l'actualité chimique

recherche – industrie – enseignement

Mensuel Novembre-Décembre 1998

n° 11-12

- Le dopage des sportifs
- Chimie verte
- L'enseignement rencontre l'industrie chimique dans le Nord

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

Imaginez!...vous êtes sur le point de dècouvrir un nouveau composé ou une nouvelle drogue...cela vous gagnera peut-être un Prix Nobel...mais un autre vous a devancé!

Il n'y a pas de prix pour celui qui arrive en deuxième place.

Pourquoi perdre votre temps a "ré-inventer la poudre" quand une simple recherche dans une des bases de données en chimie produites par l'ISI pourrait vous fournir le lien qui vous manque à la découverte d'une nouvelle drogue - ce qui vous mettrait en avance de vos concurrents.

ChemPrep™

ChemPrep vous fournit toutes les données réactionelles nécessaires à vos recherches, y compris les réactifs, avec leur qualité et leur concentration, ainsi que les conditions réactionelles. *ChemPrep* vous offre:

- Un logiciel de dessin de structures très convivial
- La recherche à partir d'une sous-structure, d'une réaction ou bien d'une activité biologique
- Plus de 35,000 nouvelles réactions par an, prises dans 100 des revues les plus importantes
- Des sommaires graphiques complets des articles, avec un dessin de la réaction globale
- Fourniture de texte *via ISI Document Solution™*
- Un signalement bibliographique complet de chaque article, y compris le résumé de l'auteur
- Les co-ordonnées des auteurs et des éditeurs

Index CHEMICUS™

Index Chemicus est une base de données unique qui répertorie les nouveaux composés de la chimie organique, indexés à partir des périodiques de recherche chimique. Ayant une mise à jour mensuelle. *Index Chemicus* vous offre:

- Un logiciel de dessin et de recherche des structures
- Des structures moléculaires qui sont toutes cherchables
- Un signalement bibliographique complet de chaque article, comprenant le résumé de l'auteur
- Un dessin de la préparation de chaque substance
- Les activités biologiques des substances
- Des classes de composés
- Des commentaires utiles des indexeurs
- Indexation des substances intermédiares expérimentales
- La possibilité d'importer et d'exporter les données, pour les utiliser avec d'autres logiciels

Être le premier dépend des outils de recherche que vous employez

Pour recevoir un échantillon gratuit de *Index Chemicus* ou de *ChemPrep* sur CD-ROM, veuillez contacter l'ISI dès aujourd'hui:

EMAIL: cmackenzie@isinet.com
Téléphone: +44 1895 270016
Télécopie: +44 1895 256710

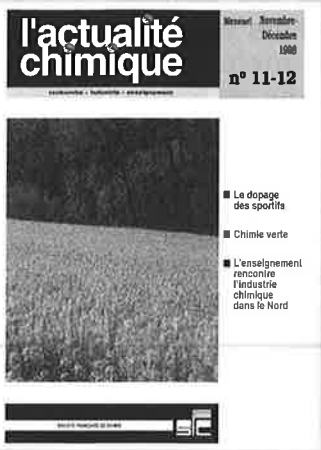
www.isinet.com

ISI®

Institute for Scientific Information®

ISI Europe, Brunel Science Park, Uxbridge, UB8 3PQ, GB

SOMMAIRE



Colza hybride Synergy : coobtention INRA. Photo : J. Weber. Dr. (voir article p. 22).

ÉDITORIAL

- Réflexions sur *L'Actualité Chimique*, par B. Sillon 2

RECHERCHE

- Le dopage des sportifs. Techniques de dosages et préparation d'échantillons : état de l'art actuel, développements futurs, par M.-F. Grenier-Loustalot 3
- Un ligand «non innocent» en chimie de coordination : la famille des dithiolènes, par M. Fourmigué, B. Domercq 9
- La chimie et la police scientifique, par A. Lamotte 14
- Catalyse et lipochimie. Nouveaux développements de composés d'origine végétale pour des applications non alimentaires, par Y. Pouilloux, J. Barrault .. 22
- Réflexions sur la chimie physique, par D. Markovitsi, R. Lavery 26

INDUSTRIE

- Les industries chimiques du Nord de la France, par J. Fournier 29

ENSEIGNEMENT

- Les Doctoriales 1997. Comment améliorer l'insertion socioprofessionnelle des docteurs ? Une expérience vécue, les «Doctoriales 97 », Angers, 14-19 septembre 1997, par A. Gorgues 32

HYGIÈNE / SÉCURITÉ / ENVIRONNEMENT

- Diesel et santé 35

HISTOIRE DE LA CHIMIE

- Chimie et chimistes dans l'Expédition d'Égypte (1798-1801), par P. Fournier, C. Viel, J. Fournier 37
- Le retour de l'hypothèse radiative de Jean Perrin, par X. Bataille, G. Bram, A. Fuchs 47

INFORMATIONS GÉNÉRALES 50

MANIFESTATIONS

- Les 15e Journées françaises de spectrométrie de masse, par M. Becchi 55
- Calendrier 56

ACTIVITÉS DE LA SFC 58

INDEX 1998 61

BOURSE DE L'EMPLOI 64

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

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

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

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

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : E. Bordes (div. Cata.), J. Buendia (SCI), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), A. Lubineau (div. Chim. org.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire.) et un représentant des clubs de jeunes.

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

Édition

Société Française de Chimie.
Directeur de la publication : Marc Julia, ancien 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 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

Tarifs 1999

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 : novembre-décembre 1998

Index des annonceurs

BP Chemicals ..... IIIe de couv.
CFE ..... IVe de couv.
Edif ..... p. 34
ISI-Europe ..... IIe de couv.
JE 99 ..... p. 31
PPG ..... p. 28
Sanofi Chimie ..... p. 21
SFC ..... p. 8

Réflexions sur L'Actualité Chimique

La Société Française de Chimie souffre peut-être comme d'autres sociétés savantes françaises du « syndrome des Gaulois » qui se traduit par l'existence de nombreuses sociétés ou groupes qui tous se réclament peu ou prou de la chimie, mais ne se reconnaissent pas dans la SFC. Cette regrettable situation, maintes fois constatée sans que l'on ait pu y apporter remède, est une faiblesse que l'on peut apprécier par le nombre d'adhérents très modeste au regard de l'importance de notre recherche et de notre industrie.

Vitrine de la SFC, *L'Actualité Chimique* peut-elle contribuer à augmenter l'audience de la Société, en faisant en sorte que tous ceux dont l'activité touche à la chimie s'en rapprochent ?

Cette question a été largement débattue au comité de rédaction, à la conférence des présidents de divisions, et au conseil d'administration, et je vous livre, en bref, quelques aspects de la politique rédactionnelle sur lesquels nous envisageons des efforts :

– Faire en sorte que certains articles scientifiques éclairent l'actualité (à cet égard dans ce numéro, on trouvera un article sur l'analyse des produits dopants utilisés par les sportifs, et un compte rendu d'une étude du CNRS intitulée « Diesel et santé »).

– Donner davantage de brèves informations sur les nouveautés scientifiques en provenance du monde entier.

– Augmenter les contacts avec les ministères, l'Académie des sciences, les grands organismes publics, les agences de l'État, et informer les lecteurs en ce qui concerne les réflexions à long terme, les politiques de recherche...

– Être à l'écoute des régions qui sont souvent des acteurs importants dans le domaine de la recherche et du développement.

– Donner la parole aux petites et moyennes entreprises du domaine de la chimie, afin de faire connaître les besoins en formation et recherche, et, parallèlement, présenter les laboratoires du secteur public, leurs axes de recherche, leurs moyens, leurs résultats...

– Jouer un rôle dans une politique plus générale de francophonie, en nouant ou en renouant des relations avec les sociétés chimiques des pays francophones.

La réalisation de ces objectifs implique que nous mettions en place une équipe rédactionnelle constituée de chefs de rubrique, pour la recherche, l'industrie, l'enseignement, l'hygiène/sécurité/environnement, l'histoire de la chimie, qui, avec les correspondants des divisions, constitueront le réseau pour la collecte des informations.

Pour certains contacts industriels, en particulier vers les PMI, PME, le jeu des « interviews » (pardon à la francophonie !) sera nécessaire avec la participation de journalistes professionnels.

Enfin, les libres propos et courrier des lecteurs rendent une revue vivante, et nous espérons, en particulier en cette période de réflexion intense sur l'organisation de la recherche, que les membres de la SFC profiteront de la tribune qui leur est offerte.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Le dopage des sportifs

Techniques de dosages et préparation d'échantillons : état de l'art actuel, développements futurs

Marie-Florence Grenier-Loustalot* *directeur du Service Central d'Analyse du CNRS*

Summary : ***Doping in sport***

Doping control has become one of the strongest measures to reduce the impact of doping in sport. The rationale for doping control is based on the need to maintain both ethical and medical principles. Among the banned pharmacological substances, the most relevant to sports medicine are anabolic agents, stimulants, narcotics, peptide hormones, diuretics, masking agent and andregenic beta-blockers. Optimised use of state of the art analytical methodology and suitable quality control mechanisms. Warrant reliability in the laboratory - adequate interpretation of results requires knowledge of pharmacology, toxicology and dring metabolism.

Mots clés : ***Contrôle anti-dopage, méthodes analytiques, substances interdites.***
Key words : *Doping control, analytical methodology - doping of banned substance.*

La définition du dopage par la commission médicale du Comité International Olympique (CIO) est fondée sur l'interdiction de classes pharmaceutiques de substances (IOC, 1995). Cette définition a l'avantage d'interdire également de nouvelles substances dont certaines, avec l'évolution des recherches au laboratoire, pourraient avoir été créées spécifiquement dans un but de dopage.
L'efficacité de la lutte antidopage ne repose pas sur une multiplication du nombre de contrôles effectués mais sur une amélioration de leur cible (notamment un meilleur suivi du sportif en période d'entraînement) et surtout sur la détection, la sensibilité et la marge de fiabilité des résultats obtenus à partir de l'échantillon recueilli.

La mission des laboratoires spécialisés (Lafarge, 1994) dans la détection des substances dopantes est complexe. Rechercher dans un échantillon (urinaire) ponctuel, de faible volume, la présence éventuelle de l'un des 300 principes actifs proscrits et/ou de leurs métabolites et à quelque niveau de concentration que ce soit, sans aucun diagnostic chimique permettant d'orienter les recherches vers l'une ou l'autre catégorie de substances, nécessite un procédé extrêmement précis, tant au point d'une préparation de l'échantillon que de la méthodologie mise en œuvre et de l'interprétation des résultats. D'année en année, le développement inflationniste des listes de substances proscrites nécessite, de la part des chercheurs, une activité permanente de R et D pour mettre au point et/ou améliorer les méthodes de détection.

Cette mission devient presque « irréelle » lorsque, à ces impératifs analytiques, s'ajoute l'obligation de rendre les résultats, souvent en moins de 24 heures…

* Service Central d'Analyse, échangeur de Solaize, BP 22, 69390 Vernaison. Tél. : 04.78.02.22.00. Fax : 04.78.02.41.74.
E-mail : mf.grenier-loustalot@sca.cnrs.fr

Contraintes imposées par la commission médicale du CIO

Diversité chimique et physico-chimique des substances proscrites

De façon très schématique, on peut actuellement classer les principes actifs proscrits en six grandes classes :

- **a** : les stimulants ou excitants.
- **b** : les anabolisants naturels ou synthétiques.
- **c** : les narcotiques et analgésiques.
- **d** : les bêta-bloquants.
- **e** : les diurétiques et produits masquants.
- **f** : les hormones peptidiques et analogues.

Tous les dopants naturels ou de synthèse (**a** à **e**) ont comme caractéristique physico-chimique commune des poids moléculaires, assez bas (inférieurs à 500), qui permettent leur détection par des méthodes analytiques usuelles type couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC-MS).

Les seules limites à la détection des xénobiotiques tiennent aux contraintes liées au prélèvement, qui ne fournissent aux analystes que des échantillons ponctuels de volume limité d'un liquide biologique, pas toujours le mieux adapté aux recherches à effectuer. De plus, en ce qui concerne les substances endogènes, le fait de les détecter et de les doser s'avère insuffisant pour permettre aux instances disciplinaires de conclure au dopage.

Plus récemment, sont apparues dans l'arsenal thérapeutique, grâce aux progrès de la synthèse organique et du génie génétique, des substances apparentées aux hormones peptidiques (**f**), c'est-à-dire à un assemblage d'acides aminés ayant la propriété de stimuler la sécrétion endogène de facteurs tels que les stéroïdes androgènes (HCG, LH...) ou les corticoïdes (ACTH).

Ces molécules se distinguent des précédentes par des poids moléculaires nettement plus élevés (*tableau I*), ce qui rend plus difficile leur caractérisation. De plus, elles sont présentes dans l'organisme à de très bas niveaux de concentrations, très variables d'un individu à l'autre, et sont considérablement modifiées par divers paramètres environnementaux comme l'effort, le stress ou/et la fatigue.

On remarque que les différences fondamentales de structure de ces classes de substances et, à l'intérieur de ces classes, des différents produits conduisent nécessairement à utiliser toute une série de techniques de détection particulières.

Tableau I - Exemples de poids moléculaires de quelques molécules à détecter (Bonnaire et Lafarge, 1995).

Classes des produits actifs	Exemples de substances	Masse moléculaire (Mw)
a Excitants stimulants	Amphétamine Cocaïne	135 303
b Anabolisants matériels ou synthétiques	Nandrolone Testostérone	274 288
c Narcotiques et analgésiques	Dextromoramide Propoxyphène Morphine	392 339 285
d Bêta-bloquants	Pindolol Acébutol Propanolol	248 336 259
e Diurétiques et produits masquant	Acide éthacrinique Furosémide Canrérone	303 330 340
f Hormones peptidiques	HGH LH EPO	22 400 30 000 30 400

Produits sujets à certaines restrictions

Une certaine quantité de produits sont sujets à certaines restrictions, en particulier :

- Alcool (**a**)
- Marijuana (**b**)
- Anesthésiques locaux (**c**)
- Corticostéroïdes(**d**)
- Certains bêta-bloquants(**e**).

Méthodes prohibées

- Transfusion sanguine (**a**)
- Manipulations chimiques, physiques et pharmacologiques (**b**).

Plusieurs méthodes de dopage sont prohibées, en particulier la transfusion de sang, de globules rouges et de dérivés du sang (**a**), ainsi que des manipulations chimiques, physico-chimiques et pharmacologiques (**b**) qui peuvent altérer l'intégrité et la validité des échantillons d'urine.

En conclusion, l'incidence réelle du dopage est maintenant bien connue. Si l'on se rapporte aux statistiques de la commission médicale CIO (IOC Lausanne 1995), on remarque que seulement 1,4 % des échantillons testés contiennent des substances interdites ; sur plus de 90 000 échantillons analysés, 71 substances prohibées ont été détectées (*figure 1*).

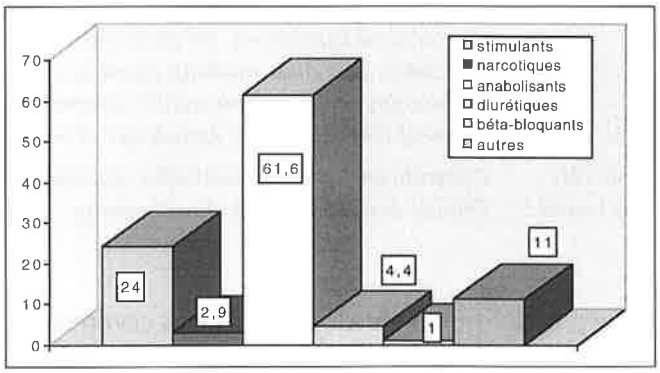


Figure 1 *- Pourcentage des différentes classes de drogues détectées dans 1 278 échantillons contenant des substances interdites sur 93 680 échantillons analysés dans le monde par les laboratoires accrédités du Comité International Olympique en 1994.*

De même, il faut noter que les stéroïdes anabolisants sont les plus utilisés (62 % de cas positifs), suivis par les stimulants (24 %) et les diurétiques (4 %). L'incidence des hormones peptidiques est faible.

Techniques analytiques mises en œuvre et techniques de dosage. État de l'art actuel

Les techniques analytiques employées sont pratiquement les mêmes dans tous les laboratoires actuellement accrédités au niveau international (Lafarge 1994 ; Bonnaire et Lafarge 1995 ; IOC Lausanne 1995 ; Segura, 1996 ; Donike *et al.*, 1988 ; Segura *et al.*, 1993 ; Delobelle *et al.*, 1994 ; Bailloux et Treguier, 1994).

Un premier stade analytique de dépistage « dit rapide » (Delobelle *et al.*, 1994) met en œuvre des méthodes immunologiques ou radio-immunologiques, des méthodes séparatives types (chromatographies en phase gazeuse et en phase liquide, GC et HPLC) et des techniques de couplage type chromatographie-spectrométrie de masse, (GC-MS, HPLC-MS) chromatographie-détection à émission atomique (GC-AED).

Il est évidemment primordial que soit recherchée, à ce niveau, la sensibilité de détection maximale pour éviter que des échantillons soient déclarés faussement négatifs.

Ce premier niveau analytique doit permettre de trier les échantillons afin de sélectionner rapidement ceux qui contiennent des substances proscrites ou plus généralement qui présentent des profils anormaux.

Le deuxième stade analytique (Bailloux et Treguier, 1994) consisterait à identifier formellement les constituants (proscrits ou non) détectés lors du premier stade analytique, à rechercher les différents métabolites éventuellement présents, à déterminer les concentrations et à tenter de définir aussi précisément que possible le produit initialement utilisé en recherchant dans ce dernier la présence d'autres principes actifs ou excipients caractéristiques.

A ce stade, différentes techniques de couplage chromatographiques liquide ou gazeuse avec la spectrométrie de masse sont utilisées.

Méthodes de dépistage rapide

Les techniques analytiques, mises en œuvre pour cette première approche, sont pratiquement imposées par les contraintes propres aux contrôles antidopage :

- matrice homologue complexe (volume de l'échantillon d'urine (60 mL minimum),
- recherche systématique sur tous les échantillons de l'ensemble des substances prohibées,
- détection des produits proscrits à quelque niveau de concentration que ce soit,
- et enfin, **nécessité d'obtention rapide des résultats**.

Tableau II - Classe de produits actifs. Procédures d'analyses.

Classes de produits actifs	Traitement de l'échantillon[1]	Méthodes[2]
Stimulants volatils (Farre *et al.*, 1993 ; Solans *et al.*, 1994) (~ 100 produits actifs)	Aucun	GC-FID
Bêta-bloquants, narcotiques et analgésiques (150 produits actifs)	Dérivation D_1	GC-MS
Diurétiques. Produits masquants (Ventura *et al.*, 1993)	Dérivation D_2	GC-MS
Anabolisants bêta-agonistes (Donike *et al.*, 1994 ; Kicman *et al.*, 1990)	Dérivation D_3	GC-MS
Opiacés	Aucun	Polarisation de fluorescence
Sédatifs	Aucun	Polarisation de fluorescence
Cocaïne – cannabis (Farre *et al.*, 1993)	Aucun	Immuno-enzymologie

[1]Traitement de l'échantillon :
D_1 = hydrolyse enzymatique et dérivation par dérivés trifluoroacétiques.
D_2 = hydrolyse acide et extraction à divers pH et méthylation.
D_3 = préparation, hydrolyse enzymatique et dérivation par dérivés sillylés.
[2]Méthodes :
GC-FID (chromatographie en phase gazeuse-détection ionisation de flamme.
GC-MS couplage chromatographie spectrométrie de masse – fragmentation sur 3 ions.

A ce niveau, toutes les méthodes immunologiques et chromatographiques ainsi que les techniques de couplages chromatographie gazeuse-spectromètre de masse sont mises en œuvre pour pouvoir analyser sans procédure de purification préalable des matrices biologiques complexes.

Les différentes procédures analytiques de tri et de dépistage concernent :

- soit des classes rapides de substance dont les composants présentent des structures chimiques voisines,
- soit des groupes de produits dont la détection et la caractérisation nécessitent la formation de dérivés d'un certain type (dérivations des composés).

