centre

Mai 1998

#### Conférences de la section

Orléans-La Source

– 5 mai 1998, à 10 h 30 (auditorium Charles Sadron, Campus CNRS) : *Porphyrynes-glucides : un mariage prometteur pour la photothérapie des cancers*, par Pierre Krausz (Laboratoire de chimie des substances naturelles, université de Limoges).

- **Renseignements :** G. Guillaumet,  
Institut de Chimie Organique et Analytique,  
UFR de sciences, rue de Chartres, BP 6759,  
45067 Orléans Cedex 2.  
Tél. : 02.38.41.70.73. Fax : 02.38.41.70.78.

## Champagne-Ardenne

30 avril 1998

#### Journée de la section

Reims

– A. Foissy (université de Franche-Comté) : *Ionisation de surfaces d'oxydes minéraux microdispersés : analyses et conséquences*.

- **Renseignements :** Danielle Guillerm,  
Université de Reims, UFR des sciences,  
Laboratoire de chimie bioorganique,  
URA 459 CNRS, BP 347, 51062 Reims Cedex.  
Tél. : 03.26.05.32.38.  
E-mail : danielle.guillerm@univ-reims.fr

## Ile-de-France

#### Conférences de la section

Paris

Elles auront lieu à 17 h 15, à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (11, rue Pierre et Marie Curie).

– 5 mai 1998 (et non le 30 avril) : *La chimie des superacides*, par Surya Prakash (université de Californie du Sud, Los Angeles) ;

– 4 juin 1998 : *La matière en grain : de la physique à la chimie*, par Jacques Duran (UPMC et ESPCI) ;

– 25 juin 1998 : *Les biocapteurs : outils pour l'analyse spécifique dans le domaine biomédical, de l'environnement et des biotechnologies*, par Loïc Blum (université de Lyon).

- **Renseignements : J. Fraissard,**  
Laboratoire de chimie des surfaces, case 196,  
Université Pierre et Marie Curie,  
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

## Lorraine

24 avril 1998

### Journée scientifique : Chimie des solides carbonés

Nancy

Au cours de cette manifestation qui se tiendra à l'université Henri Poincaré Nancy I, quatre conférenciers, sur invitation, ont été prévus sur le thème général du carbone (couches diamant, noirs de carbone, nanotubes de carbone,  $C_{60}$ ) :

– E. Bauer-Grosse (École des Mines de Nancy-INPL, Nancy),

– P. Ehrburger (Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, Mulhouse),

– P. Lauginie (Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Orléans),

– C. Mathis (Institut Charles Sadron, Strasbourg).

Cette journée permettra aussi à l'ensemble des chercheurs, qui le souhaitent, de présenter leurs travaux sous forme de communications orales ou affichées. Une large ouverture est prévue non seulement sur le thème retenu mais également sur l'ensemble des domaines de la chimie du solide.

- **Renseignements : Claire Herold,**  
Laboratoire de chimie du solide minéral,  
UMR CNRS-UHP 7555,  
Université Henri Poincaré Nancy I, BP 239,  
54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.  
Tél. : 03.83.91.21.68.  
E-mail : herold@lcma.u-nancy.fr

## Rhône-Alpes

### Nouveau bureau de la section

A la suite de récentes élections, le bureau de la section régionale est désormais constitué comme suit :

Président : Denis Sinou (université Claude Bernard, Lyon I).

Vice-président : Gilbert Reverdy (université de Savoie, École Supérieure d'Ingénieurs de Chambéry).

Secrétaire : Catherine Santini (École Supérieure de Physique, Chimie, Électronique de Lyon).

Secrétaire adjoint : Philippe Touzain (université Joseph Fourier, Grenoble I, ENSEEG).

Trésorier : Hélène Parrot (université Claude Bernard, Lyon I).

Trésorier adjoint : Claude Dupuy (université Joseph Fourier, Grenoble I).

Membres : Bernard Cazes (université Claude Bernard, Lyon I), Jean-Roger Desmurs (Rhône-Poulenc Industrialisation, Saint-Fons), René Brennetot (Club des jeunes sociétaires Rhône-Alpes).