Le *tableau II* indique les différentes procédures analytiques actuellement utilisées.

Procédures analytiques

Les produits stimulants

Cette classe de produits (dérivés de l'amphétamine (Solans *et al.*, 1994), cocaïne et dérivés métaboliques (Farre *et al.*, 1993), mésocarb, méthamphétamine, méthyl phénidate (Solans *et al.*, 1994), salbutanol par exemple, (isomère dextrogyre D) est très hétérogène et contient une centaine de principes actifs, pratiquement tous analysables par chromatographie en phase gazeuse avec une détection sélective.

Les substances sont caractérisées, par chromatographie en phase gazeuse, sans traitement de l'échantillon au préalable d'après leur temps de rétention relatif à un étalon interne. Dans certains cas, des traitements enzymatiques (hydrolyses) avec des sulfatases sont nécessaires pour fractionner les conjugaisons et pouvoir, détecter les métabolites plus aisément (cas de Mésocarb).

Les narcotiques, analgésiques et bêta-bloquants

Il est nécessaire de traiter les échantillons. Une même procédure permet après hydrolyse enzymatique et formation de dérivés trifluroacétiques de détecter les substances appartenant à différentes classes : bêta-bloquants, narcotiques et analgésiques (cas de l'analyse de la buprénorfine, codéine et son dérivé métabolique au cours du temps (morphine), héroïne (détection de la 6-monoacétylmorphine), dextrométhorphane (détectée sous son dérivé métabolique dextrorphane (isomère L).

Les identifications sont réalisées, le plus souvent, par analyse GC-MS et acquisitions en mode fragmentographique sur trois ions caractéristiques par substances réactives.

Les anabolisants et bêta-agonistes

Cette classe de substances est la plus complexe. Elle regroupe des hormones naturelles, des stéroïdes anabolisants de synthèse et des bêta-agonistes en particulier les composés types nandrolone, testostérone et épi-stestostérone, dihydrotestostérone, méthyltestostérone, xymétholone, mestanolone... (Kikman *et al.*, 1995 ; Ventura *et al.*, 1993 ; Donike *et al.*, 1985).

Au niveau des analyses rapides, en plus de l'identification des xénobiotiques dont la détection n'est possible dans la

plupart des cas que par l'intermédiaire de métabolites caractéristiques, une estimation quantitative des hormones naturelles est effectuée pour déterminer le profil stéroïdien de l'échantillon et le comparer aux profils normaux.

Les analyses sont effectuées en couplage CG-MS en mode fragmentographique sur un ion pour la quantification de chaque hormone dosée, et trois ions caractéristiques pour la recherche des bêta-agonistes et des métabolites principaux des substances xénobiotiques.

Les diurétiques et produits masquants

Plus limités en nombre, les produits constituants cette classe de substances les plus courants (spironolactone et acétozolamide...) sont recherchés également en couplage GC-MS (trois ions caractéristiques par produit) après hydrolyse acide, extraction à divers pH et méthylation.

Produits recherchés par des méthodes immunologiques

Certaines substances (ou groupes de substances) font l'objet d'une recherche par des techniques immunologiques pour gagner en sensibilité ou parce que leur détection est difficile à inclure dans les différentes méthodes présentées ci-dessus. On recherche systématiquement, par ces méthodes, les opiacés, le cannabis, la cocaïne et des sédatifs. Hormis une centrifugation, il n'y a aucune préparation d'échantillon.

En conclusion, après cette détermination d'analyse de premier niveau qui nécessite un contrôle extrêmement strict, aussi bien des protocoles de préparation des échantillons que du bon fonctionnement des appareils utilisés, toute dérivation observée (hors des normes de tolérance admise tant pour l'analyse que pour la sensibilité de l'appareillage) nécessitera la reprise complète du protocole analytique.

Afin de cerner très rapidement les différents problèmes, un programme de contrôle supplémentaire effectué par ajout de témoins tests (de composition connue dans la série d'échantillons à traiter) permet de vérifier la fiabilité de chaque procédé analytique utilisé.

Cependant, à l'issue de ces caractérisations et quantifications, environ 10 % des échantillons nécessitent des analyses complémentaires.

Méthodes de dépistage spécifiques

A ce stade, sont analysés les échantillons urinaires qui présentent au niveau de l'analyse rapide des anomalies, tant au niveau substances prohibées que substances inconnues (environ 10 % des échantillons).

Cas des échantillons contenant des substances inconnues

Seul un petit nombre d'échantillons contiennent des substances non répertoriées, car l'accumulation des données analytiques, au cours du temps, permet de localiser dans chacune des procédures d'analyse une certaine quantité de substances non dopantes.

L'identification de ces produits inconnus est extrêmement intéressante, car outre l'élargissement de la banque de données constituée, on peut aussi détecter et découvrir de nouvelles substances dopantes en cours d'essai chez les athlètes.

Par comparaison des données obtenues avec des échantillons témoins (blancs), et déterminées le plus souvent à partir de méthodes analytiques usuelles, on arrive à identifier le ou les substances inconnues.

Cas des échantillons présentant une substance proscrite lors de dépistage rapide

Les échantillons sont réanalysés selon une procédure de confirmation qui comprend :

- la préparation en parallèle de trois échantillons témoins : un blanc urinaire, l'échantillon suspect, et un échantillon constitué de références biologiques ou synthétiques connues (modélisation de l'échantillon suspect),
- une première analyse en séquence rapide précédemment décrite (vide super),
- une deuxième série d'analyse sur un appareillage différent, permettant de compléter et de confirmer la première série d'analyse et de contrôler la précision,
- la comparaison des données et la quantification des espèces.

Cas des échantillons présentant des profils stéroïdiens anormaux

L'analyse des profils stéroïdiens est systématique car un certain nombre de substances dopantes peuvent modifier certains paramètres biologiques et par voie de conséquence les profils urinaires hormonaux.

Tableau III - Substances recherchées dans un profil stéroïdien d'un échantillon en GC-MS.

Substance	Ion*
Méthyltestostérone	301
Épi-étiocholanolone	434
Androstérone	434
Étiocholanolone	434
Déhydroépi-androstérone (DHEA)	434
Épi-androstérone	432
Épi-stestostérone	432
5a Androstanedione	275
Déhydrotestostérone	434
D4 Androstenedione	430
Testostérone	432
11.D.OH Androstérone	522
11.D.OH Étiocholanolone	522

*ion moléculaire spécifique caractéristique permettant lors de l'analyse moléculaire de l'échantillon de détecter et quantifier la substance chimique à doser.

Ces dosages hormonaux (par méthodes immunologiques et couplage GC-MS) s'effectuent actuellement dans le cadre de recherche menées au niveau européen sur douze constituants (*tableau III*) comprenant en particulier la testostérone et l'épi-testostérone, selon des procédures décrites et en référence avec une table de calibration comprenant trois niveaux de concentration par substance dosée.

Les dossiers réunissant tous les résultats relatifs aux échantillons analysés considérés anormaux sont transmis à la **Commission Nationale de Lutte contre le Dopage** pour que soient réalisés, sur les athlètes concernés, des examens supplémentaires afin de déterminer si les anomalies biologiques constatées sont ou ne sont pas d'origine pathologique.

Développements futurs

A l'heure actuelle, tous les laboratoires ayant des activités de recherche dans ce domaine, ont des programmes sur les effets des produits dopants et réalisent un suivi biologique des sportifs de haut niveau.

Les nouvelles orientations sont dues, le plus souvent, à l'utilisation de plus en plus fréquentes d'hormones naturelles présentes dans l'organisme.

Ces substances sont parfois difficiles à détecter dans des conditions où sont réalisés les contrôles antidopage. Il faudrait que les techniques utilisées déterminent ce qui provient des sécrétions endogènes et ce qui peut provenir d'un apport extérieur.

De presque exclusivement toxicologique, la recherche a donc pris à l'heure actuelle une dimension médicale et biologique.

Outre ces nouvelles orientations, les principaux axes de la recherche antidopage traditionnellement appliqués demeurent :

- la connaissance du métabolisme de nouvelles substances xénobiotiques susceptibles d'avoir des effets dopants,
- l'étude des seuils critiques d'éliminations de ces produits dans les conditions particulières d'effort physique intense,
- l'amélioration constante des techniques de détection en particulier au niveau des seuils de sensibilité.

Cependant, différentes possibilités de détection sont actuellement développées. Elles sont basées sur l'analyse indirecte de marqueurs indiquant l'utilisation des substances prohibées, ainsi que l'analyse de spécimens biologiques autres que les échantillons d'urine.

Si on développe succinctement ces différents points :

- la première alternative serait une approche relativement souple pour détecter l'utilisation de stéroïdes anabolisants, par l'étude des différents profils des stéroïdes endogènes dans les urines,
- la deuxième alternative serait l'analyse de produits suspects dans différents fluides biologiques. Le sang apparaît être le produit le plus représentatif ; cependant, il peut offrir des avantages certains mais aussi quelques inconvénients (Donike *et al.*, 1994).

L'analyse des hormones peptidiques dans le sang présente un champ d'investigation et de grand intérêt (Segura *et al.*, 1991). En effet, l'utilisation de ces derniers est devenue une des préoccupations majeures des responsables de la lutte antidopage dans le monde. Parmi ces substances, on trouve en particulier l'hormone gonadotrophine chorionique (hCG), l'hormone de croissance (HGH) et l'érythropoïétine (EPO). Les hormones peptidiques de synthèse qui peuvent être utilisées actuellement sont, soit identiques, soit très voisines, au niveau de la structure chimique des hormones naturelles, et leur distinction par des caractéristiques physiques ou chimiques s'avère impossible. Elles sont actuellement dosées par des techniques immunologiques, mais il faudrait pouvoir se référer à des normes quantitatives pour être capable de caractériser un apport exogène de telles substances.

La troisième alternative serait la possibilité d'utiliser d'autres prélèvements tels que la salive ou les cheveux. Pour ces derniers, il convient, compte tenu des premiers résultats de la littérature, concernant des données recueillies sur des poils d'animaux (Polettini *et al.*, 1995 ; Gleixner *et al.*, 1997), de faire la part entre le théorique envisageable et ce qui peut être mis en œuvre avec de raisonnables chances de succès. Actuellement, il est possible de retrouver, sans difficultés majeures, les traces de consommations chroniques de stupéfiants qu'il s'agisse d'opiacées, de cocaïne ou/et d'amphétamines.

Par contre, en matière de dopage, aucune étude systématique sur des échantillons parfaitement maîtrisés et d'origine sportive différente n'a jamais été faite et, si en théorie l'analyse du cheveu est intéressante, de nombreuses questions demeurent actuellement sans réponses.

En effet, si l'on prend pour exemple la détection des substances comme les corticostéroïdes qui sont interdites lors des compétitions, mais autorisées en dehors de ces périodes, imposera de valider pleinement les techniques analytiques afin de fournir toutes les garanties scientifiques face aux critiques et contestations qui, compte tenu des intérêts en jeu, ne manqueront pas.

Il faudra ainsi, pour conclure, démontrer que ces consommations coïncidaient avec une période de compétition. Une démonstration qui peut s'avérer très délicate, étant donnés que la texture et la croissance capillaire peuvent varier d'une personne à une autre, d'un continent à un autre.

En conclusion, le contrôle antidopage est actuellement une discipline en pleine expansion demandant une connaissance scientifique de pointe au point de vue technologique. Une très bonne collaboration multidisciplinaire s'avère nécessaire pour mener à bien ce projet.

Références

- Ayotte C., Goudreault D., Charlebois A., Testing for natural and synthetic anabolic agents in human urine, *J. Chromatogr. B Biomed Appl.*, **1996**, 687, p. 3-25.
- Bailloux D., Tréguier C., Les analyses de deuxième niveau, *Analysis Magazine*, **1994**, *22*, M, p. 17-20.
- Bonnaire Y., Lafarge J.-P., Peptides et dopage : un nouveau challenge pour les laboratoire, *Science et Sport*, **1995**, p. 10-11.
- Delobelle J.-M., Penard I., Saligot J.-P., Witz X., Les méthodes de dépistage rapide, *Analysis Magazine*, **1994**, *22*, M 14-M 16.
- Donike M., Adamietz B., Opfermann G., Die Normberegiche für Testosteron – und Epitestosteron – Urinspiegel sorvie des Testosteron / Epitestosteron – Quotienten. in « *Training und Sportzur Prävention und Rehabilitation in der technisurten umwelt.* » Ed : Springer Verlag Berlin/Heidelberg, **1985**, p. 503-507.

- Donike M., Geyer H., Gotzman A., Blood analysis in doping control : advantages and disadvantages. Eds P. Hemmers bach, K.I. Birkeland in *Blood samples in doping Control Oslo,* **1994**, p. 75-92.
- Donike M., Geyer H., Gotzmann H., Dope analysis in Belloti P. Benzi G. Ljungquist A (Eds.) *: Official proceedings of the International Athletic Foundation World Symposium on doping in sport, Florence IAAF,* **1988**,p. 53-87.
- Donike M., Rauth S., Mareck-Engelke V., Geyer H., Nitschke R., Evaluation of longitudinal sudies, the determinations of subject based reference ranges of the testosterone, epitestosterone ratio. In. Donike, Geyer, Gotzmann, MareckEngelke, Rauth (Eds) Recent advances in doping anaysis : Proceeding of the 11th Cologne Workshop on dope analysis Köln. *Sport und Buch Strauss,* **1994**, p. 33-39.
- Farré M., de la Torre R., Llorente M., Alcool and cocaine interactions in human, *J. Pharmacol. Exp. Ther.,* **1993**, *266,* p. 1364-73.
- Gleixner A., Sauerwein H., Meyer H.D., Accumulation of xenobiotic anabolic steroïds éthinyloestradiol and méthyltestostérone in calf hair : *Food and Agricultural Immunology,* **1997**, p. 927-35.
- International Olympic Committee, Medical code and explanatory document. Lausanne, *IOC,* **1995**, p. 5.
- IOC Medical Commission, **1995**, Internal statistics report, Lausanne IOC 1995.
- Kicman A.T., Brooks R.V., Collyer S.C., Criteria to indicate testosterone administrations, *Br. J. Sports Med,* **1990**, *24*, p. 253-264.
- Kicman A.T., Coutts S.B., Walker C.J., Corvan D.A., Proposed confirmation procedure for detecting 5-dehydrotestosterone doping in male athletes, *Clin.Chem,* **1995**, *41*, p. 1617-1627.
- Lafarge J.P., Missions, organisations et fonctionnements des laboratoires antidopages, *Analysis Magazine,* **1994**, *22*, M 10 – M 13.
- Polletini A., Segura J., Gonzalez G., de la Torre R., Montagna M., Clenbuterol and b adrenergic drugs detected in hair of traited animal by Elisa, *Clin. Chem.,* **1995**, *41*, p. 945-946.
- Segura J., de la Torre R., BadiA R., *Potential use of peptide hormones in sport* (Ed) M.M. Reidenberg : the clinical pharmacology of biotechnology products, Amsterdam, Elsevier Science Publishers, **1991**, p. 257-274.
- Segura J., Pascual J.A., Ventura R., Ustaran J.I., Cuevas A., Gonzales R., International cooperation in analytical chemistry experience of antidoping control at the XI Pan american game,. *Clin. Chem.,* **1993**, *39*, p. 836-845.
- Segura J., Doping control in sport medicine, *Therapeutic Drug Monitoring,* **1996**, *18*, p. 471.
- Solans A., de la Torre R., Segura J., Simultaneous detection of methylphenidate and its main metabolite ritalinic acid, in doping control, *J. Chromatogr.,* **1994**, *658,* p. 380-4.
- Ventura R., Nadal T., Alcade P., Pascual J.A., Segura J., Fast screening methods for duiretics probenecid and other compounds of doping interest, *J. Chromatogr,* **1993**, *655,* p. 233-242.

• La sécurité dans les laboratoires
• Produits chimiques et danger
• Chimie et environnement

A l'occasion des 15e Jirec (Besançon, mai 1998), des articles parus dans *L'Actualité Chimique* de 1980 à 1998 ont été sélectionnés et regroupés (317 pages), et sont maintenant disponibles à la SFC au prix de 100 F (+ 30 F de frais de port).

Réalisation : Nicolas Cheymol, Bernard Montfort.

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

Un ligand « non innocent » en chimie de coordination : la famille des dithiolènes

Marc Fourmigué* *directeur de recherche,* **Benoît Domercq*** *doctorant*

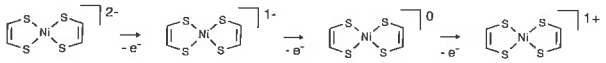
Summary : ***A non-innocent ligand in coordination chemistry : the dithiolene complexes***

Dithiolene complexes, built from two thiolate bridged by a conjugated ethylenic or aromatic moiety are known to exhibit a variety of oxidation states. Their peculiar electronic structure, with a small HOMO-LUMO gap, allows strong optical transitions to be observed in the NIR with a possible application as laser dyes. Besides, the strong delocalization of the spin density on the dithiolene ligands in the paramagnetic complexes leads to molecular solids with cooperative electronic properties (antiferromagnetism, metallic conductivity or superconductivity) or low-dimensional magnetism (spin chains, spin ladders).

Mots clés : ***Complexes dithiolènes, métallocènes, matériaux moléculaires, magnétisme.***
Key-words : *Dithiolene complexes, metallocenes, molecular materials, magnetism.*

Connus depuis le début du siècle, les complexes dithiolènes de métaux de transition n'ont vraiment attiré l'attention qu'à partir de 1962, quand plusieurs études électrochimiques ont mis en évidence la grande richesse électrochimique de ces complexes, qui se traduit par une multiplicité d'états redox accessibles pour un complexe donné [1]. Le ligand dithiolène lui même est formé de deux thiolates reliés par un pont conjugué, éthylénique ou aromatique.

Ce ligand bidentate confère aux complexes métalliques dans lesquels il est associé des propriétés optiques et électrochimiques fort différentes de celles de l'analogue non conjugué comme l'éthanedithiolate. Ainsi, le complexe plan carré du nickel (II) et du ligand dithiolène le plus simple, noté edt, $Ni(edt)_2^{2-}$, peut s'oxyder réversiblement en espèce monoanionique $Ni(edt)_2^{1-}$ puis en complexe neutre $Ni(edt)_2^{0}$ et même en complexe cationique $Ni(edt)_2^{1+}$.



La fonctionnalisation du ligand edt^{2-} par des groupements attracteurs (R = -CN, $-CO_2R$, $-CF_3$) permet de stabiliser les complexes sous leur formes les plus réduites alors que des groupements donneurs d'électrons (R = -Ar, $-C_nH_{2n+1}$, $-SC_nH_{2n+1}$) permettent d'atteindre des états d'oxydation élevés stables. On dispose donc d'une palette très large de complexes dont on peut adapter les potentiels redox dans une large gamme par simple substitution (*figure 1*).

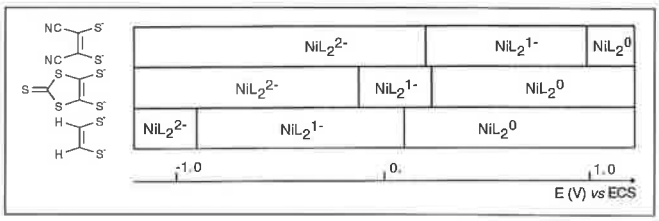


Figure 1 *- Évolution des potentiels redox NiL_2^{2-}/NiL_2^{1-} et NiL_2^{1-}/NiL_2^{0} en fonction de la nature des substituants sur le ligand dithiolène.*

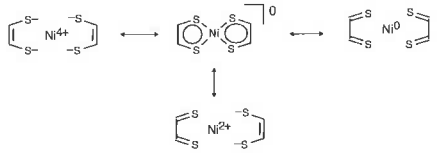
Ces complexes possèdent, du fait de leur structure électronique particulière, des bandes d'absorption intenses dans le proche infrarouge (NIR) - comparables à celles de systèmes π de grande extension spatiale comme les naphtocyanines -, qui ont permis d'envisager leur utilisation comme colorant dans des lasers à liquide émettant dans le NIR, et ce d'autant plus que ces molécules possèdent une grande stabilité thermique et photochimique. D'autre part, dans cette série redox, les complexes tels que $Ni(edt)_2^{1-}$ et $Ni(edt)_2^{1+}$ sont paramagnétiques (S = 1/2). Le choix de ligands dithiolènes spécifiques, qui conduisent à des interactions intermoléculaires importantes dans les solides cristallins formés à partir de ces espèces paramagnétiques, permet l'élaboration de matériaux conducteurs, supraconducteurs, magnétiques variés.

Marc Fourmigué est le lauréat 1997 de la division Chimie de coordination de la SFC

* Institut des Matériaux de Nantes (IMN), UMR 6502 CNRS-Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 03. Tél. : 02.40.37.39.15. Fax : 02.40.37.39.95.
E-mail : fourmigue@cnrs-imn.fr

Du caractère non innocent du dithiolène

Examinons de plus près les complexes mentionnés plus haut. Si $Ni(edt)_2^{2-}$ peut s'écrire sans ambiguïté comme un complexe du Ni^{2+}, d^8 avec deux ligands dianioniques edt^{2-}, qu'en est-il du complexe oxydé $Ni(edt)_2^0$? S'agit-il d'un complexe du Ni^{4+} - peu probable - avec deux ligands edt^{2-} ? Ou plutôt d'un complexe du Ni^{2+} coordiné à un ligand edt oxydé en sa forme dithiocétone et un ligand edt^{2-} ? Ou même d'un complexe du Ni^0 - peu probable aussi - avec les deux ligands edt oxydés en dithiocétone ? Aucune de ces possibilités extrêmes n'est parfaitement convaincante, ces complexes ne peuvent être regardés comme de simples complexes de coordination d'un ion métallique à un degré d'oxydation bien défini et de ligands eux-même de charge connue.



Il nous faut ici considérer le complexe dans son ensemble, comme nous avons l'habitude de le faire pour une molécule organique aromatique, possédant un nuage d'électrons π (et d'électrons d) délocalisé. Le diagramme d'orbitales calculé pour une molécule comme $Ni(edt)_2^0$ montre que les orbitales frontières HOMO et LUMO sont respectivement les combinaisons en phase et antiphase de l'orbitale frontière (de type π) de chaque dithiolène, les orbitales du métal contribuant uniquement un peu à la LUMO à travers la dx^2-y^2. Cette faible interaction entre les orbitales des deux ligands dithiolènes conduit à un petit gap HOMO-LUMO, une des caractéristiques originales des complexes dithiolènes, à l'origine de leur bande d'absorption dans le NIR. D'autre part, cette distribution électronique implique aussi que la densité de spin dans les espèces paramagnétiques comme $Ni(edt)_2^{1-}$ ou $Ni(edt)_2^{1+}$ est largement délocalisée sur les ligands, une condition *sine qua non* pour l'observation de propriétés électroniques collectives (conductivité, magnétisme).

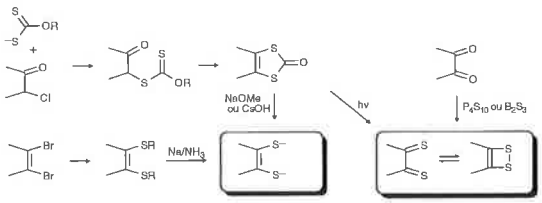
La contribution de ce ligand non innocent aux processus redox est particulièrement bien illustrée par la valeur du déplacement chimique en RMN des protons portés par le ligand edt dans différents sels. Ainsi, on observe une valeur de δ_H = 6,38 ppm dans le sel de sodium de edt^{2-}, $Na_2(edt)$, valeur caractéristique d'un proton vinylique, alors qu' une valeur δ_H = 9,20 ppm est mesurée dans le complexe oxydé $Ni(edt)_2^0$, valeur caractéristique de protons plutôt aldéhydiques.

Une grande variété de structures et de stœchiométries

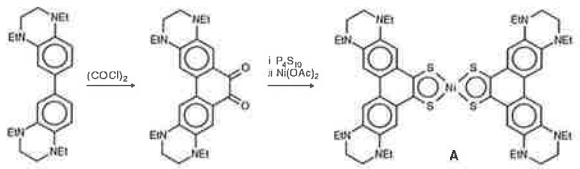
Cette famille de complexes dithiolènes offre au chimiste de l'état solide une grande variété de structures moléculaires, structures moléculaires qui évoluent selon la nature du métal, mais aussi selon l'état redox des complexes et leur environnement dans le cristal. La plupart des complexes bis-dithiolènes adoptent une configuration plan-carré avec tous les angles S-M-S proches de 90°, les exemples les plus connus sont les complexes d^8 de Ni, Pt et Pd. Ces molécules planes peuvent avoir tendance, selon la nature du métal central, à s'associer, en solution et/ou à l'état solide en dimères par une liaison métal-métal (Pt, Pd) ou deux liaisons métal-soufre (Co, Fe). D'autre part, les complexes tris-dithiolènes se rencontrent principalement avec les métaux des groupes 4 à 7. La coordination autour du métal varie alors entre les configurations octaédrique et trigonal-prismatique, la dernière forme étant favorisée dans les complexes les plus oxydés [2].

Synthèses des complexes dithiolènes

Deux grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des complexes. La plus courante consiste en une métathèse, réaction de l'éthylènedithiole libre ou du dianion sous forme d'un sel de Na^+, K^+, Cs^+ ou Zn^{2+} avec un sel métallique tel que $NiCl_2$. Le complexe dianionique formé, comme $Ni(edt)_2^{2-}$, peut ensuite être oxydé chimiquement ou électrochimiquement en monoanion, complexe neutre ou cationique selon la nature des substituants portés par les ligands et les valeurs des potentiels redox des complexes et de l'oxydant choisi. Les dithiolènes dianioniques engagés dans ces réactions proviennent pour le plupart du clivage de dithiocarbonates par des bases (MeONa, CsOH) ou du clivage d'*ortho*-bis-thioéthers par le sodium dans l'ammoniac. La chimie du tétrathiafulvalène (TTF) et de ses dérivés, qui passe le plus souvent par la synthèse d'hétérocycles de type 1,3-dithiole différemment substitués, fournit ainsi une grande variété de précurseurs de dithiolènes.

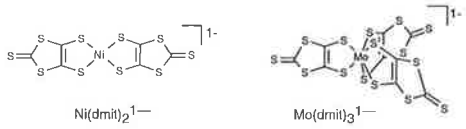


La deuxième voie de synthèse fait appel à une réaction d'oxydo-réduction entre un métal zéro valent comme un complexe carbonyl avec la forme oxydée d'un dithiolène (dithiocétone ouverte ou dithiétène cyclique). Cette dernière peut être obtenue par sulfuration de la dicétone correspondante par P_4S_{10} ou B_2S_3. Ainsi, l'élaboration de complexes neutres du nickel possédant de fortes absorptions dans le proche infrarouge a-t-elle fait appel à la synthèse de dithiocétones portant des groupements fortement donneurs, qui stabilisent la forme oxydée neutre du complexe et qui, simultanément, réduisent son gap HOMO-LUMO. La molécule A possède par exemple une bande d'absorption dans le NIR centrée autour de 1 500 nm (1,5 µm) [3] !



Matériaux moléculaires

Nous l'avons évoqué plus haut, les complexes paramagnétiques tels que $Ni(edt)_2^{1-}$ ou $Ni(edt)_2^{1+}$ peuvent présenter à l'état solide des propriétés électroniques intéressantes. Pour ce faire, un ligand soufré comme le $dmit^{2-}$ s'est avéré être particulièrement efficace. Le complexe $Ni(dmit)_2^{2-}$ s'oxyde réversiblement en monoanion paramagnétique $Ni(dmit)_2^{1-}$.



A l'état solide, les anions $Ni(dmit)_2^{1-}$ forment des empilements, ces colonnes pouvant interagir les unes avec les autres dans une deuxième direction conduisant ainsi à la formation de structures en couches dont la structure cristalline et électronique va bien sûr fortement dépendre de la nature (forme, géométrie, charge, spin...) des contre-cations : cations à couche fermée, diamagnétiques, de type ammonium ou phosphonium mais aussi radicaux cations organiques comme le tétrathiafulvalène ou organométalliques comme le décaméthylferricinium. Comme dans les matériaux moléculaires construits sur des molécules organiques dérivés du TTF [4], deux conditions sont nécessaires pour observer un caractère métallique, des interactions fortes entre orbitales frontières conduisant à la formation d'une bande d'énergie, et un degré de transfert de charge partiel conduisant à une bande de conduction partiellement remplie. Il faut souligner ici qu'il ne suffit pas de mettre des espèces paramagnétiques en interaction dans un solide pour observer une conductivité métallique. Ainsi, une interaction faible aura tendance à localiser les spins (isolant de Mott) alors qu'une interaction forte peut conduire à une dimérisation, les deux radicaux anions formant plus ou moins progressivement un dimère dianionique diamagnétique. Par exemple, alors qu'un sel de stœchiométrie 1:1 comme $(Et_4N)[Ni(dmit)_2]$ est un isolant, le sel de stœchiométrie 1:2, $(Et_4N)[Ni(dmit)_2]_2$ est lui métallique, de la température ambiante jusqu'à 100 K, et subit une transition vers un état semiconducteur en dessous de 100 K. Rien n'est donc jamais gagné dans ce domaine, et seuls deux sels associant $Ni(dmit)_2^{1-}$ et un cation radical organique, ($EDT\text{-}TTF^{+\bullet}$, $TTF^{+\bullet}$) forment des sels de stœchiométrie 1:2 qui restent métalliques jusqu'aux plus basses températures. Le dernier, $(TTF)[Ni(dmit)_2]_2$, décrit par P. Cassoux et coll. [5, 6], transite même dans un état supraconducteur à 1,6 K sous une pression extérieure appliquée de 17 kbar (*figure 2*).

E. Canadell a montré que $(TTF)[Ni(dmit)_2]_2$ possède une structure de bande très originale [7], qui fait intervenir non seulement les bandes issues de la LUMO du $Ni(dmit)_2^{1-}$ et de la HOMO du TTF, mais aussi la bande issue de la HOMO du complexe dithiolène. Ces systèmes multibandes sont particulièrement attractifs car ils conduisent simultanément à plusieurs vecteurs de Fermi, limitant ainsi la possibilité d'une destruction de la surface de Fermi par une transition de type Peierls autour d'un seul vecteur d'emboîtement (nesting).

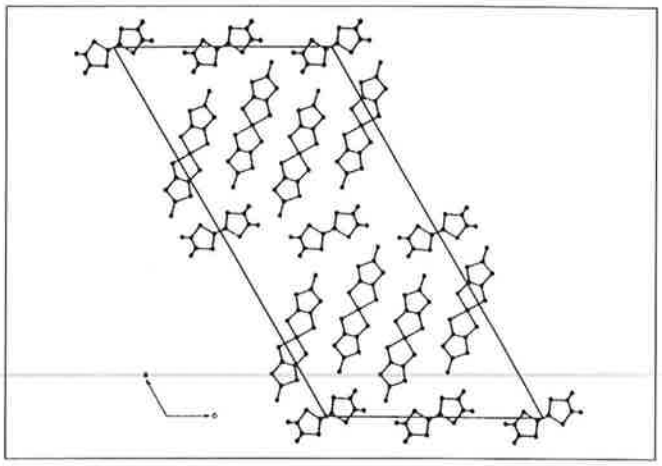


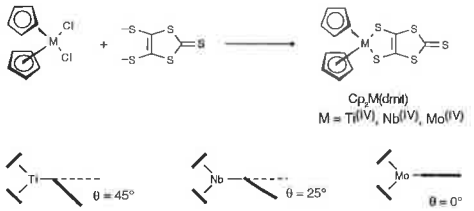
Figure 2 - Une vue de la maille de $(TTF)[Ni(dmit)_2]_2$ le long de l'axe d'empilement des unités TTF et $Ni(dmit)_2$. On notera la proximité des complexes $Ni(dmit)_2$ de colonnes voisines qui confère un caractère bidimensionnel au sel $(TTF)[Ni(dmit)_2]_2$. D'après : Bousseau M., Valade L., Bruniquel M.-F., Cassoux P., Garbauskas M., Interrante L., Kasper J., New J. Chem., ***1984***, 8, *p. 3.*

De nouveaux complexes mixtes dithiolène/cyclopentadiène

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à Nantes à une classe originale de complexes [8] qui associent autour du centre métallique deux types de ligands différents, ligands dithiolènes d'une part, ligands cyclopentadiényles d'autre part, comme on les rencontre dans les métallocènes. En effet, l'observation de propriétés ferromagnétiques dans des complexe du décaméthylferrocène, Cp^*_2Fe, avec des radicaux anions organiques (tétracyanoéthylène, $TCNE^{-\bullet}$) ou des complexes paramagnétiques comme $Ni(dmit)_2^{1-}$ [9] démontrent la possibilité d'utiliser des recouvrements intermoléculaires entre parties cyclopentadiényles et parties dithiolènes pour l'élaboration de matériaux à propriétés électroniques collectives.

Flexibilité structurale et électrochimique : des distortions géantes

Par exemple, la réaction des métallocènes dichlorures comme Cp_2TiCl_2, Cp_2NbCl_2 ou Cp_2MoCl_2 avec le dithiolène $dmit^{2-}$ conduit aux complexes correspondants $Cp_2Ti(dmit)$ [10], $Cp_2Nb(dmit)$ [11] et $Cp_2Mo(dmit)$ [12].



Quelles différences entre ces trois complexes ? Leur compte d'électrons ! En effet, $Cp_2Ti(dmit)$ est un complexe du $Ti^{(IV)}$, complexe à 16 électrons, d^0 donc, $Cp_2Nb(dmit)$ est un complexe à 17 électrons du $Nb^{(IV)}$, d^1, et donc paramagnétique, alors que $Cp_2Mo(dmit)$ est un complexe à 18 électrons du $Mo^{(IV)}$, d^2. Cette différence de structure électronique a des conséquences spectaculaires sur les propriétés électrochimiques et structurales des complexes. Le complexe d^0 du titane s'oxyde irréversiblement, le complexe d^1 du niobium possède une vague d'oxydation réversible et le complexe d^2 du molybdène s'oxyde en deux vagues réversibles, respectivement en cation d^1 $Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}$ paramagnétique et en dication $Cp_2Mo(dmit)^{2+}$. Ces résultats laisseraient penser que l'oxydation affecte uniquement le métal : il n'en n'est rien, et les fortes distorsions structurales observées dans les complexes le confirment (*figure 3*). En effet, alors que le complexe d^2 à 18 électrons possède une symétrie élevée, C_{2v}, c'est-à-dire avec le ligand dmit à plat dans le plan bissecteur des deux cyclopentadiényles, on observe une torsion importante ($\theta = 25°$) autour de l'axe S---S dans le complexe d^1 au niobium, torsion qui augmente encore dans le complexe d^0 au titane où elle atteint plus de 45° !

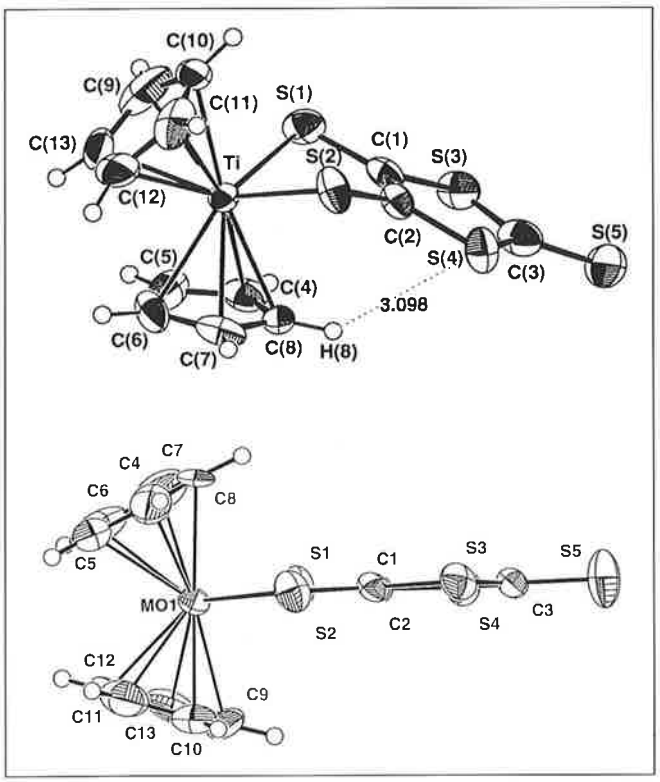


Figure 3 - Vues des structures moléculaires déterminées par diffraction des rayons X de $Cp_2Ti(dmit)$ et $Cp_2Mo(dmit)$.

Cette distorsion géante trouve son origine dans le diagramme d'orbitales moléculaires de ces complexes. Les orbitales frontières HOMO et HOMO-1 du complexe d^2 $Cp_2Mo(dmit)$ en symétrie C_{2v} ($\theta = 0°$) sont formés respectivement de l'orbitale π du fragment $dmit^{2-}$, de symétrie b_1 et d'une orbitale métallique de symétrie a_1. Dans les complexes d^1 ou d^0, le système se stabilise en mélangeant ces deux orbitales, ce qu'il ne peut faire qu'en cassant la symétrie C_{2v} du complexe puisque, dans cette symétrie-là, les orbitales frontières des fragments $dmit^{2-}$ et Cp_2Mo^{2+} ne peuvent se recouvrir. La distorsion est d'autant plus grande que le compte d'électrons diminue. Elle augmente d'autant plus que les deux orbitales sont plus proches en énergie (*figure 4*).

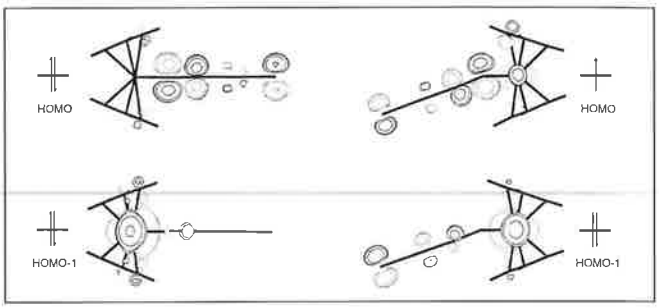


Figure 4 - Une vue des orbitales HOMO et HOMO-1 dans le complexe d^2 $Cp_2Mo(dmit)$ (à gauche) et dans le complexe oxydé, d^1, $Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}$ (à droite). On observe le mélange des deux orbitales lors de la torsion.

De nouveaux matériaux antiferromagnétiques, chaînes de spin, échelles de spin

L'oxydation du complexe d^2 $Cp_2Mo(dmit)$ conduit à une variété de sels du radical cation $Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}$, de stœchiométrie 1:1, isolants donc, mais possédant des propriétés magnétiques remarquables. En effet, l'oxydation électrochimique de ce complexe en présence de n-$Bu_4N^+PF_6^-$ comme électrolyte support conduit à la cristallisation, directement sur l'électrode, du sel $[Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}]PF_6^-$ (*figure 5*). L'analyse de la dépendence en température de la susceptibilité magnétique ainsi que de la largeur de raie du signal RPE a montré la présence de deux transitions structurales précédant l'établissement d'un ordre antiferromagnétique en-dessous d'une température de Néel de 11,5 K [13]. Cet état antiferromagnétique démontre qu'un réseau tridimensionnel d'interactions a pu s'établir dans le solide, grâce à des recouvrements dmit-dmit, dmit-cyclopentadiène entre espèces à couche ouverte $Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}$.