- **Renseignements : Denis Sinou,**  
Laboratoire de synthèse asymétrique, CPE,  
bât 308, Université Claude Bernard, Lyon I,  
43, bd du 11 novembre 1918,  
69622 Villeurbanne Cedex.  
Tél. : 04.72.44.62.63. Fax : 04.72.44.81.60.  
E-mail : sinou@univ-lyon1.fr

## GROUPES

### Commission interdivisions Enseignement

26-29 mai 1998

#### XV<sup>e</sup> JIREC

Besançon

Les Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie (15<sup>e</sup> édition), organisées sous l'égide de la Commission interdivision enseignement de la SFC, se dérouleront à Besançon du 26 au 29 mai 1998.

Le thème « **sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement de la chimie** » concerne les enseignants-chercheurs universitaires, professeurs du secondaire et formateurs spécialisés, ainsi que les responsables sécurité de l'enseignement, du CNRS, de l'Inserm, etc.

Huit conférences plénières, des communications courtes, affichées ou orales et six ateliers permettront d'aborder sous des angles complémentaires la grande diversité du thème retenu :

#### • Conférences plénières

– *Détermination des valeurs limites d'exposition aux produits toxiques et surveillance des postes de travail*, par Jean-Paul Guetté (CNAM, Paris).

– *Volonté politique, sécurité et chimie à l'université*, par Serge Girard (Montpellier II).

– *L'importance du langage dans l'enseignement sur les risques liés aux produits chimiques, quelques exemples en chimie inorganique (mercure, chrome, nickel, arsenic...)*, par André Picot (CNRS, Gif-sur-Yvette).

– *Significations et contraintes liées au classement « substance dangereuse » pour des produits d'usage courant. Incidences pour le fabricant et nécessité de formation pour le consommateur dans le cas des peintures et vernis*, par Christophe Savel, Marie-Christine Portier (Société V33, Domblans).

– *L'histoire de la découverte du gaz fluor ; un record dans les épisodes tragiques de la chimie*, par Myriam Scheidecker (Centre de Recherche de l'Histoire des Idées, université de Nice).

– *Matériaux fibreux et cancers pulmonaires, les amiantes et leurs produits de remplacement*, par Claude Lesné (Unité de Prévention du Risque Chimique, CNRS, Gif-sur-Yvette).

– *Réglementation, responsabilité, indemnisation*, (MAIF, Niort).

#### • Ateliers de réflexion avec implication préalable possible

– Incidence et perception des réglementations en matière de sécurité et de protection de l'environnement dans les laboratoires d'enseignement de chimie dans différents pays européens.

– La chimie comme outil dans la formation de l'homme du XXI<sup>e</sup> siècle en matière de sécurité et de protection de l'environnement.

– Laboratoires d'enseignement, sécurité et environnement. Les besoins ? :

. Matériels de sécurité et conformité, sujets de manipulations en TP.

. Problème des déchets de laboratoire, collecte et élimination.

– Enseignement dans les filières professionnalisées destinées à former des praticiens de la chimie (techniciens, ingénieurs).

– Compilation et analyse de l'information disponible. Essai de réalisation d'une bibliographie destinée à des enseignants : revues, ouvrages, film, vidéogrammes, CD-Rom...

#### • Atelier de formation permanente et d'information

– Compléments apportés par les conférenciers à des questions posées ou des thèmes proposés par les participants, apports spécifiques des participants (communications courtes, témoignages), informations éventuelles sous la forme de vidéogrammes et multimédias, prévention, secourisme, « conduites en cas d'accidents », « avoir le bon réflexe ».

- **Renseignements : Bernard Montfort,**  
Grimep, IUT, Département chimie,  
BP 1559, 25009 Besançon Cedex.  
Tél. : 03.81.66.68.63. Fax : 03.81.66.68.58.  
E-mail : grimep@univ-fcomte.fr  
Serveur : <http://www.unice.fr/cdiiec/jirec15.htm>

## CLUBS DE JEUNES

### Nouveaux présidents

Bordeaux

Guillaume Lessene, Laboratoire de chimie organique et organométallique, UMR 5802, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.  
Tél. : 05.56.84.66.50.