L'oxydation chimique par un accepteur organique, le tétrafluoro-tétracyano-quinodiméthane ($TCNQF_4$) d'un complexe analogue, $Cp_2Mo(dmid)$, dans lequel le soufre terminal du ligand dmit est substitué par un oxygène, conduit aussi à un sel de stœchiométrie 1:1,

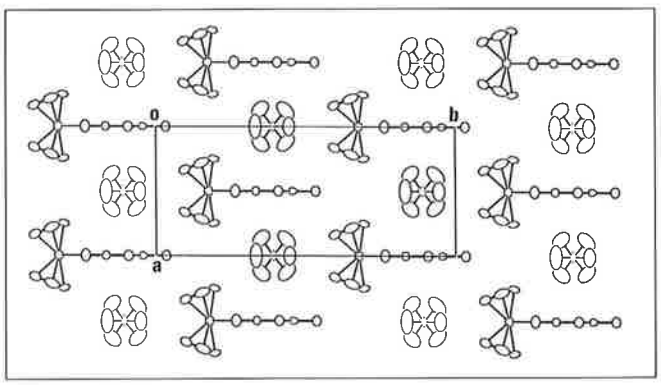


Figure 5 - Une vue de la maille cristalline du sel $[Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}]PF_6^-$. On notera que le complexe d^1, $Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}$, n'est pas tordu ($\theta = 0°$) dans cette phase.

$[Cp_2Mo(dmid)^{+\bullet}](TCNQF_4^{-\bullet})$, dont la structure montre un agencement des $TCNQF_4^{-\bullet}$ en dimères fortement associés, $(TCNQF_4)_2^{2-}$, diamagnétiques, alors que les cations organométalliques forment une structure d'échelle (*figure 6*), chaque intersection entre montants et barreaux portant une entité radicalaire (S=1/2) $Cp_2Mo(dmid)^{+\bullet}$ [14].

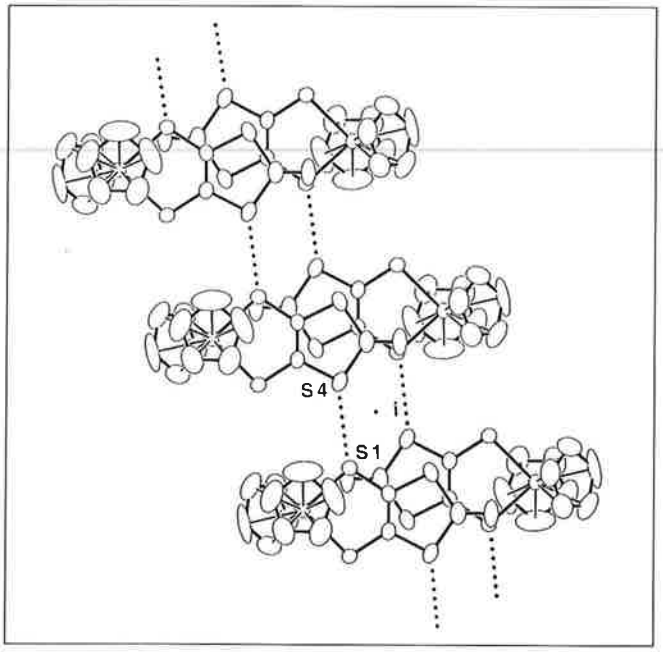


Figure 6 *- Une vue du motif en échelle généré par les cations radicaux $Cp_2Mo(dmid)^{+\bullet}$ dans le sel $[Cp_2Mo(dmid)^{+\bullet}](TCNQF_4^{-\bullet})$.*

Cette structure originale d'échelle de spins conduit à une réponse magnétique spécifique qui est actuellement l'objet d'un grand intérêt en physique de la matière condensée. Des structures de plus basse dimensionnalité encore sont obtenues en substituant dans le ligand $dmit^{2-}$ les deux atomes de soufre coordinant le métal par deux atomes de sélénium. Cette modification est suffisante pour conférer au sel de $TCNQF_4$ de $Cp_2Mo(dsit)$, $[Cp_2Mo(dsit)^{+\bullet}](TCNQF_4^{-\bullet})$, une structure totalement différente de la précédente. Les molécules organométalliques paramagnétiques s'organisent alors le long d'une chaîne à travers des interactions fortes dsit-dsit et dsit-cyclopentadiène, conduisant ainsi à une réponse magnétique caractéristique d'une chaine de spins.

Flexibilité structurale des complexes

Il faut noter par ailleurs que ces différents complexes oxydés d^1 présentent dans le solide des géométries fort différentes entre elles, avec en particulier des angles de torsion θ qui varient de 0° dans $[Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}]PF_6^-$ à 23° dans $[Cp_2Mo(dmit)]BF_4$ en passant par 10° dans le sel de $TCNQF_4$, $[Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}](TCNQF_4^{-\bullet})$. Une même molécule, au même degré d'oxydation, est donc capable d'adopter plusieurs géométries distinctes. Des calculs quantiques nous ont montré qu'en effet, ces complexes d^1 ont bien tendance à se tordre, mais que la différence d'énergie entre une structure « plane » (θ = 0°) et une structure tordue (θ = 30°) ne dépassait pas 5 kJ mol^{-1} dans $Cp_2Mo(dmit)^{+\bullet}$, une valeur que l'on peut comparer par exemple à celle d'une liaison hydrogène classique, inférieure à 20 kJ mol^{-1}. Il apparaît donc que la géométrie moléculaire du cation et la structure cristalline du sel s'adaptent mutuellement l'une à l'autre de façon très subtile. La simple substitution de l'anion octaédrique PF_6^- par l'anion tétraédrique BF_4^- conduit, par exemple avec le même $Cp_2Mo(dmit)$, à deux structures totalement différentes et des angles de torsion de 0 et 23° respectivement !

Conclusion

Nous avons tenté de montrer, à travers plusieurs exemples, le rôle très particulier joué par le ligand dithiolène dans ses complexes de coordination. La forte délocalisation électronique au sein des métallacycles MS_2C_2 confère à ces complexes des propriétés optiques et magnétiques exceptionnelles. Leur combinaison à d'autres ligands susceptibles aussi d'interactions intermoléculaires, comme illustré ici dans les complexes mixtes dithiolène/cyclopentadiène, ouvre plus encore le champ des possibilités, particulièrement en offrant des entités moléculaires très flexibles dans lesquelles s'exprime de façon particulèrement frappante l'interdépendance entre la structure moléculaire et la structure cristalline.

Remerciements

Les travaux décrits, en particulier dans la deuxième partie de cet article, ont été menés en collaboration avec le Pr. Claude Coulon et le Dr. Rodolphe Clérac du Centre de Recherches P. Pascal à Bordeaux, le Pr. Jacques Amaudrut, le Dr. Fabrice Guyon et Isabelle Jourdain de l'université de Franche-Comté à Besançon, que nous remercions chaleureusement. Nos remerciements vont aussi au CNRS, à l'université de Nantes, à la Région Pays-de-Loire, à la DGA et à l'ENS Lyon, pour leur soutien financier.

Références

[1] Mueller-Westerhoff U. T., Vance B., *Comprehensive Coordination Chemistry*, Ed Sr. G. Wilkinson, FRS, Pergamon Press, Oxford.
[2] Livage C., Fourmigué M., Batail P., Canadell E., Coulon C., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1993**, *130*, p. 761.
[3] Mueller-Westerhoff U. T., Vance B., Yoon D. I., *Tetrahedron* , **1991**, *47*, p. 909.
[4] (a) Schukat G., Richter A.M., Fanghänel E., *Sulfur Reports*, **1987**, *7*, p. 155 ; (b) Schukat G., Fanghänel E., *Sulfur Reports*, **1993**, *14*, p. 245.
[5] Cassoux P., Valade L., Kobayashi H., Kobayashi A., Clark R. A., Underhill A.E., *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *110*, p. 115.
[6] Brossard L., Ribault M., Valade L., Cassoux P., *Physica B&C (Amsterdam)*, **1986**, *143*, p. 378.
[7] Canadell E., Ravy S., Pouget J.-P., Brossard L., *Solid State Commun.* **1990**, *75*, p. 633.
[8] Fourmigué M., *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, sous presse.
[9] Broderick W. E., Thompson J. A., Godfrey M. R., Sabat M., Hoffman B. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, p. 7656.
[10] Guyon F., Lenoir C., Fourmigué M., Larsen J., Amaudrut J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1994**, *131*, p. 217.
[11] Guyon F., Fourmigué M., Clérac R., Amaudrut J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, p. 4093.
[12] Fourmigué M., Lenoir C., Coulon C., Guyon F., Amaudrut J., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, p. 4979.
[13] Clérac R., thèse de l'université Bordeaux I, **1997**.
[14] Fourmigué M., Domercq B., Jourdain I. V., Molinié P., Guyon F., Amaudrut J., *Chem Eur J.*, **1998**, *4*, p. 1714.

La chimie et la police scientifique

Alain Lamotte* *directeur de recherche au CNRS (détaché), directeur du Laboratoire de police scientifique de Lyon*

Summary : ***Chemistry and the scientific police***

The chemistry is very important in examinations, tests and analyses involved in forensic laboratories. The developement of chemical technics to fight all crime cases is the result of research in chemistry but also the creator of a specific research in forensic science..

Mots clés : ***Chimie, criminalistique, enquêtes, laboratoires.***
Key-words : *Chemistry, forensic science, investigations, laboratories*

La police et la justice peuvent condamner la chimie et son environnement pour le caractère néfaste et toxique des drogues et de certains médicaments, pour le caractère dangereux des explosifs et autres substances chimiques, ou pour le caractère polluant des déchets et rejets. Cependant, cette police et cette justice utilisent de plus en plus la chimie pour la résolution de problèmes liés aux crimes et délits.

Science et police technique et scientifique

Le rôle d'une police technique et scientifique est, à partir de traces relevées sur le terrain de crimes, viols et délits, de rechercher des indices pour fournir à la Police et à la Justice des présomptions, voir des preuves déterminantes, non seulement sur les auteurs, mais également sur le déroulement des faits. Dans le domaine concerné ici, la trace n'est pas seulement une notion de quantité, elle signifie également tout vestige laissé sur les lieux des crimes et délits ainsi que sur leurs auteurs ; ce peut être un étui de munition, un couteau, des éclats de verre ou de peinture, des traces de pas ou de pneus, une cagoule, des traces de poudre, des mégots ou toute autre trace suspecte aux yeux des enquêteurs. L'indice est ce qui va ensuite permettre d'établir la réalité du crime ou du délit, d'aider à la recherche du ou des auteurs et de collaborer à la mise en évidence du mode opérationnel suivi par ces auteurs. Ces indices peuvent être très variés : du sang sur un couteau, un vêtement, une moquette..., des hydrocarbures dans des résidus d'incendie, une arme identifiée à partir d'un projectile, des empreintes révélées sur des supports très différents tels une bouteille, un meuble en bois, un billet de banque, un outil..., une substance stupéfiante dans une poudre, de la terre sous une chaussure, dans un véhicule...

Les méthodes, les techniques et les essais mis en œuvre pour obtenir et caractériser ces indices font appel à un large éventail de sciences telles que la chimie, la biologie, la physique, la toxicologie, le traitement du signal, l'informatique, la balistique, l'odontologie et la médecine légale. La contribution de la chimie est très importante, notamment par la chimie analytique et l'analyse physico-chimique. Ces recherches et études d'indices sont réalisées, en France, principalement dans les services techniques et les laboratoires de police (*tableau I*) ou gendarmerie, mais il peut également être fait appel à certains laboratoires « experts », privés ou publics, spécialisés dans certains domaines ; c'est le cas plus particulièrement pour l'odontologie et la médecine légale dont les activités sont concentrées dans les instituts médico-légaux ou, à défaut, dans les hôpitaux.

En France, on commence à parler de criminalistique pour regrouper l'ensemble des principes scientifiques et des techniques appliquées à l'investigation criminelle par

Tableau I - Organisation, en France, de la police technique et scientifique dépendant de la direction centrale de la Police judiciaire.

Sous-direction de la Police technique et scientifique Ecully (69)	
Service central des laboratoires	5 laboratoires : Lille, Lyon, Marseille, Paris, Toulouse
Service central d'identité judiciaire	33 services régionaux et locaux d'identité judiciaire
Service central de documentation criminelle	19 services régionaux de documentation criminelle
Division de la logistique opérationnelle	
Centre national de recherche de documentation et de formation	

* Laboratoire de police scientifique, 40, rue Marius Berliet, 69008 Lyon. Tél. : 04.78.78.40.40. Fax : 04.78.00.86.40.

exploitation des indices. Cependant, il ne faut pas confondre criminalistique et criminologie ; cette dernière traite de questions liées à la « politique criminelle » et au droit pénal en mettant en pratique des sciences sociales, la psychologie et la sociologie. En France, il n'existe pas d'enseignement de criminalistique ; les enseignements de physique, chimie, biologie et informatique sont dispensés dans les universités et leur application en police technique et scientifique se fait par des formations internes dans les laboratoires. Cependant, il existe des enseignements de DESS et DEA orientés plus spécifiquement sur les aspects juridiques, sociologiques et criminologiques. En Europe, seules deux institutions affichent des formations en criminalistique : l'Institut de Police Scientifique et Criminologie de Lausanne (Suisse) et l'université de Strathelyde à Glasgow (Écosse).

Chimie et criminalistique

En Angleterre et aux Étas-Unis, on parle de « forensic sciences », en Allemagne de « wissenchaftiche kriminalistik », en Suisse de « sciences forensiques », au Canada de « sciences judiciaires » et en France de « sciences criminalistiques » pour caractériser l'ensemble des sciences utilisées pour l'observation, l'expérimentation, la mesure et l'interprétation des examens et analyses réalisés sur des traces relevées sur le terrain de crimes et délits.

Ces sciences sont désormais fortement reconnues par leurs applications dans la police technique et scientifique, mais aussi par la recherche dans ce domaine avec plus de 800 références dans chaque revue bibliographique biannuelle sur Forensic Science dans *Analytical Chemistry* [1]. Cette recherche spécifique se développe dans des orientations répondant aux besoins de la police et de la justice : recherche de méthodes rapides pour répondre à des réquisitions souvent liées à des « gardes à vue », recherche de méthodes non destructrices pour répondre à des expertises et contre-expertises, recherche de méthodes sensibles pour travailler sur des prélèvements, le plus souvent en très faibles quantités, et recherche de méthodes fiables pour donner des résultats dignes de confiance et incontestables pour les policiers et magistrats.

La place occupée par la chimie est conséquente. Les techniques analytiques d'extractions, séparations et dosages sont d'un usage courant dans les laboratoires. L'utilisation de réactifs chimiques est classique ; elle permet la révélation d'empreintes digitales sur des supports très variés, l'examen d'encres et de pigments dans la recherche d'authenticité de documents et d'œuvres d'art, la mise en évidence de numéros d'armes ou de moteurs de véhicules grattés ou limés... ; elle permet également la mise en œuvre de tests de terrain, notamment dans la recherche de stupéfiants. La plupart des domaines d'activités de la police technique et scientifique sont concernés par la chimie (*tableau II*). De nombreuses applications en criminalistique des techniques analytiques chimiques, physico-chimiques et biochimiques ont fait l'objet d'un numéro spécial de la revue *Analusis* en 1993 [2]. Notre objectif, sans être exhaustif, est de passer en revue les principaux domaines où la chimie est utilisée en ne mentionnant pour chacun qu'une des principales références d'articles généraux et récents.

Tableau II - Domaines techniques et scientifiques de la criminalistique concernés par la chimie.

Empreintes	Empreintes digitales Empreintes de pas, d'outils, de pneus... Marques d'estampage
Substances chimiques et toxiques	Stupéfiants, médicaments psychotropes substances toxiques
Traces et résidus	Résidus de tirs, d'explosions et d'incendies, verres, peintures, fibres, encres..., terres et sols
Fluides et tissus biologiques	Taches de sang, sperme, salive..., cheveux Empreintes génétiques, analyse d'ADN

La chimie dans les révélations d'empreintes [3]

Les empreintes digitales permettent une identification spécifique et incontestable des personnes par les dessins digitaux propres à chacun. Ces dessins sont immuables et laissent des dépôts sur tout objet manipulé à main nue. La détection et la révélation de ces empreintes sont des opérations courantes mais essentielles en criminalistique. En fonction de la nature du support sur lequel peut se trouver une ou des empreintes, il faut effectuer des traitements particuliers, chimiques ou physico-chimiques, dans un ordre défini, afin de révéler les empreintes invisibles à l'œil nu ou d'améliorer la visibilité des empreintes faibles ou de mauvaises qualité. Le problème de la révélation ne se pose pas pour les empreintes moulées - sur mastic, peinture... ou les empreintes visibles ; il se pose pour les empreintes latentes. Les dépôts des secrétions des glandes sudoripares varient d'une personne à l'autre, mais aussi dans le temps. La plupart des empreintes naturelles contiennent des secrétions des glandes sébacées - acides gras, glycérides, hydrocarbones et alcools - et des glandes eccrines - chlorures, ions métalliques, ammoniaque, sulfate, phosphate, acides aminés, urée, acides lactiques, sucres, choline, acide urique. Dans des cas particuliers, il est possible de trouver des secrétions de glandes apocrines - fer, protéines, hydrates de carbone, cholestérol. Les révélateurs utilisables sont spécifiques de ces espèces chimiques qui peuvent se trouver dans les empreintes, par exemple la ninhydrine pour les acides aminés, le nitrate d'argent pour les chlorures... Les révélations peuvent être effectuées dans le visible, dans l'ultraviolet, par fluorescence ou par photoluminescence. Les poudres conventionnelles et les poudres magnétiques peuvent être utilisées sur le terrain ; les autres traitements ne sont mis en œuvre qu'en laboratoire. C'est surtout la nature du support qui conditionne la technique et l'ordre dans lequel les réactifs peuvent être utilisés (*tableau III*).

Il faut signaler que de nombreux réactifs sont utilisés sous des noms commerciaux sans indication de leur nature et composition chimique ; en effet, la plupart des utilisateurs sont des spécialistes de dactyloscopie et non des chimistes, même dans les laboratoires.

Dans les enquêtes criminelles, il est possible de retrouver du sang ou de la salive sur les empreintes latentes. Les colo-

rants traditionnels sont le noir amido, le réactif diaminobenzidine (DAB) et le leuco crystal violet (LCV) ; ils sont très sensibles pour ces empreintes dans le sang. Cependant, avec la réalisation de plus en plus courante des typages génétiques sur les taches de sang et de salive, il est nécessaire d'effectuer un choix correct du révélateur des empreintes digitales afin de ne pas modifier la qualité de l'ADN ni influer sur son extraction (*tableau III*) ; des études très sérieuses sont menées actuellement sur la combinaison des deux bases actuelles de la criminalistique : les empreintes digitales et les empreintes génétiques.

Tableau III - Réactifs de révélation des empreintes digitales sur différents supports et taches.

Nature et types de surfaces	Principaux réactifs utilisables
Surfaces lisses, non poreuses (verre, plastique, vernis, peinture...)	Poudres, cyanoacrylate, fluorescence,...
Surfaces poreuses (papier, bois non traité...)	Poudres, ninhydrine, nitrate d'argent, DFO (1,8 diazo 9 fluorénone)...
Billet de banque	Métallisation sous vide (or-zinc)
Caoutchouc, cuir, métal, cire	Poudres, cyanoacrylate...
Rubans adhésifs	Cristal violet...
Sang sur support plastique ou sur métal	Cyanoacrylate
Sang sur support adhésif	Violet de gentiane
Sang sur papier et salive sur timbre	Ninhydrine
Sang sur verre	Carbone amorphe

Les laboratoires de police scientifique examinent également les empreintes laissées par les chaussures et les pneus de véhicules, mais aussi par les outils utilisés lors d'effractions de locaux et de meubles. Les examens sont le plus souvent techniques, mais il est possible de renforcer l'apparence des traces en utilisant des réactifs chimiques (bleu de bromophénol, vert de bromocrésol, leuco crystal violet...). Les moulages sont à base de plâtre ou de silicones.

La révélation des marques d'estampage laissées pour l'identification d'une arme à feu, d'un moteur de voiture, d'une plaque d'immatriculation de voiture... fait également appel à des réactifs chimiques. Il est possible de reconstituer des numéros de séries effacés par grattage ou limage, à condition que la région de déformation plastique n'ait pas été entièrement éliminée. Les solutions utilisées sont à base d'acides minéraux et peuvent contenir divers chlorures de fer et cuivre ; leur nature et composition dépend du support (acier, aluminium, laiton...). Par exemple, pour les armes, on peut utiliser un mélange acide chlorhydrique + eau déminéralisée + chlorure cuivreux + chlorure cuivrique. Des méthodes magnétiques, thermiques et électrolytiques sont signalées mais peu utilisées.

La chimie dans la recherche des substances dangereuses

Sous le vocable de « substances dangereuses », sont regroupés des produits chimiques, en majorité de synthèse, qui ingérés ou inhalés, sont responsables d'accidents, de suicides ou de meurtres. Dans cette catégorie, nous avons les stupéfiants, les substances toxiques, l'alcool et les médicaments, principalement les psychotropes. Dans les laboratoires de police scientifique, ces substances peuvent être recherchées et analysées, soit sur des saisies de ces produits par la police lors de production et/ou la commercialisation illicite, soit sur des prélèvements biologiques après accident, suicide ou délit, mortels ou non.

Les stupéfiants

Les principales drogues du type héroïne, cocaïne, cannabis et amphétamines, sont saisies le plus souvent sous forme de poudres, comprimés, liquides en ampoules, cigarettes... mais, aussi, parfois sous des aspects très inattendus : imprégnation de cocaïne dans des peaux de bovins, sur des sacs en cuir...

Il peut s'agir de saisies très importantes de production ou de transformation - plusieurs dizaines de kilogrammes -, de saisies de dealers - plusieurs dizaines ou centaines de grammes -, ou de saisies de consommateurs - plusieurs dizaines ou centaines de milligrammes. Il peut également s'agir de traces dans des seringues, sur des balances, sur des emballages ou dans des véhicules. Ces drogues sont d'origine naturelle : opium, morphine, cocaïne, cannabis, ou synthétique : héroïne, amphétamines. La majorité des saisies contiennent des impuretés, naturelles ou de synthèse, des résidus de précurseurs et solvants, des adultérants et des diluants (*tableau IV*). Une analyse complète est souvent difficile et longue.

Il existe des tests basés sur des réactions chimiques colorées et utilisés par les policiers sur le terrain ; cependant, l'application en est très délicate ; les résultats sont à prendre avec précaution et demandent confirmation en laboratoire. Tous les laboratoires de police, ou assimilés, français et étrangers sont capables d'identifier le principe actif d'une drogue, tous ne sont pas capables d'en évaluer la teneur et très peu sont en mesure de faire l'analyse complète et surtout *le dosage* complet de tous les composants d'une saisie.

Les techniques de chromatographie sur couches minces (CCM) et de chromatographie en phase gazeuse (GC) sont utilisés dans la majorité des laboratoires internationaux. Les techniques de chromatographie en phase liquide (HPLC) et de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont utilisées dans les laboratoires bien équipés. Quelques laboratoires utilisent la spectrométrie infrarouge. Les techniques d'électrophorèse capillaire se développent dans ce domaine.

En dehors de ces caractérisations de saisies de stupéfiants, des études sont entreprises dans deux directions :

– une recherche d'origine des drogues, par exemple d'origine géographique pour les substances naturelles, opium et cocaïne, ou d'origine de synthèse pour la production des amphétamines ou la transformation de morphine en héroïne ;

Tableau IV - Impuretés, adultérants et diluants les plus souvent trouvés dans les saisies actuelles de stupéfiants.

Familles de stupéfiants	Impuretés principales	Familles d'adultérants	Diluants
Héroïne (diacétylmorphine)	Alcaloïdes ; éléments minéraux ; substances naturelles ; monoacétylmorphine. Acétylcodéïne ; carbonates ; traces de dérivés acétylés d'alcaloïdes.	Barbituriques (phénobarbital...)	Sucres : mannitol, lactose, inositol,
Cocaïne	Norcocaïne ; tropacocaïne ; tropine ; cocaïne... carbonates, cis et trans cinnamoyl-cocaïne...	Stimulants (caféine...) Analgésiques (paracétamol...)	Amidon
Cannabis (cannabidiol) (tétrahydrocannabinol	Dérivés des cannabinoïdes.	Anesthésiques (cocaïne...)	Bicarbonates
Amphétamines Les principes actifs : MDA (méthylène dioxyamphétamine) MDMA (méthylène dioxyméthamphétamine) MDEA (méthyélène dioxyéthamphétamine)	Précurseurs et solvants de synthèses dérivés des méthyl, éthyl et butylamphétamines. ----------	-------- ...	----------

– l'élaboration de banques de données et fichiers analytiques pour effectuer des rapprochements entre saisies et pour suivre l'évolution de la composition de ces saisies au cours du temps.

Ces études nécessitent une amélioration permanente des méthodologies et techniques analytiques afin d'obtenir les profils chromatographiques des impuretés, de doser les impuretés minérales (par spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique avec ICP ou ICP-MS), d'identifier les précurseurs et les solvants des produits synthétiques (par GC-MS, HPLC...), de déterminer les formes chirales des principaux constituants (par HPLC, électrophorèse capillaire...). L'utilisation des isotopes stables et la détermination des rapports isotopiques $^{12}C/^{13}C$ et $^{14}N/^{15}N$ dans les principes actifs, mais aussi dans les adultérants et diluants, se développent pour remonter éventuellement des filières de production et/ou de transformation ; le couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse isotopique (CG-IRMS) est utilisé dans plusieurs laboratoires.

Les substances toxiques [5]

Les laboratoires de police scientifique français ont des sections « toxicologie », mais ils n'ont pas l'exclusivité des recherches pour la police ou des expertises dans ce domaine ; il existe des laboratoires hospitaliers et des laboratoires privés. Les activités en toxicologie concernent, principalement, la recherche et l'identification des substances médicamenteuses psychotropes et stupéfiants, ou leurs métabolites, dans les fluides biologiques (sang, urine, contenu gastrique, bile...) ; les cheveux deviennent également des supports très intéressants pour ces recherches. Elles concernent également la recherche et l'identification de toxiques organiques (pesticides ou résidus...) et minéraux (métaux, oxyde de carbone, acide cyanhydrique...) dans ces fluides biologiques ; des produits ménagers ou industriels (soude, eau de Javel, acétone...) sont recherchés car leur absorption cause des accidents parfois mortels. Elles concernent, enfin, le dosage de l'alcool dans le sang, le plus souvent dans le cadre de la sécurité routière.

La procédure analytique pour ces recherches et identifications commence par des tests d'orientation et est poursuivie par des techniques de dosage. Pour l'orientation, des tests sont utilisés et principalement le test EMIT (enzyme multiplied immunoassay test), mais aussi la CCM avec détection sous UV ou révélation par des réactifs spécifiques. Les résultats obtenus, lors de ces tests, mettent en évidence des familles de substances : amphétamines, barbituriques, benzodiazépines, opiacés, méthadone... L'identification des substances à l'intérieur de ces familles nécessite ensuite

la mise en œuvre de techniques chromatographiques et spectrométriques plus sélectives et spécifiques ; ce sont des techniques couramment utilisées en chimie. Le choix des techniques d'extraction, de séparation, d'identification et de quantification doit tenir compte des quatre types de toxiques recherchés : les gazeux (exemple de CO), les volatils ou entraînables (exemple de l'alcool), les organiques extractibles (exemple des stupéfiants) et les minéraux (exemple des métaux lourds). Ces analyses sont complexes car les substances recherchées sont à l'état de traces et souvent métabolisées, les prélèvements, sensibles par leur nature, sont plus ou moins dégradés, et, enfin, parce que toutes les techniques sont destructives alors que les prélèvements sont uniques.

La chimie dans la réalisation d'empreintes génétiques [6]

Ce domaine relève plus des activités du biologiste que de celles du chimiste, mais la chimie n'en est pas absente. Le support chimique de l'information génétique est une macromolécule du type polynucléotique : l'acide désoxyribonucléïque (ADN) dont l'élément de base est un nucléotide constituté d'un sucre (désoxyribose), d'un groupement phosphate (PO_4^{3-}) et d'une base azotée (base purique ou pyrimidique). La structure se présente sous forme d'une double hélice dont les brins sont liés par liaisons hydrogène entre les 4 bases azotées (double liaison hydrogène entre l'adénine (A) et la thymine (T) et triple entre la guanine (G) et la cytosine (C). Il y a 6 x 10^9 nucléotides dans l'ADN de chaque cellule humaine nucléée. C'est le nombre de ces bases et leur séquence sur la molécule d'ADN qui caractérise le profil génétique propre à chaque individu ; seuls les vrais jumeaux ont le même profil. Le grand intérêt également, en criminalistique, est que ce profil est le même dans chaque noyau de cellule, que ce soit le globule blanc du sang, le spermatozoïde du sperme, le bulbe du cheveu, la cellule épithéliale de la salive, ou la pulpe des dents ; il est donc possible de comparer les profils obtenus sur des traces de sang, de sperme, de salive, sur des cheveux... avec n'importe quel fluide ou tissu biologique, contenant des cellules avec noyaux, d'un suspect. Seules les séquences en des loci[1] bien déterminés sur les chromosomes sont examinées. Avant de mettre en œuvre les techniques appropriées : RFLP (restriction fragment lenght polymorphisme), PCR (polymer chain réaction) ou STR (short tandem-repeat) qui permettent d'identifier les allèles[2] en différents loci de l'ADN, l'important pour le biologiste est d'avoir suffisamment d'ADN de qualité, donc des prélèvements en quantité suffisante et non dégradés. Les traces ou taches prélevées sont d'abord localisées et identifiées sur les lieux, habits, objets... par des tests chimiques appropriés. Ces tests sont à base de réactions chimiques colorées typiques pour l'hémoglobine (sang), les cellules épithéliales (salive), les spermatozoïdes (sperme)... L'ADN doit être ensuite extrait, soit en utilisant un mélange phénol-méthanol, soit sur des résines du type Chelex. Les techniques utilisées, sans amplification (RFLP) ou avec amplification (PCR-STR), suivent des protocoles très rigoureux et sont de plus en plus automatisées. Elles font appel à l'électrophorèse classique sur gel de polyacrylamide ou sur agarose et à l'électrophorèse capillaire. Les révélations des spots se font par des colorations visibles à l'œil nu, par chimiluminescence, par fluorescence ou par utilisation du marquage au ^{32}P. L'interprétation des résultats relève de la compétence de spécialistes en biologie moléculaire.

La chimie et l'identification des traces et résidus

La principale caractéristique de ces traces (fibre, verre, peinture, terre...) et résidus (de tir, d'incendie et d'explosion) est la compléxité de leur composition dans des prélèvements le plus souvent en très faible quantité. Une analyse complète et encore moins un dosage quantitatif sont rarement réalisés. En général, il est recherché un certain nombre d'éléments caractéristiques permettant une comparaison, pour les traces, entre les prélèvements sur le terrain et sur les suspects.

Les peintures et les encres [7] et [8]

Les peintures analysées dans les laboratoires de police scientifique sont de 3 catégories. Pour les peintures artistiques, il est demandé l'authenticité, la date et la mise en évidence d'éventuelles retouches. Pour les peintures domestiques, l'analyse est demandée le plus fréquemment dans le cas de cambriolages avec effraction, car il peut y avoir eu transfert de ces peintures sur les outils ayant servi à l'effraction ou sur les habits de suspects. Cependant, le plus grand nombre de cas traités concerne les peintures automobiles où il est demandé de comparer des traces sur des lieux ou des individus avec la peinture d'un véhicule suspect. Les peintures sont des mélanges complexes de constituants minéraux, organiques et de polymères, souvent en multicouches. Elles contiennent des pigments, des liants, des résines, des adjuvants et des solvants. Après des examens optiques de la couleur, de la texture, du nombre et de l'épaisseur des couches... il est fait appel à des analyses non destructives pour certaines, mais destructives pour d'autres : les techniques de spectrométrie visible, UV et IR pour les substances organiques, la spectrométrie de fluorescence X pour l'analyse élémentaire, la pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse pour caractériser les macromolécules des liants. Des techniques encore plus lourdes, comme la spectrométrie Raman, la diffraction de rayons X et l'analyse par activation sont également utilisées. Mais il y a, auparavant, la possibilité d'utiliser des tests microchimiques avec des réactifs tels que les acides minéraux et l'acétone, le chloroforme, le diméthylformamide et autres substances organiques permettant d'observer des changements de couleur ou de texture relativement caractéristiques ; la chromatographie sur couches minces, après extraction par des hydrocarbures chlorés, permet l'analyse des colorants et des pigments organiques.

L'identification et la comparaison d'encres ressemble à celle des peintures. Les encres sont également des mélanges avec colorants, pigments, solvants, résines synthétiques,

polymères et autres substances organiques. Ces mélanges sont différents dans les encres à base aqueuse - encres fluides pour plumes à bec ou stylos avec réservoir -, dans les encres à base organique - stylos à pointe feutre, poreuse ou à bille flottante - et dans les encres des stylos à billes. Pour caractériser ces encres et pour comparer des écrits ou des documents tapés à la machine, la chromatographie sur couches minces (CCM) est très utilisée après des examens optiques et microspectrophotométriques non destructifs. Pour dater une encre, dans les six dernières années au maximum, on détermine le rapport composants volatils-colorants qui diminue avec le temps ; le couplage chromatographie gazeuse (GC)-spectrométrie (IRFT et masse) est utilisé. L'analyse de l'évolution de certains composants, par oxydation, après exposition à la lumière du jour ou autre lumière, est possible par chromatographies CCM pour les non volatils et GC pour les volatils. Les pigments peuvent être analysés en fluorescence X. La chromatographie liquide HPLC a été utilisée, après extraction de familles de substances, pour comparer différents lots d'encres. Pour comparer les toners des photocopieuses, des techniques basées sur la pyrolyse et les couplages GC-MS et GC-IRFT sont mentionnées dans la littérature.

Les verres [9]

Comme pour les peintures, les verres peuvent être classés dans les mêmes trois catégories artistiques, domestiques, véhicules. Les verres domestiques (vitres, vitrines...) et les verres et optiques de véhicules sont le plus souvent analysés lors d'effraction, d'accidents avec fuite, utilisation de véhicules béliers... Il s'agit dans la majorité des cas de faire des comparaisons. Les méthodes physiques de mesures d'indice de réfraction et de densité sont les plus utilisées, en combinaison avec des programmes statistiques pour l'interprétation des résultats obtenus sur des micro- et multifragments. L'analyse de la composition chimique n'est pas négligée, mais elle apporte peu de renseignements en ce qui concerne les éléments majeurs (analyse par fluorescence X) ; par contre, elle apporte beaucoup plus de renseignements au niveau des éléments à l'état de traces. Les spectrométries de masse à étincelle, de fluorescence X à dispersion d'énergie, d'absorption atomique et l'analyse par activation neutronique sont de plus en plus abandonnées pour l'utilisation de la spectrométrie d'émission à plasma. Cette dernière, couplée avec la spectrométrie de masse, est utilisée directement sur le solide à condition de disposer en amont d'un système d'ablation laser ou sur des solutions après attaque du verre à l'acide fluorhydrique. Des développements sont encore nécessaires pour permettre des comparaisons indiscutables.

Les fibres et les cheveux [10]

Les fibres, qu'elles soient d'origine naturelle, synthétique ou animale, peuvent aussi servir pour établir des rapprochements entre victimes, suspects et lieux de crimes et délits. Ce type de traces ou vestiges est souvent négligé par des enquêteurs et des analystes peu formés dans ce domaine. Les découvertes et prélèvements sont difficiles et délicats. Les techniques mises en œuvre sont surtout des tests et examens physiques macro- et microscopiques et des mesures d'indice de réfraction, simples mais pas très efficaces alors que les techniques les plus intéressantes sont souvent destructives et nécessitent la mise en œuvre d'équipements de haut de gamme. La chimie est très utilisée dans les tests les plus simples pour identifier des fibres végétales ou rechercher l'azote ou le chlore dans les fibres synthétiques. La chromatographie sur couches minces et la chromatographie liquide sont utilisées pour analyser les colorants extraits par des mélanges (eau-solvant organique) appropriés au type de fibre. La spectrométrie IRFT est cependant actuellement la méthode préférée car elle permet de déterminer la classe générique d'une fibre, mais également des sous-classes en présence de copolymères. Le couplage pyrolyse-chromatographie gazeuse est très utilisé pour les fibres synthétiques mais d'un usage limité pour les fibres naturelles. D'autres techniques sont utilisées dans les laboratoires : la microscopie électronique à balayage, la diffraction X, la pyrolyse couplée à la spectromètre de masse... mais elles nécessitent des équipements lourds et des personnels spécialisés à la fois dans la technique et dans le domaine des fibres.

Le cheveu est imputrescible et a l'avantage de garder en mémoire un certain nombre d'éléments, ou de substances métabolisées ou non, absorbés par les individus. Cependant, de par sa complexité structurelle, le cheveu est un échantillon difficile à analyser. Son apparence et sa texture sont modifiés par tous les artifices de l'art capillaire et de la cosmétologie. Une chevelure n'est pas homogène ; c'est pourquoi les examens macro- et microscopiques rendent difficiles les comparaisons. Par sa porosité, il fixe de nombreux cations et anions, les colorants et certains médicaments ou leurs métabolites ; c'est pourquoi le cheveu est devenu un support très intéressant pour la recherche de stupéfiants, par exemple pour la mise en évidence de toxicomanie à l'héroïne, lors de la présence de morphine et de codéine. Le cheveu est également utilisable, avec précaution, pour une analyse d'ADN classique à condition d'avoir encore son bulbe en bon état ou pour une analyse d'ADN mitochondrial s'il n'a plus de bulbe.

Les terres et les sols [11]

L'application de la géologie à la criminalistique date du début du siècle où une affaire a été résolue grâce à l'examen de la séquence des dépôts accumulés sous les chaussures d'un suspect. Cette géologie est mise en œuvre généralement pour des problèmes de localisation géographique : déplacement de cadavre, relation entre un suspect ou un véhicule et un lieu ; elle permet d'infirmer ou confirmer des hypothèses, mais pas la détermination de culpabilité d'un suspect. La base de cette application est que chaque sol est caractérisé par un assemblage minéralogique, une couleur, une texture et un contenu paléontologique spécifique. Des traitements sont nécessaires pour effectuer des discriminations par la couleur et la taille des particules avant les analyses minéralogiques. Les outils utilisés pour ces analyses sont d'origine physique et chimique : la loupe binoculaire, le microscope optique polarisant, le microscope électronique à balayage, le spectrométre infrarouge, le diffractomètre à rayons X, la microsonde et les analyseurs classiques de métaux.

Le problème le plus important dans ce domaine est celui de la représentativité de l'échantillon. Les méthodes quantitatives sont à éviter.

Les résidus de tir [12]

Une cartouche d'arme à feu est constituée d'un étui, en général en laiton, d'un projectile, la balle, d'une amorce et de charge de poudre. La poudre d'amorçage est le plus souvent constituée d'un mélange de styphnate de plomb, de nitrate de plomb et de sulfate d'antimoine. La charge de poudre « sans fumée » est composée de nitrocellulose ou d'un mélange de nitrocellulose et nitroglycérine ; la poudre noire est constituée d'un mélange de nitrate de potassium, charbon et soufre. La caractérisation des résidus de tir, c'est-à-dire des restes de poudre brûlés et non brûlés, sur les mains ou les vêtements de la victime, peut permettre de conclure à un suicide ou à un crime et peut contribuer à l'estimation de la distance de tir. En cas de crime, cette caractérisation sur les mains ou les vêtements de suspects peut permettre, si les prélèvements sont faits rapidement et correctement avec des tamponnoirs, de confondre le coupable.