E-mail : glessene@lcoo.u-bordeaux.fr

Orléans

Éric Vangrevelinghe, ICOA (Institut de Chimie Organique et Analytique), CNRS UPRES-A-6005, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2.

Tél. : 02.38.49.45.77. Fax : 02.38.41.72.81.

E-mail : eric.vangrevelinghe@univ-orleans.fr

**Reims**

Sonia Masset, UFR Sciences, GRECI, bât Europol'Agro, Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims Cedex 2. Tél. : 03.26.05.30.00, poste 3175. Fax : 03.26.05.32.27.

**Tours**

Jérôme Thibonnet, Faculté des sciences, Laboratoire de physicochimie des interfaces et des milieux réactionnels, parc de Grandmont, 37200 Tours. Tél. : 02.47.36.70.41.

**Club de Lille****Prochaines activités du club :**

– Courant mai, visite de la brasserie Heineken à

Mons-en-Barœul (600 personnes, première brasserie d'Europe).

- Renseignements : Damien Deflandre, 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.Grandclaudon@univ-lille1.fr

**Club de Paris****Les activités du club :**

– Conférence sur l'environnement : *Toxicochimie des poussières inorganiques : l'amiante*, par Jeanine Fournier (maître de conférence à Paris VI), le mardi 5 mai 1998, de 12 h 15 à 13 h 45. La conférence aura lieu dans l'amphi F1, bât.

F74, université Pierre et Marie Curie (rue Cuvier, métro Jussieu).

- Renseignements : Patrice Guiose (président du club des jeunes). Tél. : 06.12.58.50.92. E-mail : guiose@u-cergy.fr

## Parrainages

**6-7 mai 1998**

**Journées doctorales de l'ENSCP****Paris**

Lors de ces journées, les doctorants de 3<sup>e</sup> année exposeront leurs travaux sous forme d'interventions orales et de posters. Les thèmes de recherche présentés vont de la chimie organique à la chimie des matériaux en passant par l'électrochimie, la physico-chimie des surfaces, la modélisation et la métallurgie. La diversité des disciplines abordées implique des présentations claires et pédagogiques.

- Renseignements : Comité d'organisation des JD, Association des thésards de Chimie-Paris, ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.67.27. E-mail : legrand@ccr.jussieu.fr Serveur : <http://www.enscp.jussieu.fr/doctorants/>

## Des Bulletins de la SCF disponibles

Un membre de la SFC souhaite donner quelques numéros du *Bulletin de la Société Chimique de France*. Ce sont les numéros de juillet à décembre 1973, les années 1974 et 1975 complètes, et les numéros de janvier à octobre 1976.

- Contacter : Mme Janine Nierat, 44, rue Carnot, 92150 Suresnes. Tél. : 01.47.72.49.78.

## OFFRES

### 97222 - ACHETEUR GLOBAL PRODUITS CHIMIQUES EUROPE POUR UNE MULTINATIONALE PHARMACEUTIQUE

**Poste :** Rattaché au Global Category Leader (basé aux États-Unis) ainsi qu'au Strategic European Sourcing Manager basé en Italie, l'acheteur est chargé des achats de produits spécialisés : conservateurs, principes actifs, vitamines, cellulose, gommes, arômes... sur toute l'Europe, travaillant en coordination avec un acheteur pour des produits identiques aux États-Unis et coordonnant l'ensemble des achats de ce type avec les différents sites en Europe.

**Expérience :** 10-15 ans maximum en R & D ou production + ventes ou achats. Excellente connaissance des produits chimiques. Très bonnes capacités de négociation.