Les laboratoires cherchent à identifier les produits de combustion de la poudre d'amorçage, c'est-à-dire les éléments plomb, baryum et antimoine et/ou ceux de la poudre de la charge propulsive, c'est-à-dire les nitrites et la nitrates. Des tests colorimétriques sont encore utilisés, « test à la paraffine » pour mettre en évidence les nitrates à l'aide d'un réactif à base de diphénylamine dans de l'acide sulfurique et « test aux métaux » pour mettre en évidence les éléments Pb, Sb, Ba, mais plus spécifiquement le plomb en utilisant du rhodizonate de sodium dans de l'acide chlorhydrique dilué. Ces tests sont peu sensibles et peu spécifiques ; la présence de plomb seul, très fréquente à cause des contaminations, n'est pas caractéristique d'un résidu de tir. Dans de nombreux laboratoires, la microscopie électronique à balayage est utilisée associée à la microanalyse X. L'identification des trois éléments Pb, Sb, Ba dans une même particule est déterminante pour caractériser un résidu de tir ; la présence de deux de ces éléments est caractéristique si elle est alliée à une morphologie de la particule significative d'un refroidissement rapide.

La microscopie électronique à balayage a remplacé l'analyse par activation neutronique qui posait deux problèmes : la nécessaire proximité d'un réacteur et des difficultés pour le plomb. Elle remplace également de plus en plus, malgré son prix, l'absorption atomique avec four qui pose quelques problèmes pour le dosage du baryum et de l'antimoine dans les microparticules. Certaines munitions peuvent contenir d'autres éléments que les trois recherchés ; il a été mis en évidence, dans certains résidus, du cuivre, du fer et du zinc.

Les résidus d'incendies et d'explosions [13-14]

Dans les incendies volontaires, il est souvent utilisé des accélérants dont la majorité est à base de produits pétroliers. Ils peuvent être de trois catégories : les légers (éthanol, acétone et autres solvants, essence), les moyennement volatils (les spirits minéraux, les huiles de moteur, les hydrocarbures naphténiques) et les lourds (kérosène et fioul). En criminalistique, il est nécessaire de mettre en évidence, dans les débris, des restes de ces accélérants pour pouvoir prouver le caractère non accidentel de l'incendie. La difficulté réside, d'une part, dans le choix du prélèvement et, d'autre part, dans l'extraction des accélérants à partir des débris prélevés. Il y a deux méthodologies utilisables : extraction par solvant, avec utilisation des techniques dites de « head space » dynamique ou statistique et un solvant volatil, tel le sulfure de carbone par exemple, et extraction sans solvant avec désorption sur tenax et piégeage cryogénique, ou micro extraction sur phase solide de polydiméthylsiloxane déposée sur fibre de silice. La chromatographie en phase gazeuse est la technique la plus utilisée pour l'identification des produits ; elle est, cependant, difficilement utilisable si les débris sont contaminés par la pyrolyse de matériaux organiques tels que tapis, moquettes, plastiques, laine... La chromatographie sur couches minces (CCM) et la chromatographie liquide (HPLC) sont également utilisées.

Pour ce qui concerne les explosifs, la difficulté ne réside pas dans l'analyse elle-même, mais dans la recherche de résidus. Il y a deux types d'explosifs, les explosifs minéraux, dits également « artisanaux », à base de nitrates, chlorates, soufre..., et les explosifs organiques, dits également « professionnels », contenant surtout des dérivés nitrés aromatiques et des esters nitriques. Dans les résidus d'explosion des premiers, on cherche principalement à caractériser les ions nitrates et chlorates par des réactions colorées, par chromatographie ionique ou par électrophorèse capillaire. Les seconds sont des mélanges complexes qui peuvent contenir du nitrate d'ammonium, des composants du type fioul, des huiles, des composés nitroaromatiques, de la nitroglycérine, de la nitrocellulose, de la farine de bois, des colorants et des traces d'ingédients spécifiques du fabricant.

Les résidus d'explosion sont collectés avec des cotons imprégnés puis extraits à l'acétone et soumis aux ultrasons ; les extraits sont analysés en CCM ou en GC et l'identification peut se faire en spectrométrie de masse (CG-MS). La spectrométrie Raman, la spectrométrie de RMN, la chromatographie liquide avec détection électrochimique sont également mentionnées dans la littérature pour les composants nitroaromatiques ; l'électrophorèse capillaire avec détection par fluorescence se développe. Il est difficile de reconstituer la composition de l'explosif d'origine car la réactivité et l'évaporation à la chaleur différentes selon les constitutants modifient cette composition ; il est encore plus difficile d'en déterminer la marque même si on identifie les isomères du toluène spécifiques de certaines fabrications.

Notes

1 Locus : emplacement d'un gène sur le chromosome qui le porte.
2 Allèle : se dit de chacun des 2 gènes situés au même niveau sur 2 chromosomes d'une même paire.

Références

[1] Bretell T.A., Saferstein R., *Forensic Science, Anal.Chem.*, **1995**, *67*, p. 273 R ; **1997**, *69*, p. 123 R.

[2] Chimie et criminalistique, *Analusis*, **1993**, vol 21, n° 6.

[3] Stein C., Kycek S.H., Henssge C., *J..Forensic Sci.*, **1996**, *41* (6), p. 1012.

[4] Moore J.M., Casale J.F,. Fedor G, Jones A,.*Forensic Sci. Rev*, **1995**, 7 (2), p. 77.

[5] Suzuki O, *Forensic Sci.Int.*, **1996**, p. 80.

[6] Duncam T.G., Traccy M.I., Serology and DNA Typing, *Introduction to Forensic Sciences*, CRC Press, **1997**, chapitre 11, p. 233-293.

[7] Castle D.A,. *Surf. Coat. Int*,. **1992**, *75* (7), p. 247.

[8] Tebett I.R., *Forensic Science Rev.*, **1991**, *3*, p. 71.

[9] Pitto S.J., Kratchovil B, *J.Forensic Science*, **1991**, *36* (1), p. 22.

[10] Grieve M., *Forensic Science Rev.*, **1994**, *6* (1), p. 60.

[11] Junger E.P., *J. Forensic Sci.*, **1996**, *41* (1), p. 27.

[12] J. Sunger R.I., Dusty M.S., Houck M.M., *J. Forensic Sci.*, **1996**, *41* (2) p. 195.

[13] Furton K.G., Almirall H.R., *J. Forensic Sci.*, **1996**,*41* (1), p. 12.

[14] Kolla P., Sprunkel A.J., J. *Forensic Sci.*, **1995**, *40* (3), p. 406.

SANOFI CHIMIE

78-84, avenue Raspail - 94255 GENTILLY Cédex
Tél. : 01 41 24 70 00 - Fax : 01 41 24 76 06

Catalyse et lipochimie

Nouveaux développements de composés d'origine végétale pour des applications non alimentaires

Yannick Pouilloux* *maître de conférences,* **Joël Barrault*** *directeur de recherche*

Summary : ***Catalysis and oil and fats chemistry***

In the chemical industry, the use of natural products as raw materials opens a wider spectrum of synthesis methods and end products, some of which being quite different from those accessible by petrochemical routes. Indeed, the use of natural feedstocks present several advantages : i) the diversity of the available products, ii) the renewable character of natural compounds and iii) their low biotoxicity. The use of methyl esters or ethanol/ETBE as biofuels is a recent example of applications of those compounds in the energy field. The transformation of oils requires the formulation of a multifunctional catalyst which presents several active centers at the surface (acidic properties, hydro-dehydrogenating function...).

Mots clés : ***Catalyse, lipochimie, corps gras.***
Key-words : *Catalysis, oils and fats.*

Les progrès réalisés dans le domaine de la biologie et de l'agriculture (sélection des plantes et modification par génie génétique) laissent prévoir d'importants changements dans l'industrie chimique grâce à l'introduction de matières premières issues du monde végétal. Il apparaît possible d'obtenir, maintenant, des molécules à haute valeur ajoutée à partir de matières premières telles que l'amidon, les sucres naturels, la cellulose ou encore les huiles végétales. La valorisation de ces agroressources serait une alternative intéressante à la voie pétrochimique.

En effet, depuis un demi-siècle, l'industrie chimique puise dans les sources de carbone fossile (pétrole, gaz naturel, charbon) l'essentiel des matières premières indispensables à son développement. Cependant, l'épuisement inéluctable des réserves pétrolières, mais aussi la prise en compte de certains paramètres liés à la protection de l'environnement ont suscité un intérêt croissant pour les matières premières renouvelables, issues de la biomasse.

Par ailleurs, on peut remarquer que, depuis trente ans, la consommation mondiale des corps gras (huiles et graisses) a connu une progression de 170 % pour atteindre 86 millions de tonnes aujourd'hui (*figure 1*) [1]. L'Europe occupe une place importante sur le marché mondial, même si les États-Unis et l'Asie restent les principaux producteurs (*tableau I*) [2].

La *figure 2* montre que seulement 14 % des corps gras sont transformés pour des applications non alimentaires, alors que leur principale utilisation est l'alimentation humaine (80 %) et animale (6 %).

* Laboratoire de catalyse en chimie organique, UMR CNRS 6503, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022, Poitiers Cedex. Tél. : 05.49.45.35.04. Fax : 05.49.45.33.49. E-mail : yannick.pouilloux@ESIP.univ-poitiers.fr

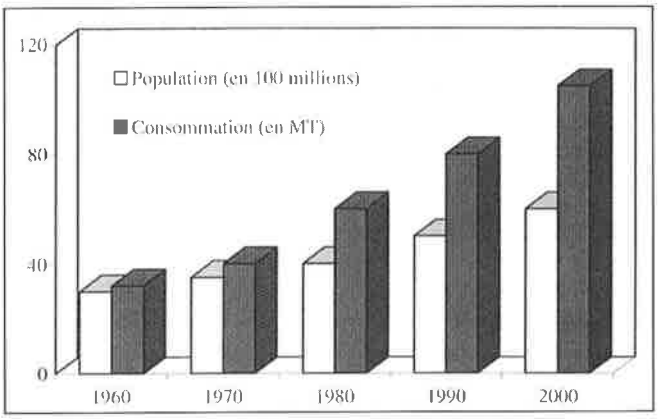


Figure 1 *- Consommation mondiale de corps gras [1].*

Pourtant, l'utilisation d'agroressources, et en particulier des huiles végétales dans l'industrie chimique, présente de nombreux avantages par rapport aux composés d'origine fossile : a) diversité de produits disponibles ; b) caractère renouvelable et évolutif de ces matériaux ; c) matières premières déjà élaborées car fonctionnalisées (esters) ; d) synthèse de produits à haute valeur ajoutée actuellement

Tableau I - Production mondiale d'huiles et graisses (millions de tonnes) [2].

	1960	1970	1980	1990	2000
Amérique du nord	9,1	13,3	20,6	19,0	22,0
Amérique du sud	1,6	2,2	5,0	6,5	9,7
Asie	7,5	8,4	13,5	24,4	39,3
Europe	6,2	7,5	9,8	17,0	19,0
Ex-URSS	3,1	5,2	5,3	6,0	8,0
Autres	4,6	3,5	6,3	7,7	7,0
Total	32,1	40,1	60,5	80,6	105,0

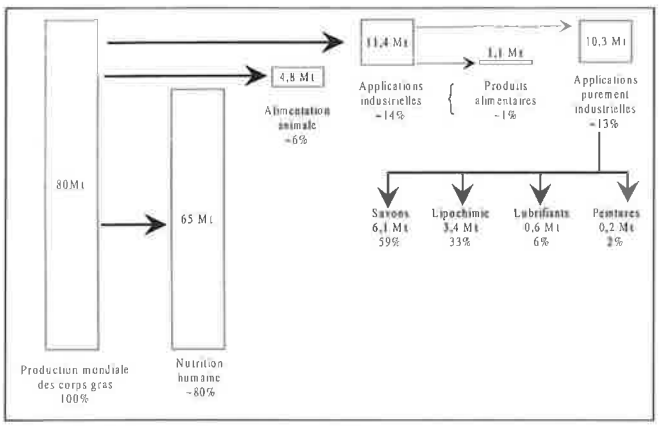
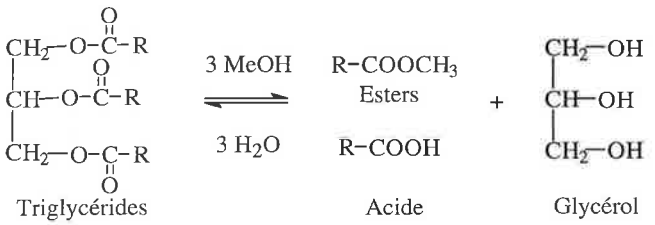


Figure 2 - Utilisation des corps gras [3].

fabriqués par voie pétrochimique ; e) compatibilité alimentaire et environnementale.

Les huiles végétales sont généralement constituées de triesters de glycérol dont les chaînes carbonées comportent de 8 à 22 atomes de carbone avec ou sans insaturation. Ces composés et les produits en résultant présentent l'avantage d'avoir des enchaînements pairs de carbone non ramifiés et non cycliques, et d'offrir aux microorganismes un point de départ pour la biodégradation (fonctions ester, alcool, acide, amine, etc.).

L'hydrolyse ou la méthanolyse de ces triglycérides conduit aux acides ou esters gras correspondants avec formation du glycérol comme coproduit.



Les produits formés trouvent de nombreuses applications dans l'industrie chimique, soit comme produits de base (acides, esters méthyliques et glycérol), soit après transformation comme produits dérivés (alcools gras, amines grasses, amides gras, sel d'ammonium quaternaire, etc.). L'industrie lipochimique est dominée au niveau mondial par une trentaine d'entreprises dont les plus importantes sont Henkel, Unichema, Oléofina et Akzo.

Les acides gras sont principalement utilisés pour la fabrication des savons et des sels métalliques (alcalino-terreux et transition) ainsi que la préparation des amides et des amines.

Les esters méthyliques sont principalement utilisés en tant qu'intermédiaires pour la production de nouveaux composés lipochimiques tels que les alcools gras et les esters de sucre (*tableau II*).

Tableau II - Produits de base de l'oléochimie en 1990 (en milliers de tonnes) [4].

	Europe de l'Ouest	Amérique	Asie	Autres
Acides gras	900	580	625	25
Esters méthyliques	225	99	126	0
Alcools gras	265	440	120	30
Amines grasses	140	175	41	69
Glycérol	218	144	46	149
Total	1 748	1 438	958	283

Les secteurs concernés sont ceux de la détergence, des lubrifiants (demande européenne 800 000 tonnes), des peintures et encres (100 000 tonnes), des textiles...

Biocarburants

L'évolution constante du parc automobile (1 milliard de véhicules en 2010) ainsi que la consommation de pétrole (ressource non renouvelable) liée aux trafics démontrent clairement qu'il est nécessaire de développer de nouvelles sources d'énergies. En outre, l'utilisation de ces énergies fossiles a une part déterminante dans l'émission de gaz à effet de serre. Dans ces conditions, l'incorporation obligatoire de composés oxygénés dans les carburants avant le 1er janvier 2000 a été décidée (Loi sur l'air) [5].

C'est ainsi que les esters méthyliques issus principalement des huiles de colza ont pu être incorporés au gazole à hauteur de 5 % pour être distribués dans les stations-service (Arrêté de mars 1993). Cela permet de réduire les émissions de CO_2 et SO_x dans l'atmosphère. L'incorporation de 30 % d'esters méthyliques dans les flottes captives dans les villes de plus de 100 000 habitants est aussi envisagée. La fabrication de ces biocarburants représente une production annuelle d'huiles de colza et de tournesol de 300 000 tonnes/an.

Néanmoins, le prix de revient plus élevé des biocarburants nécessite encore l'amélioration des rendements de culture et des procédés de transformation des huiles pour obtenir un prix du diesel vert au niveau moyen de celui des carburants actuels. La valorisation des coproduits peut également contribuer à faire baisser le prix global.

Une autre alternative pour l'incorporation de composés oxygénés dans les essences et supercarburants peut être la filière éthanol/ETBE à partir de blé ou de betterave. Cela permettrait de réduire les teneurs en benzène et aromatiques introduites dans les essences et conduire à une limitation des émissions de CO, de composés volatils et de benzène à la sortie des pots d'échappements. De plus, la présence d'oxygénés assure une meilleure lubrification du moteur en fonctionnement.

Toutes les études qui tendent à développer les filières biocarburants sont coordonnées dans le cadre du programme AGRICE (Agriculture pour la Chimie et l'Énergie).

Biomolécules

Le développement de biomolécules permet de fabriquer des composés qui peuvent remplacer certains produits issus de la pétrochimie. On peut citer, pour exemple, les alcools gras obtenus par hydrogénation d'esters méthyliques qui vont supplanter les alcools dérivés de la pétrochimie (*tableau III*) [6].

Tableau III - Consommation d'alcool gras. Évolution de la voie oléochimique et pétrochimique [6].

	1985 (%)	1990 (%)
Alcool gras naturel	43	50
Alcool gras synthétique	57	50

Les composés synthétisés tels que les alcools gras insaturés, les amines tertiaires dissymétriques ou les monoglycérides, ont des caractéristiques lipophiles et hydrophiles qui leur confèrent des propriétés physico-chimiques originales et qui trouvent de nombreuses applications dans le domaine de la détergence comme tensio-actifs ou bien dans celui de la lubrification. La non-toxicité, l'innocuité pour les aliments et les personnes, que ce soit par ingestion directe ou par contact cutané, en font des produits très intéressants comme additif, émulsifiant et émolliant dans l'industrie alimentaire.

Les principaux débouchés des dérivés de la lipochimie sont les tensio-actifs pour la détergence qui représentent un marché mondial de 5 millions de tonnes. Il existe trois catégories de tensio-actifs classés suivant le caractère ionique du groupe hydrophile. Cependant, le marché des tensio-actifs non ioniques, qui croît de plus en plus, dépend de la quantité d'alcool gras saturé voire insaturé disponible. En outre, une autre famille de tensio-actifs entièrement d'origine végétale, les alkylpolyglucosides fabriqués à partir d'acides gras et d'amidon, voit sa production annuelle augmenter sensiblement.

Dans le domaine des lubrifiants, le développement de biolubrifiants est possible à partir d'huiles végétales, comme l'huile de colza, qui présente une meilleure dégradabilité (dégradation 95 % en 21 jours) que les huiles minérales (dégradation 10 % en 21 jours). Cette propriété ouvre une perspective intéressante d'utilisation dans le domaine des huiles perdues ou difficilement recyclables (marché de 250 000 tonnes d'huiles/an). D'autres dérivés des huiles peuvent aussi être utilisés comme lubrifiants tels que les esters de polyols et d'acides gras, les esters de polyglycérols, les dimères d'acides gras [7].

Catalyse et lipochimie

Les exemples précédents montrent que la transformation des huiles nécessite la mise en œuvre de réactions complexes puisqu'elles comportent plusieurs étapes successives, mettant en jeu l'activation ou la création de plusieurs fonctions organiques. Elles peuvent conduire à une grande variété de produits et nécessitent en général plusieurs types de catalyse. L'objectif de la catalyse multifonctionnelle est de réaliser simultanément plusieurs étapes, en associant au sein d'un même solide plusieurs centres actifs. Les catalyseurs de ces réactions doivent être bi- ou polyfonctionnels, et fournir à la fois des centres nucléophiles et électrophiles. Le contrôle de l'affinité électronique des centres réactionnels et de leur distribution permet d'orienter la sélectivité de la réaction (régio- et chimiosélectivités). La conception et la préparation de tels solides sont étroitement liées à la chimie organométallique et au développement de nouvelles méthodes de préparation de matériaux dites de « chimie douce ». De plus, il est important de maîtriser la porosité qui peut induire une sélectivité de forme.

Ainsi, dans le cas de molécules particulièrement encombrées (par exemple celles d'origine naturelle : acides et esters gras), cette variable peut être d'une grande importance et des solides mésoporeux peu utilisés, et donc peu étudiés, peuvent être des matériaux de choix. Par ailleurs, les catalyseurs doivent être suffisamment stables pour pouvoir travailler en présence d'eau ou d'ammoniac..., dans un milieu acide ou basique. En outre, l'utilisation de catalyseurs solides, plus facilement récupérables et recyclables, limite les problèmes de corrosion ou de formation de sels indésirables rencontrés fréquemment avec les catalyseurs classiques. De plus, le développement de nouveaux procédés doit prendre en compte l'aspect environnemental (économie d'énergie, recyclage des produits secondaires et des effluents, solvant).