**Formation/études :** ingénieur chimiste.

**Langues :** anglais et italien courants (ou très bonnes notions d'italien).

**Lieu :** Paris (France) ou Rome (Italie).

**Rémunération :** de l'ordre de 500 000 francs.

• **Contact :** Odile Gourier.  
Tél. : 01.44.34.17.02. Fax : 01.44.34.17.44.  
E-mail : odg@h-s.com

### 97223 - RECHERCHE DE FINANCEMENTS

Un laboratoire, spécialisé dans l'analyse des micropolluants organiques et dans la réhabilitation des sites contaminés, cherche un partenaire pour engager un programme de recherche, en septembre 1998, dans le cadre d'une thèse de doctorat.

• **Contacter la SFC.**

### 97224 - POST-DOCTORAL POSITION : CHEMISTRY OF PORPHYRINS

**Closing date :** 1 June 1998

A postdoctoral position is available for 12 months in the Laboratoire de synthèse

organique et organométallique, under the supervision of Dr Eric Rose, research director at the CNRS.

The grant is around 10 000 francs (around 1800 \$ US) per month, the position will start around October 1998. The scientific project involves the total synthesis of porphyrins and their use in catalysis. See *JACS* 1996, 118, 1567. The applicant should have a PhD thesis in organic or organometallic chemistry and is available for citizens who are not french.

• **Interested candidates should submit their CV (for a quick contact use e-mail) together with two letters of recommendation to Dr Eric Rose, Laboratoire de synthèse organique et organométallique, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, tour 44, 1<sup>er</sup> étage, BP 181, 4, place Jussieu, 75005 Paris. Tél. : 01.44.27.62.35. Fax : 01.44.27.70.89. E-mail : rose@ccr.jussieu.fr**

### 97225 - POST-DOCTORAL POSITION : DINUCLEAR COMPLEXES WITH NLO PROPERTIES

**Closing date :** 1 June 1998

A post-doctoral position is available for 12 months in the Laboratoire de synthèse organique et organométallique, under the supervision of Dr Eric Rose.

The grant is funded by a TMR project of the European Commission and is available July 1 1998 for one year. This fellowship is available for citizens from all EU-countries with the exception of France. Salary around 10 000 FF per month.

The scientific project involves organometallic complexes : dinuclear complexes with NLO properties. The applicant should have a PhD thesis in organic or organometallic chemistry.

• **Interested candidates should submit their CV (for a quick contact use e-mail) together with two letters of recommendation to Dr Eric Rose, Laboratoire de synthèse organique et organométallique, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, tour 44, 1<sup>er</sup> étage, BP 181, 4, place Jussieu, 75005 Paris. Tél. : 01.44.27.62.35. Fax : 01.44.27.70.89. E-mail : rose@ccr.jussieu.fr**

### 97226 - RESPONSABLE DES AFFAIRES RÉGLEMENTAIRES

• Le candidat sera un pharmacien, ou un chimiste :

• possédant une expérience industrielle de 5/10 ans maximum (30-35ans) en affaires réglementaires et/ou en production et/ou en qualité,

• et ayant une connaissance pointue de la réglementation européenne.

– Quelqu'un de créatif, capable de travailler pour une quinzaine de secteurs industriels différents qui tournent bien sûr tous autour de la chimie (cosmétique, détergents, agroalimentaire, pharma, etc.).

– Quelqu'un à la fois d'autonome et doté d'un très bon relationnel, maîtrisant parfaitement l'anglais technique, parlé et rédactionnel.

• Le candidat interviendra à la fois en réglementaire et en qualité, et sera rattaché à la directrice affaires réglementaires et qualité, pour la filiale chimie d'un grand groupe industriel français (basée à Paris) qui fabrique des excipients, des gélifiants, des ingrédients pour diverses industries comme la pharmacie, la cosmétique, l'agro-alimentaire, etc.