Ainsi, l'association d'un métal (Ru, Co) avec un promoteur tel que l'étain permet l'hydrogénation sélective de l'oléate de méthyle en alcool oléique, produit tensio-actif très recherché dans l'industrie. Cependant, il semble que la teneur en étain modifie la vitesse d'hydrogénation des esters et la vitesse de la réaction secondaire de transestérification entre l'oléate de méthyle et l'alcool formé [8-10]. Nous avons alors proposé un centre actif qui serait constitué d'un atome Ru° en interaction avec deux SnO.

Une autre étude a montré que l'utilisation d'un catalyseur multifonctionnel contenant des sites hydro-déshydrogénants et des centres acido-basiques a permis de préparer en une seule étape des amines dissymétriques à partir de nitrile, d'hydrogène et d'hexaméthylènetétramine (HMTA) et/ou de méthanol. Cette réaction nécessite d'abord l'hydrogénation du nitrile suivie de la N-méthylation par l'agent méthylant. Dans certaines conditions, la sélectivité en méthyldidodécylamine (adoucissant ménager) est supérieure à 90 % lorsque l'on utilise l'HMTA. L'étude de la décomposition de l'HMTA a donné des informations intéressantes sur le mécanisme de la réaction. Il serait souhaitable maintenant de réaliser la réaction dans un procédé continu [11-13].

La transformation sélective du glycérol par estérification, transestérification ou éthérification, montre qu'il est possible de substituer les catalyseurs classiques acides ou basiques par des catalyseurs solides. En effet, il a été montré que les résines échangeuses d'ions conduisent à la formation sélective de monooléate de glycérol (supérieure à 80 %) dans des conditions douces de température [14, 15]. Néanmoins, elles demeurent peu actives. Il est donc préférable de travailler avec des catalyseurs basiques tels que les oxydes qui permettent une augmentation de l'activité tout en limitant les réactions secondaires. Une autre voie a été étudiée et concerne la glycérolyse des huiles en présence de

catalyseurs basiques Cs-MCM41, Hydrotalcites et MgO [16]. La préparation de monoglycéride peut aussi se faire à partir du glycidol et d'un acide gras en présence de résines échangeuses d'anions [17, 18]. Enfin, la voie enzymatique a été envisagée pour la production de monoglycéride [19].

Toutefois, la préparation sélective de monoglycéride ou de diglycérol ne se fera que par l'utilisation de catalyseur de porosité contrôlée. Les solides mésoporeux peuvent être envisagés, soit comme catalyseurs, soit comme supports de centres actifs.

Les catalyseurs solides à large pore peuvent aussi être utilisés pour les réactions d'époxydation d'esters ou d'acides gras, les composés obtenus étant des additifs et des stabilisants des PVC [20]. Ils permettent un meilleur contrôle de la réaction. L'ouverture des époxydes conduit alors à des produits trouvant de nombreuses applications dans l'industrie chimique [21, 22].

Conclusion

D'une manière générale, dans le domaine de la catalyse hétérogène et de la chimie fine, il semble nécessaire de définir un catalyseur spécifique adapté à chaque réaction de chimie fine. En effet, certaines réactions nécessitent un catalyseur régiosélectif (hydrogénation), alors que d'autres nécessitent un catalyseur stéréosélectif. De plus, la nature du réactif ou des produits formés a une grande influence sur les catalyseurs, surtout lorsqu'il s'agit de corps gras. Enfin, la présence de poisons (eau, ammoniac ou composés très lourds) est déterminante pour la stabilité du catalyseur.

Tous ces travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre de programmes régionaux, nationaux et européens sur la valorisation non alimentaire des agroressources. De multiples partenaires sont associés à ces programmes :

- L'ADEME, AGRICE (Agriculture pour la Chimie et l'Énergie), le CNRS, la Région Poitou-Charentes, l'Europe (AIR : Réactivité des esters gras et du glycérol).
- Les universités de Madrid, d'Athènes, l'Institut de Technologie de Valence, le Laboratoire de catalyse en chimie organique de Poitiers, le Laboratoire de chimie des agroressources de Toulouse.
- Les industriels tels que l'ONIDOL, CECA-Atochem, l'Institut Français du Pétrole, la Stéarinérie Dubois, Fuchs Lubrifiants, Novance.

Références

[1] Knaut J., Richtler H.-J., *Proceedings of the world Conference on oleochemicals into 21st century*, T.H. Applewhite Ed., American Oil Chemist Society, **1991**, p. 27-38.

[2] Kaufman A.J., Ruebush R.J., *Proceedings of the world conference on oleochemicals into 21st century*, T.H. Applewhite Ed., American Oil Chemist Society, **1991**, p. 10-25.

[3] Hofer R., Daute P., Grützmarcker R., Westfechtel A., Henkel, *Informations Chimie*, **1994**, p. 95-98.

[4] De Vries R.J., *Proceedings of the world Conference on oleochemicals into 21st century*, T.H. Applewhite Ed., American Oil Chemist Society, **1991**, p. 45-50.

[5] Rapport AGRICE, 22-23 avril **1997**, ADEME Ed.

[6] Morin L., Dronne Y., Requillart V., *OCL*, décembre **1994**, *1*, n° 3, p. 189.

[7] Bélorgeot C., Renault P., *OCL*, octobre **1994**, *1*, n° 2, p. 153-160.

[8] Barrault J., Piccirilli A., Pouilloux Y., brevet n° Fr 9507336, licence : CECA-Atochem.

[9] Pouilloux Y., Autin F., Piccirilli A., Guimon C., Barrault J., *Applied Catalysis, A : General*, **1998**, *169*, p. 65-75.

[10] Pouilloux Y., Autin F., Guimon C., Barrault J., *J. Catal.*, **1998**, *176*, p. 215-224.

[11] Caillault X., Barrault J., *OCL*, octobre **1994**, *1*, n° 2, p. 153-160.

[12] Caillault X., Pouilloux Y., Barrault J., *J. Mol. Cat., A : Chemical*, **1995**, *103*, p. 117-123.

[13] Barrault J., Pouilloux Y., *Catalysis Today*, **1997**, *37*, p. 137-153.

[14] Abro S., Pouilloux Y., Barrault J., *C.R. Acad. Sci.*, Paris, **1996**, *t. 323*, série II b, p. 493-500.

[15] Abro S., Pouilloux Y., Barrault J., 4th Symposium on heterogeneous catalysis and fine chemicals, *Stud. Sci. in Surf. Catal.*, **1996**, *108*, p 539-546.

[16] Corma A., Iborra S., Miquel S., Primo J., *J. Catal.*, **1998**, *173*, p. 315-321.

[17] Jamet J.P., Staat F., Mouloungui Z., Peyrou G., Gachen Ch., Rakotondrazafy V., Gaset A., brevet n° EP 95 201983, licence : ONIDOL.

[18] Moulongui Z., Peyrou G., Rakotondrazafy V., Gaset A., Congrès VANA, Nantes, 18-19 mai **1994**.

[19] Coteron A., Martinez M., Aracil J., *J.A.O.C.S.*, **1998**, *75*, n° 5, p. 657-660.

[20] Martinez A., Corma A., Esteve P., brevet n° PCT/EP/00126, 14 mai **1997**.

[21] Pages X., Le M., Bonnet C., ISF Annual Meeting, Kuala Lumpur, Malaisia, 8-12 septembre **1997**.

[22] Pages X., Morin O., Le Pivert M., 28th AOCS Annual Meeting, Indianapolis (États-Unis), 28 avril-1 mai **1996**.

Réflexions sur la chimie physique

Dimitra Markovitsi* *directeur de recherche CNRS,* **Richard Lavery**** *directeur de recherche CNRS*

Ce document est le fruit d'une discussion très large au sein du conseil de la division Chimie physique. Il débute par un bref historique de la chimie physique. Sont présentés, ensuite, les défis auxquels est confrontée la physico-chimie aujourd'hui, ainsi que son impact sur la société en général.
Une version complétée par une présentation de la formation et de la carrière des physico-chimistes sera disponible ultérieurement sur le site Web de la SFC. Par ailleurs, une page d'information destinée aux étudiants qui souhaitent entreprendre une carrière en chimie physique peut être envoyée par les auteurs sur demande.

Introduction

La chimie physique a pour but de comprendre la structure, les propriétés et les transformations de la matière, des comportements macroscopiques aux mécanismes moléculaires. Le rôle du physico-chimiste consiste à regrouper, à analyser des informations en provenance de toutes les branches de la chimie et à concevoir des modèles prédictifs. Ainsi, la chimie physique sous-tend de nombreux domaines de la science moderne et agit comme moteur pour faire avancer plusieurs domaines. En s'appuyant sur les données et les concepts de la chimie, de la physique et des mathématiques, la chimie physique contribue à des domaines aussi divers que la médecine, la biologie moléculaire, la biochimie, l'ingénierie moléculaire, le génie des procédés, la science des matériaux et les sciences de la terre et, par là même, s'enrichit.

L'histoire de la chimie physique

La chimie physique a une histoire illustre de presque trois cents ans. Jusqu'au début de notre siècle, elle a été essentiellement européenne. Pendant cette période, les physico-chimistes ont joué un rôle fondamental dans le développement des sciences physiques modernes qui ont eu un retentissement majeur sur l'industrie et sur l'évolution de notre société. Les aspects physiques des systèmes chimiques ont commencé à être étudiés dès le début du XVIIIe siècle grâce au travail de Lavoisier, Davy, Berzelius et Lomonosov. Ensemble, ils ont posé les fondements de la chimie moderne, et jeté les bases d'une notation chimique simplifiée en étudiant les processus fondamentaux tels que la combustion, la catalyse et la corrosion, et fondé les études de la réactivité et de l'analyse chimique. Déjà, à partir de cette époque, des liens forts ont été tissés avec les mathématiques et la physique, ainsi qu'avec la science naissante du vivant. Dans ce domaine, citons le travail de Lavoisier sur la chimie de la respiration et les recherches de Galvani sur le rôle de l'électricité animale qui, avec le travail de son élève Volta, ont conduit à la première pile et au développement de l'électrolyse.

Un intérêt croissant pour les gaz et les solutions ioniques s'est manifesté au début du XIXe siècle. La voie a ainsi été ouverte au développement de la théorie atomique (Dalton, Avogadro et Gay-Lussac) et à la compréhension des interactions moléculaires (van der Waals) qui ont fondé la chimie physique moderne. Ces progrès ont été fondamentaux dans l'évolution des concepts de la stéréochimie (van't Hoff et Berthelot) et de l'isomérie (von Liebig et Bunsen). Ils ont jeté les bases de la spectroscopie et contribué au déclin de la théorie de l'essence vitale. A la même époque, de grands pas ont été franchis par Faraday qui a notamment fondé l'électrochimie. D'autres noms célèbres (Gibbs, Le Chatelier, Okwald et Nernst) sont associés au développement de la thermodynamique, de la cinétique chimique et de la mécanique statistique. Ces domaines de recherche ont fortement participé à la croissance exponentielle de l'industrie chimique pendant la même période.

Ce progrès rapide s'est encore accéléré au début du XXe siècle avec la compréhension de la structure des atomes (Rutherford, Bohr, Perrin) et la découverte de la radioactivité naturelle (Becquerel et Curie) et artificielle (Joliot-Curie). Puis, la mécanique quantique a permis l'approche théorique des liaisons interatomiques et a induit des développements dans les domaines de la chimie (Lewis, Pauling, Onsager et Coulson) et de la radiochimie (Soddy et Urey). Plusieurs techniques d'études physiques ont été mises au point pendant cette période, parmi lesquelles on peut citer l'électrophorèse et la chromatographie (Tizelius), l'ultra-

* CEA/Saclay SCM, CNRS URA 331, Laboratoire de photophysique et de photochimie, 91191 Gif-sur-Yvette.
Tél. : 01.69.08.46.44. Fax : 01.69.08.34.66.
E-mail : dmarkovitsi@cea.fr
** Laboratoire de biochimie théorique, CNRS UPR 9080, IBPC, 13, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.
Tél. : 01.43.25.26.09. Fax : 01.43.29.56.45.
E-mail : rlavery@ibpc.fr

centrifugation (Svedberg), la spectroscopie de masse (Aston) et l'emploi des faisceaux moléculaires (Stern). Notre siècle a été également le témoin de nombreux développements dans la mécanique statistique et la thermodynamique des systèmes hors équilibre (Hinshelwood et Prigogine), dans l'étude du comportement des systèmes complexes et des polymères (Flory et de Gennes), de la spectroscopie (Porter et Ernst) et dans la théorie de la réactivité chimique (Marcus).

La chimie physique aujourd'hui

Aujourd'hui, les aspects classiques de la chimie physique se développent activement à travers de nombreux domaines, tels que la spectroscopie, la photochimie, la science des polymères, l'électrochimie, la radiochimie, la catalyse, la chimie analytique et la chimie théorique.

Les objets qui suscitent l'intérêt du physico-chimiste ont également évolué des états bien connus de la matière - les gaz, les liquides et les solides - vers des systèmes aussi complexes que les cristaux liquides, les colloïdes, les gels, les solgels et les aérosols. Par ailleurs, beaucoup d'attention est portée aux interactions sur des surfaces ou aux interfaces qui sont au cœur des phénomènes aussi importants que l'adhésion, le mouillage, la friction et la catalyse. Ainsi, les éléments constitutifs sont passés de simples atomes ou molécules vers des édifices moléculaires stabilisés par des forces inter- ou intramoléculaires faibles. Une application majeure de ce travail est la création de nouveaux matériaux qui possèdent des propriétés macroscopiques sophistiquées, tels que les gels et les alliages « intelligents », les nouvelles céramiques et les matériaux composites, les supraconducteurs et les ferrofluides. Remarquons, aussi, les nanostructures fascinantes qui incluent les fullerènes et les nanotubes.

L'étude structurale de ces objets est facilitée par de nombreuses avancées dans les techniques traditionnelles telles que la diffraction des rayons X. Ainsi, la diffraction aux petits angles aide à élucider la nature des systèmes moléculaires organisés. Les sources de rayonnement intense, fournies par les synchrotrons, permettent l'étude des microcristaux et des processus dynamiques, grâce à des signaux résolus dans le temps. De la même façon, le développement des champs très intenses, des techniques d'analyse multidimensionnelle et des substitutions isotopiques étendent le champ d'application de la spectroscopie RMN qui, aujourd'hui, joue un rôle majeur dans l'imagerie médicale. D'autres informations sur la structure et la dynamique peuvent encore être obtenues par la diffusion de neutrons. Au niveau le plus fin, les techniques de microscopie à champ proche (STM : microscope à balayage à effet tunnel, AFM : microscope à force atomique) permettent de pénétrer jusqu'au cœur de la matière pour révéler les atomes et les molécules individuelles. Parmi d'autres découvertes, ces techniques ont mis en lumière l'étonnante complexité des surfaces considérées auparavant comme des objets réguliers. Au-delà de l'observation, il devient même possible de manipuler des atomes et des molécules afin d'étudier leurs interactions et leurs propriétés mécaniques.

Si nous considérons les gammes de temps, les limites de l'observation ont reculé au niveau de la femtoseconde et permettent l'étude des espèces, à très courte durée de vie, des effets cohérents, des transferts de charges ou d'énergie ultrarapides... D'autre part, la compréhension des réactions chimiques sous conditions extrêmes de pression ou de température, qui ont des applications comme l'étude de plasmas, la chimie interstellaire ou la cristallisation en microgravité, constitue aujourd'hui les cibles de choix pour le physico-chimiste.

Plusieurs liens existent d'ores et déjà entre la chimie physique et la biologie structurale et moléculaire. Ils permettent de mieux comprendre l'organisation, les interactions des macromolécules biologiques et les aspects fondamentaux du métabolisme des êtres vivants. La chimie physique est aussi indispensable pour décortiquer les mécanismes de la reconnaissance moléculaire au sein de « machines moléculaires » complexes qui contrôlent, par exemple, la transcription des gènes, la division cellulaire ou la motilité. En retour, une meilleure connaissance des systèmes vivants permet la mise au point de matériaux biomimétiques et le développement de nouvelles sondes. De la même manière, plusieurs applications chimiques exploitent la sophistication et la sélectivité des enzymes et des anticorps. De nombreuses interactions existent aussi avec la médecine, où, pour ne citer que deux exemples, la photothérapie et le ciblage des médicaments progressent grâce aux recherches menées par des physico-chimistes.

Au fur et à mesure que la chimie physique avance et que la complexité des systèmes étudiés augmente, un besoin croissant pour des simulations sur ordinateur se fait sentir. Des simulations à la fois fiables et prédictives sont une aide majeure dans l'interprétation et la conception des études expérimentales. Les progrès récents dans ce domaine rendent possible une description subtile des interactions, des excitations et des réactions au niveau quantique pour des molécules de plus en plus grosses. Ils permettent également d'obtenir des représentations de plus en plus fiables de la structure, de la stabilité et de la dynamique des macromolécules et des assemblages moléculaires, en tenant compte des effets complexes liés à des solvants et des contre-ions.

L'influence sur une société en évolution

La chimie physique a un impact sur plusieurs facteurs qui influenceront la qualité de nos vies à l'avenir. En premier lieu, il faut citer le besoin de trouver des moyens nouveaux et plus efficaces de produire de l'énergie et de conserver ou de recycler des ressources naturelles non renouvelables. Dans ce domaine, beaucoup reste à faire pour améliorer les piles, les « fuel cells » et les cellules solaires. Ces développements impliquent des avancées dans les moyens de détection, de traitement et d'analyse mécanistique qui ne seront possibles qu'avec l'intervention des physico-chimistes. Le progrès dans plusieurs autres domaines dépend, aussi, d'une meilleure compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu en médecine ou en agriculture par exemple. Enfin, les physico-chimistes contribuent directement à la préservation de notre patrimoine culturel à travers le traitement et l'analyse des œuvres d'art et des monuments historiques.

PPG, Leader Mondial…

Dans les domaines :

- ◇ ***De l'Automobile***
- ◇ ***De la Réparation Automobile***
- ◇ ***Des Peintures Industrielles***

et dans les techniques de pointe :

- ◇ ***Réticulation par Ultra-Violets et par bombardement d'électrons.***

Nous fabriquons également des Résines :

- ◇ ***acryliques***
- ◇ ***alkydes***
- ◇ ***polyesters***
- ◇ ***urethanes***
- ◇ ***epoxydiques***

ainsi que des pâtes cationiques.

Basé en France (dans la région de Valenciennes), PPG est présent sur deux sites :

- ◇ ***Saultain : usine de production pour les marchés ci-dessus comptant 700 personnes***
- ◇ ***Marly : siège social et localisation de laboratoires anticorrosion, électrodéposition, analytique et physico-chimique, laboratoires pour l'industrie générale - Europe ainsi que les Directions Administratives France et Europe, comptant plus de 300 personnes.***

Pour en savoir plus, venez visiter le site du groupe PPG sur Internet :
http://ppg.web.ppg.com

Les industries chimiques du Nord de la France

Josette Fournier* *professeur*

La Société de Chimie Industrielle (SCI) parraine les Olympiades nationales de la chimie. Elle offre, notamment, un voyage d'étude, à l'automne, à un professeur de chacune des académies qui ont concouru pour les Olympiades de l'année. En 1998, 21 professeurs ont été pilotés, pour la SCI, par Michel Leroux, et accueillis dans plusieurs entreprises du Nord de la France, une région bien située et bien reliée dans l'Europe de l'Ouest, du 28 septembre au 2 octobre.