Cette personne (H/F) sera chargée :

– de prendre des actions de conformité, d'harmoniser les dossiers produits (rédaction de dossiers DMF, dossiers de certification ou dossiers scientifiques pour la clientèle et les autorités) ;

– d'assurer le suivi réglementaire des établissements de la société fabriquant des excipients et/ou actifs à usage pharmaceutiques (BPF, AQ, audits) ;

– de contacter les autorités, les clients, les fournisseurs pour répondre aux besoins du développement de la société en matière réglementaire ou scientifique ;

– de faire du lobbying à Bruxelles ou à Strasbourg ;

– de réaliser des audits internes (passage à ISO 9001 d'ici septembre 98) ;

– de mettre en place des actions de traçabilité de fabrication en prévention des produits défectueux ;

– de maîtriser les éléments éthiques, réglementaires, commerciaux.

Le candidat ayant un rôle de conseil en interne auprès des chimistes et des commerciaux (sur les différents sites) et en externe auprès des clients, de fréquents déplacements sont à prévoir en France, mais aussi à l'étranger et notamment aux États-Unis.

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

# Spectroscopie infrarouge in situ

## Sites actifs et intermédiaires réactionnels en catalyse hétérogène

L'étude des spectres infrarouge d'un système catalytique (catalyseur solide sous flux de réactif), fonctionnant dans les conditions proches de celles de la réaction (température, flux, pression), permet d'accéder à la nature et à la structure des sites actifs et d'identifier, dans des cas favorables, les espèces adsorbées jouant le rôle d'intermédiaire réactionnel (établissement des mécanismes de réaction).

### Technique

La technique nécessite l'utilisation d'une cellule infrarouge pouvant être utilisée comme réacteur. L'observation des spectres IR par transmission implique le compactage du catalyseur sous forme d'une pastille auto-supportée. Le volume de la cellule doit être réduit au minimum afin de favoriser le contact réactifs-catalyseur. Le spectre des réactifs et des produits en phase gaz est alors négligeable, ce qui facilite l'étude des espèces adsorbées.

La cuve IR-réacteur est alimentée en réactifs à l'aide des mêmes dispositifs (contrôleurs de flux massique, capteurs et régulateurs de pression, vannes de sécurité...) que ceux utilisés pour les études de réactivité. Elle est connectée aux techniques d'analyse habituelles (spectrométrie de masse, chromatographie en phase gaz, cellule IR gaz) pour la détermination de l'activité et de la sélectivité en produits formés. La température de la cellule peut atteindre 450 °C, la pression dépasser 30 bars et la vvh (volume de gaz par unité de volume de catalyseur et par heure) être supérieure à 100 000 h<sup>-1</sup>. Grâce à la transformée de Fourier, les spectres IR peuvent être enregistrés toutes les secondes ou moins, temps également nécessaire à l'acquisition des spectres IR gaz et des spectres de masse, permettant des études en régime transitoire.

### Applications

#### Catalyse acide

La technique permet de distinguer le rôle joué par les sites acides de Brønsted de celui des sites de Lewis grâce à l'adsorption d'une molécule basique qui empoisonne sélectivement un type de sites (ex. 2,6-diméthylpyridine pour l'acidité de Brønsted). L'observation des spectres IR sous flux permet de contrôler l'empoisonnement des sites dans les conditions de réaction et de relier les données catalytiques aux sites résiduels. Cet empoisonnement peut se faire par

introduction d'une faible quantité de base (par ex. : pyridine) en cours de réaction. La désorption lente de la base sous flux libère successivement les différents types de sites. L'étude du retour à l'activité permet d'accéder aux sites actifs et à leur sélectivité.

La méthode a été appliquée à la décomposition du méthyl tertio-butyl éther sur catalyseurs silice-magnésie et a montré que ce sont les sites acides de Brønsted qui sont à l'origine de l'activité en formation du méthanol et de l'isobutène. En oxydéshydrogénation du propane sur VPO/TiO<sub>2</sub>, l'oxydation totale en CO<sub>x</sub> a pu être reliée à l'acidité de Lewis.

Les zéolithes acides constituent un cas particulièrement favorable puisque les groupements hydroxyles responsables de l'acidité de Brønsted sont particulièrement bien caractérisés par IR. La conversion des hydrocarbures entraîne la formation de coke qui empoisonne les sites actifs. Il est possible de relier la perte d'activité (mesurée par analyse des produits) à la formation de coke (caractérisé par une bande IR vers 1 585 cm<sup>-1</sup>) et à la décroissance de l'intensité des bandes ν(OH) caractéristiques des sites actifs.

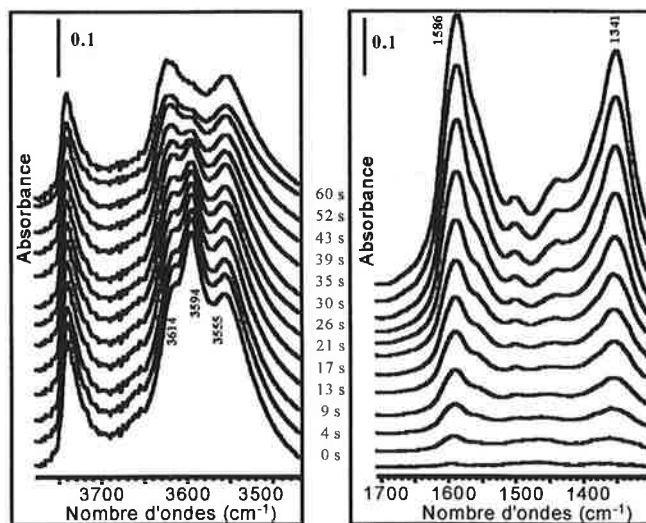


Figure 1 - Évolution du spectre IR d'une zéolithe au cours du craquage du n-hexane à 400 °C.

Appliquée au craquage du n-hexane à 400 °C sur zéolithe désaluminée, la méthode a montré l'activité des hydroxyles les plus acides, hydroxyles zéolithiques situés dans les supercages et perturbés par les espèces aluminiques extra-réseau [(bande ν(OH) vers 3595 cm<sup>-1</sup>, figure 1)]. Ce résultat a pu être confirmé par des empoisonnements sélectifs utilisant la 2,6-diméthylpyridine. Par contre, la conversion du cyclohexène dans les mêmes conditions implique l'ensemble des sites acides de Brønsted, les hydroxyles les plus acides conduisant très rapidement à la formation de coke.



## Synthèse du méthanol

L'état d'oxydation du cuivre, élément actif des catalyseurs Cu-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, peut être déterminé dans les conditions de réaction (P<sub>totale</sub> = 10 bars, T = 250 °C) par le nombre d'onde ν(CO) des espèces carbonyles adsorbées. La figure 2 montre qu'il augmente avec la pression partielle de CO<sub>2</sub>. Au maximum d'activité (CO<sub>2</sub>/CO+CO<sub>2</sub> = 0,1), la valeur ν(CO) = 2 087 cm<sup>-1</sup> caractérise un état très réduit du cuivre, proche de Cu<sup>0</sup>.

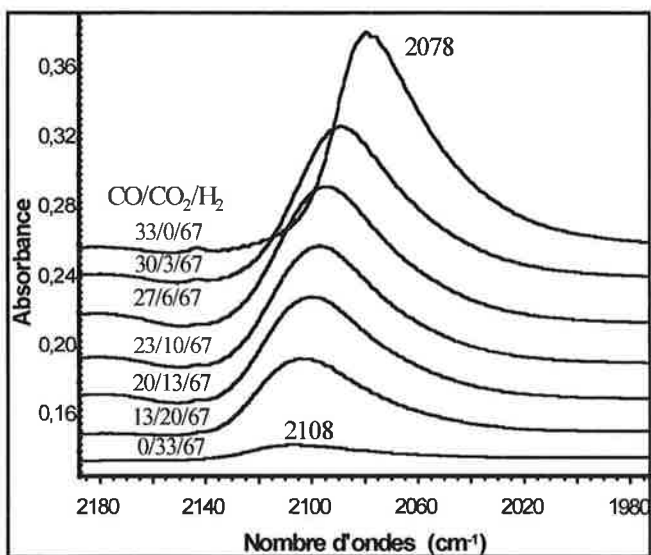


Figure 2 - Évolution de la bande ν(CO) lors de la synthèse du méthanol sur Cu-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à 250 °C.

Le traitement cinétique des données IR et de réactivité, obtenues exactement dans les mêmes conditions grâce à la cellule IR-réacteur, a permis de montrer le rôle d'intermédiaire réactionnel joué par les espèces carbonyles adsorbées sur des sites de cuivre réduit, dans la réaction CO + H<sub>2</sub> sur Cu-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dans le cas de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, ce sont les espèces carbonates/formiates sur cuivre qui sont impliquées dans la réaction.

## SCR de NO par le propane en présence d'oxygène sur Cu-ZSM-5

L'intensité de la bande ν(OH) vers 3 600 cm<sup>-1</sup>, due aux hydroxyles zéolithiques, renseigne sur l'acidité de

Brønsted du catalyseur sous flux de NO+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+O<sub>2</sub> à 400 °C. Cette acidité peut être très différente de celle du catalyseur activé avant réaction puisque la réduction en Cu<sup>+</sup>, des espèces Cu<sup>2+</sup> en position cationique, engendre l'apparition de protons compensateurs de charge.

L'observation du spectre IR des espèces adsorbées sous flux permet, en modifiant les proportions de réactifs, d'isoler un seul type d'espèces pouvant jouer le rôle d'intermédiaire réactionnel. Il est alors possible d'étudier sa réactivité par ajout, en quantités données, d'un des réactifs. L'analyse de son évolution par IR et, simultanément, de la nature et de la quantité de produits formés par spectrométrie de masse conduit à l'établissement de mécanismes réactionnels et à la détermination du nombre d'espèces initialement présentes (accès au coefficient d'extinction molaire). La séquence réactionnelle suivante a pu être ainsi établie par ajout de doses d'oxygène à des espèces issues de l'interaction entre NO et le propane sur Cu-ZSM-5 : i) oxydation des espèces isocyanure de cuivre (bande à 2 044 cm<sup>-1</sup>, figure 3) en espèces isocyanate (bande à 2 204 cm<sup>-1</sup>) ; ii) leur hydrolyse conduit à la formation d'ammoniac adsorbé (bandes à 3 366, 3 291, 3 192 et 1 610 cm<sup>-1</sup>) qui réagit avec NO pour former N<sub>2</sub>.

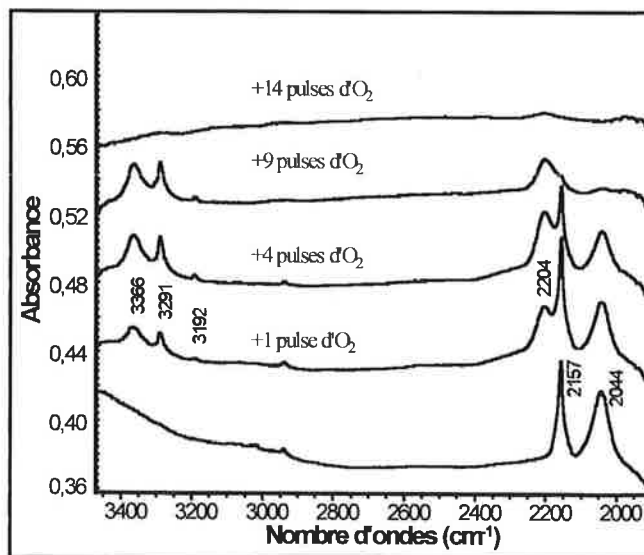


Figure 3 - Spectre IR des espèces adsorbées sur Cu-ZSM-5 lors de la réduction de NO par le propane en présence d'oxygène à 400 °C.

Cette affiche a été préparée avec le concours de J.C. Lavalley et J. Saussey.

### Pour en savoir plus :

- F. Le Peltier et Coll., *J. Mol. Catal.*, **1997**, A, 122, p. 131-139.
- F. Poignant et Coll., *Catal. Today*, **1996**, 29, p. 93-97.
- S. Jolly et Coll., *J. Mol. Catal.*, **1994**, 86, 401-421.
- J. Joly et Coll., *Catal. Today*, **1991**, 9, p. 31-38.



# Recommandations aux auteurs d'articles pour *L'Actualité Chimique*

## I - Nature et contenu des articles

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

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

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

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

## II - Recommandations d'ordre technique

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

### • Sur trace papier, en 3 exemplaires

Tableaux, figures et références sont appelés dans le texte.

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

### • Sur disquette

De préférence en Word 5 ou 6, en Mac ou PC. Sinon, préciser sur la disquette le nom du ou des logiciels utilisés, ainsi que leur version.

### **Important**

Tout manuscrit doit être accompagné :

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

# The new "Old Faithful"

the hot springs  
of European Chemistry  
a geyser of quality

In January 1998, the chemical societies of Belgium, Germany, France, Italy and the Netherlands will have combined their journals:

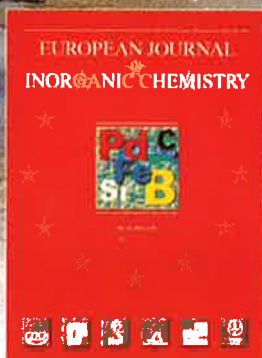
- ★ Chemische Berichte
- ★ Liebigs Annalen
- ★ Bulletin de la Société Chimique de France
- ★ Bulletin des Sociétés Chimiques Belges
- ★ Gazzetta Chimica Italiana
- ★ Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas

into:

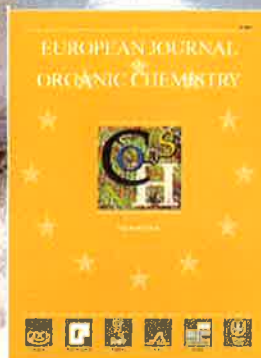
**European Journal of Inorganic Chemistry**

and

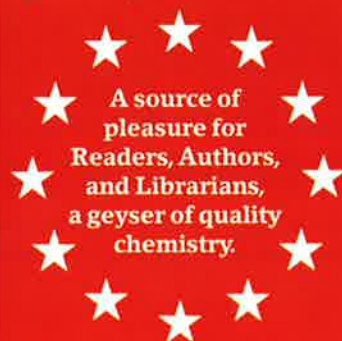
**European Journal of Organic Chemistry**



European Journal  
of Inorganic Chemistry  
WILEY-VCH  
1998, 12 issues per year,  
ISSN 1434-1948



European Journal  
of Organic Chemistry  
WILEY-VCH  
1998, 12 issues per year,  
ISSN 1434-193X



A source of  
pleasure for  
Readers, Authors,  
and Librarians,  
a geyser of quality  
chemistry.

"As a librarian, I welcome *EurJIC* and *EurJOC* with open arms. This is what we've been demanding for years: a higher concentration of information with more content which translates into less cataloging and shelf work for us. A most positive development. I look forward to accompanying the impact these journals will continue to make."

Prof. Dr. G. Van Hooydonk, Chemist,  
Chief Librarian of the University  
Library of Ghent, Belgium

"I will be publishing my work in this quality European forum for full papers."

Prof. Dr. J.H. van Boom, University of  
Leiden, The Netherlands

"After years of sending my work out of the country and off the continent, I warmly welcome the superlative European forum of *EurJOC* and *EurJIC*."

Prof. Dr. A.J. Kirby, University  
Chemical Laboratory, University of  
Cambridge, England

Be right at the source, use this powerful flow of information for your work. Ask for more information: WILEY-VCH  
P.O. Box 10 11 61  
D-69451 Weinheim,  
Germany  
Phone: +49/6201/606-458  
Fax: +49/6201/606-328  
e-mail (Internet):  
sales-journals@wiley-vch.de

The new  
global  
force in  
scientific  
publishing



**WILEY-VCH**