Le siège social **d'Elf Atochem**, à **Puteaux**, constituait la première étape. Les professeurs ont pu recueillir quelques données chiffrées sur l'activité du groupe, ainsi 26 200 employés sur 33 000 sont basés en Europe, sur la répartition du chiffre d'affaires (58 GF en 1997) entre la chimie de base (27 GF), très sensible à la conjoncture et à la concurrence, la chimie fine ou industrielle (12 GF) et les produits de performance, et sur les marchés (bâtiment, agriculture, emballages, transports). 2 880 personnes sont employées à la recherche (3 % du CA) dont 50 % dans les produits de performance. 4 % du CA en Europe sont consacrés à améliorer la sécurité et à préserver l'environnement, avec succès puisque le nombre des accidents a été divisé par 7 et les rejets réduits de 38 % depuis 5 ans. Une interrogation : l'érosion des effectifs due à l'amélioration de la productivité. Après un cours, bref mais très vivant, sur l'histoire de la découverte des polymères, l'attention des participants a été attirée sur le développement actuel du polypropylène en passe de devenir le premier des polymères, et sur d'autres produits (polycouches) dont les qualités répondent à des besoins spéciaux (polynorbornène, non glissant, touches d'ordinateur). Le concept d'écobilan et le travail en équipe sont des messages que l'industrie souhaite transmettre à l'école. Ajoutons que la direction des relations extérieures d'Elf Atochem produit différentes plaquettes (*Elf Atochem et l'emballage*) et dossiers pédagogiques (*Mieux comprendre les matières plastiques*) qui peuvent intéresser des enseignants de premiers cycles universitaires.

L'arrêt suivant avait lieu à **Clermont** (Oise) sur le site de **BASF Coatings** : peintures, encres, systèmes d'impression. 853 personnes sont employées ici à la fabrication de peintures (pour plastiques et carrosseries) et 250 à celle des encres (pour industries graphiques et emballages), sur un effectif de 104 979 employés de BASF dans le monde. La spécialité de Clermont, ce sont les résines acryliques donnant des couleurs transparentes. Pour la formation d'un film de peinture sur carrosserie, par exemple, on applique un mélange de résines provenant d'une polymérisation interrompue pour présenter la masse et les fonctionnalités désirées, la polymérisation est achevée par étuvage sur le véhicule, la résine enfermant les pigments insolubles, le plus souvent organiques. Des pigments nacrés incluant des oxydes métalliques et produisant la couleur par interférence sont les derniers nés. Aujourd'hui, il faut prévenir la réglementation qui exige la réduction des volumes de solvants, tombés à 400 g par litre de peinture. Pour cela, on ajoute des agents mouillants, floculants, hyperdispersants qui font chuter la viscosité. Divers procédés physiques permettent d'obtenir des dispersions stables de pigments. L'application de couches différentes permet de contrôler la couleur et le brillant.

Les professeurs-étudiants se sont ensuite transportés à **Cuise-Lamotte**. L'établissement a fêté son centenaire en 1996, on a commencé par y faire l'électrolyse à membranes de solutions salines ; il appartient aujourd'hui au groupe de spécialités chimiques suisse **Clariant** issu de la division chimie de Sandoz qui a absorbé l'activité spécialités chimiques de Hoechst. Comme dans tous les sites industriels, la sécurité, l'environnement, la communication et l'image de la chimie sont des préoccupations permanentes et prioritaires. A Cuise-Lamotte, les visiteurs ont pu suivre la fabrication de silicates alcalins utilisés comme complexants dans les lessives, et du silicate de magnésium qui trouve un usage dans la filtration des vins. En chimie organique, l'entreprise fabrique notamment le PTBB (acide *p*-tertiobutylbenzoïque), un stabilisant du PVC, et la 2-coumaranone précurseur de fongicides ; c'est le premier site producteur de glyoxal, pour les industries textiles et du papier ; elle produit des alcanes sulfonates en continu, par « catalyse » UV, destinés aux lessiviers en vue de la préparation de détergents, pour lesquels l'acide sulfurique est fabriqué sur place à partir de soufre qui provient de Port-Jérôme. L'usine a construit depuis 1997, avec l'aide de la région, une station de traitement des eaux et elle a réduit ses émissions de dioxyde de soufre de 82 % entre 1980 et 1997. On le fixe à chaud à la sortie des cheminées sur du carbonate de calcium pulvérisé ; avec le dioxygène de l'air, il se forme du sulfate de calcium et du dioxyde de carbone (procédé Claus). Un

* 21, parc Germalain, Pruniers, 49080 Bouchemaine. Fax : 02.41.48.34.17.

laboratoire d'analyses, BPL, très bien équipé (RMN, HPLC-MS, ICP-MS...), complète le dispositif. 730 personnes travaillent sur le site et alimentent environ 700 emplois en sous-traitance. Signalons une innovation pédagogique : la création de classe « usine » qui permet à de jeunes élèves à l'école primaire de découvrir le monde du travail et de la chimie.

L'usine **Rhodia** de **Ribécourt** est spécialisée dans la fabrication des latex techniques en dispersion, les styrène-butadiène, les styrène-acrylate et les styrène-acétate, destinés principalement à la formulation de papier couché, peintures et adhésifs, additifs pour ciments et revêtements de sols synthétiques. La fabrication est discontinue et utilise des persulfates et peroxydes comme initiateurs de réticulation.

Le groupe visitait ensuite l'usine de pigments **Tioxide Europe** à **Calais**, ouverte en 1967. 416 personnes travaillent sur le site dont 33 % sont des techniciens et agents de maîtrise et 12 % des cadres avec 4 à 8 ans d'études post-baccalauréat. L'usine de Calais fournit 15 % du marché mondial de dioxyde de titane et 33 % du marché européen. Ce pigment blanc, opaque, non toxique et résistant, est utilisé à 38 % dans les plastiques, mais aussi dans les peintures, encres, laminés et papier. Le minerai d'ilménite, noir, vient du Canada et d'Australie. On extrait le titane sous forme de sulfate par digestion avec de l'acide sulfurique concentré et chaud (95 %). La silice est éliminée par décantation et filtration. On précipite le dioxyde de titane de la liqueur acide en introduisant des germes de TiO_2. Par filtration-presse, on obtient des cristaux à 97 % de rutile. Aujourd'hui, la fraction liquide qui contient l'acide sulfurique et le sulfate de fer (II) est recyclée à 70 % ; les effluents sont dilués, la consommation d'eau est de 11 000 mètres cube par jour. Le produit subit divers enrobages (sulfate d'aluminium ou aluminate de sodium), séchages, refroidissement, broyages. On obtient 50 m^3 de dioxyde par tonne de minerai, en particules de 0,2-0,3 µm titrant 90 à 98 % de TiO_2. La production atteint 100 000 tonnes par an, vendue de 12 à 15 000 F/t. Le marché a connu une énorme croissance, avec une chute de 30 à 40 % du prix de vente en 1995-1996 due à la concurrence. L'unité de traitement des effluents (un milliard de francs) représente 1/3 de l'investissement total. Les sulfates sont vendus comme engrais ou le dioxyde de soufre provenant de leur grillage est recyclé dans la production d'acide sulfurique.

Calaire Chimie, intégré dans Tessenderlo Chemie (groupe EMC), était jusqu'en 1979 une entreprise familiale créée par Georges De Laire en 1903. C'est une unité de chimie fine et d'intermédiaires de synthèse organiques destinés aux industries pharmaceutiques et phytopharmaceutiques, sur un site d'une trentaine d'hectares à **Calais** ; son chiffre d'affaires est passée de 60 millions de francs en 1980 à 330 millions. Comme la plupart des industries chimiques visitées, elle a sa propre unité de traitement des eaux (depuis 1995) et a obtenu diverses certifications de l'AFAQ (ISO 9002...). L'usine récupère 100 tonnes par jour d'acide chlorhydrique à 32 %. Les eaux de process sont incinérées et les fumées et produits odorants sont captés. Des analyseurs fonctionnent en continu pour détecter et contrôler tous les rejets et, occasionnellement, furanne et dioxines. Parmi une centaine de produits, on fabrique ici le phénylacétonitrile, des phénylacétates alcalins utilisés dans la préparation de la pénicilline, l'acide phénylacétique pour la parfumerie et des dérivés du camphre. 26,25 % de la production sont exportés en Grande-Bretagne, 12,75 % en Allemagne, 5,74 % aux États-Unis. Le nombre des emplois est passé de 170 en 1980 à 270, 11 cadres, 60 agents de maîtrise et 172 ouvriers, issus de nombreux métiers. 91 réacteurs en acier inoxydable ou en émail, 14 essoreuses, des séchoirs, filtres séchoirs et autoclaves équipent le site. Les visiteurs ont pu voir un distillateur sous pression réduite de 2 500 L.

La dernière étape fut **Aluminium Dunkerque**. La visite commence par un petit exposé historique sur l'aluminométallurgie. La construction de l'usine de **Dunkerque** a été décidée en 1988. Dès 1991, elle était opérationnelle. Elle produit aujourd'hui par électrolyse 230 000 tonnes d'aluminium par an, destiné à la confection de boîtes (3/4), barquettes, papier d'emballage, et aussi de matériaux pour l'aéronautique et l'automobile. On consomme ici autant d'énergie que la ville de Grenoble, 14 000 kWh pour une tonne de métal. Une interruption de la fourniture d'énergie de 6 heures arrêterait définitivement l'usine. L'alumine, en provenance principalement de Jamaïque, est stockée dans deux silos de 45 000 tonnes, représentant 78 jours de fonctionnement. Un atelier de fonderie, véritable deuxième usine dans l'usine, livre l'aluminium en lingots et en plaques. On utilise une cinquantaine d'alliages d'aluminium, avec le magnésium et le manganèse par exemple. Les plaques qui sont employées dans les boîtes sont laminées, elles ne doivent pas contenir d'inclusions, et on tolère moins d'une ppm d'impuretés, le contrôle de qualité est donc sévère. L'eutectique alumine-cryolithe (10 % d'alumine), qui fond à 950 °C, remplit 264 cuves d'électrolyse (4 m x 8 m), sous dépression, en série sous 4 volts et alimentées en courant continu à 280 000 ampères. Chacune produit 2 tonnes d'aluminium par jour. Le captage du fluor, sous forme d'acide fluorhydrique, jadis polluant et phytotoxique, a été multiplié par 20 depuis 30 ans, quand on a découvert qu'il s'adsorbait sur l'alumine. Les gaz sont dépoussiérés avec un rendement de 99,98 %. Les anodes, parallélépipédiques, constituées d'un mélange de brai de houille, provenant de Grande-Bretagne et de Belgique, et de coke de pétrole, mis en forme et cuit à 1 100 °C, sont fabriquées sur place. 125 000 tonnes d'anodes cuites sont produites par an. Scellées par deux sur une tige en aluminium et acier, elles constituent un ensemble anodique suspendu sur la cuve d'électrolyse. Elles sont brûlées par l'oxygène libéré au cours de l'électrolyse. C'est l'ouverture des capots pour le changement d'anode qui constitue la phase la plus polluante des opérations. Les cathodes, en graphite, au fond des cuves, ont une durée de vie de 7 ans. Les 2/3 des cuves à électrolyse d'alumine au monde sont de conception Pechiney, leur géométrie et celle des conducteurs étant déterminantes pour le succès des opérations. Toutes les 2 à 3 minutes, l'addition de quelques

kilogrammes d'alumine est exécutée automatiquement, commandée par ordinateur. Le métal liquide est aspiré au fond des cuves toutes les 32 heures, transporté en poches de 10 tonnes dans l'un des six fours de 60 tonnes, et additionné, par la porte frontale des fours, des métaux nécessaires pour l'obtention d'alliages. Les fours sont vidés par basculement. On utilise du dichlore, par barbottage, pour purifier le métal, du sodium qui le fragilise, sous forme de chlorure de sodium éliminé ensuite par écrémage. 550 personnes, dont à peine 15 cadres, travaillent sur le site. Bien que ses usages s'étendent (profilés), l'aluminium est aujourd'hui, au London Metal Exchange, à 1 400 dollars la tonne, à son cours le plus bas.

Le groupe de professeurs était aussi conduit à la **station marine de Boulogne sur mer**, et terminait son voyage par la **centrale nucléaire de Gravelines**, une manière de s'interroger sur les capacités du milieu marin à restaurer des équilibres biologiques et sur les besoins en énergie de l'industrie chimique en cette fin du vingtième siècle.

Journées d'électrochimie

Toulouse, 1-4 juin 1999

Les Journées d'électrochimie ont lieu tous les deux ans (Strasbourg en 1995, Montréal en 1997).
Ce Congrès francophone se tiendra à Toulouse (Rangueil), du 1er au 4 juin 1999.

Thèmes abordés en 1999

1 - Électrochimie et photoélectrochimie interfaciales.
2 - Électrochimie moléculaire.
3 - Électroanalyse, capteurs et électrodes modifiées.
4 - Électrochimie et environnement (dépollution, recyclage, récupération).
5 - Générateurs électrochimiques, matériaux et structures d'électrodes.
6 - Thermodynamique et propriétés de transport des électrolytes ; solutions, sels fondus, solides ioniques.
7 - Bioélectrochimie.
8 - Électrosynthèse.
9 - Génie électrochimique, électrochimie industrielle.
10 - Corrosion, passivation et dépôts électrochimiques.

Site WEB sur les JE99

http://www.univ-inpt.fr/~lgc/je99/
ou bien http://www.univ-inpt.fr/ à partir de là, suivre les rubriques : Liste des serveurs, LGC, Actualités, Congrès, JE99.

Les Doctoriales 1997

Les formations doctoriales, le nombre de docteurs formés, leurs débouchés font actuellement l'objet d'interrogations diverses. L'organisation des Doctoriales, séminaires au cours desquels les étudiants en thèse sont confrontés à des rencontres avec l'entreprise, doit sans doute permettre de mieux faciliter l'insertion des docteurs dans le monde socioprofessionnel.
Nous rendons compte ici de l'expérience réalisée en 1997 à Angers. *L'Actualité Chimique* suivra désormais chaque année les travaux de ces séminaires.

Comment améliorer l'insertion socioprofessionnelle des docteurs ?

Une expérience vécue, les « Doctoriales 97 », Angers, 14-19 septembre 1997

Alain Gorgues* *professeur*

Les « Doctoriales » sont des séminaires ayant pour objectif de sensibiliser les étudiants en thèse de doctorat aux réalités du monde du travail, aux exigences de l'entreprise, à l'importance de l'innovation et, plus généralement, aux problèmes liés à leur future insertion professionnelle.

Faisant suite aux toutes premières expérimentations de 1994 ayant abouti à la définition des Doctoriales par la Direction des Recherches et Études Techniques (DRET) de la Direction Générale de l'Armement (DGA) et de l'Association Bernard Grégory (ABG), avec les premières sessions en vraie grandeur de 1995 et 1996 (Fréjus, Le Mans, Chantilly, Lyon...), la Direction Générale à la Recherche et à la Technologie (DGRT) du ministère a lancé un appel d'offre visant à généraliser ces séminaires au titre de 1997, qui a été également renouvelé pour 1998.

Aujourd'hui, à la veille d'un prochain bilan des Doctoriales 97 avec les doctorants qui y ont participé, nous donnons ici un bref compte rendu de ce séminaire organisé en septembre 1997 à l'université d'Angers.

Un premier bilan

Parmi les 30 établissements d'enseignement supérieur retenus au niveau national par le ministère pour 1997, en réponse à son appel d'offres pour l'organisation des Doctoriales, l'université d'Angers a donc pris en charge ce séminaire au titre des doctorants des établissements de la région des Pays de la Loire avec ouverture, à hauteur d'environ 10 % des effectifs, pour les doctorants extérieurs à celle-ci.

Ce séminaire s'est déroulé du 14 au 19 septembre à l'UFR sciences de Belle-Beille, dans les nouveaux et spacieux locaux du second cycle, équipés de tous les moyens modernes de communication interne et externe, le gîte et le couvert étant respectivement localisés à la résidence universitaire Lakanal et à la Maison des étudiants (Restauréco) très proches, ce qui a permis de donner un caractère quasi résidentiel à ce séminaire. Il a regroupé 76 doctorants (36 hommes et 40 femmes), comprenant 65 régionaux et 11 provenant d'autres régions (6 de Brest, 4 de Paris et 1 de Tours), dont l'origine et la discipline sont indiquées dans le *tableau I*. Plus particulièrement pour Angers, à côté de notre université, trois autres établissements étaient représentés : l'INRA, l'université catholique de l'Ouest (UCO) et le Laboratoire régional de physiologie végétale (LRPV).

Quelques commentaires peuvent déjà être faits :

– très peu de représentants des sciences humaines (5 sur 76 en histoire, géographie et psychologie) avec, notamment, un seul de notre université,

– une forte majorité de scientifiques, parmi lesquels les expérimentalistes étaient les plus nombreux (63), le reste se partageant entre math-info-automatique (6) et architecture (2),

– parmi les expérimentalistes, les biologistes étaient les plus nombreux (30) devant les physiciens (20) et les chimistes (13), et ils comprenaient une majorité de femmes (20 sur 30).

* Faculté des sciences, Laboratoire de chimie organique, bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex. Tél. : 02.41.73.53.76. Fax : 02.41.73.54.05. E-mail : gorgues@univ-Angers.fr

Tableau I - Répartition par origine et par discipline des participants au séminaire.

Origine			Chimie	Biologie	Physique	Math-Informatique Automatique	Sciences humaines	Architecture
Angers	H	11	4	3	1	3		
26	F	15	2	12			1	
Le Mans	H	3		3	3			
5	F	2	1				1	
Nantes/St-Nazaire	H	16	1	4	6	2	1	2
34	F	18	3	8	5	1	1	
Divers	H	6	1	3	1		1	
11	F	5	1		4			
Total	**H**	**36**	**13**	**30**	**20**	**6**	**5**	**2**
76	**F**	**40**						

Les temps forts du séminaire

Après la séance d'ouverture par le président Louail, en présence de l'équipe de direction - témoignage de l'intérêt et de l'implication de l'université -, les principaux temps forts, animés par deux consultants d'entreprises et d'organismes, M. Giget (Euroconsult) et M.D. Pujol (MDP), et par notre collègue R. Lescure (ancien responsable du CUFCO), ont successivement résidé dans :

– la présentation de l'entreprise, avec sa structure, ses mécanismes de fonctionnement, ses exigences, et la nécessité d'innovation,

– la préparation des projets innovants, puis leur présentation, sous l'œil des caméras d'Elacom et sous le feu des questions d'un grand jury (M. Wotawa de Bull, C. Kerloveou de l'Anvar et F. Hertz de TV10) et de l'auditoire, permettant aux doctorants, répartis en équipes pluridisciplinaires, de découvrir l'importance du travail en groupe, de prendre conscience de leur créativité, de leur potentiel innovant, et donc les aidant à prendre confiance en eux. L'assistance nombreuse et attentive, à laquelle participaient plusieurs personnalités (J.C. Rémy pour la région, P. Chaillot pour la ville d'Angers, M. Joucla pour l'Association Bernard Grégory), a pu ainsi apprécier l'inventivité des thésards et leur brio dans la présentation de leurs trouvailles : « le service vacances, sciences et nature », « phosphobitume, la route s'allume », « la canne anglaise tout-terrain », le « charriot plus, plus de confort dans les supermarchés », « multivisia », les lunettes pour réception individuelle de programmes TV, « les bulles », co-voiturage dans des engins électriques sur rails, « Noir éclair », pour la circulation nocturne, « Rdfi », capteurs-badges indicateurs de pollution et, celui qui aura reçu le maximum de suffrages, « Fleur facile, un parterre en un clin de cils »,

– la visite d'entreprises, choisies, dans la mesure des places disponibles, par les participants, et à l'occasion de laquelle les industriels angevins ont réservé un accueil très ciblé à l'intention des doctorants,

– les témoignages d'anciens docteurs aujourd'hui en activité, qui ont fait part de leur propre expérience, plus ou moins linéaire,

– l'étude, par travail en équipes, des atouts et des freins de la thèse, l'élaboration d'un projet personnel, le recrutement en entreprise et, enfin, l'évaluation du séminaire avec des propositions d'amélioration.

A côté de ces séances de durs labeurs, quelques moments conviviaux ont pu être aménagés en plus des habituelles pauses, repas et veillées, notamment :

– lors de séances posters de présentation des doctorants,

– lors de l'accueil personnalisé des doctorants par D. Raoul, adjoint au maire, lors d'une réception offerte par la mairie dans le prestigieux hôpital Saint-Jean, les superbes tapisseries de Jean Lurçat ayant été commentées par A. Lebouc,

– lors du banquet, ouvert par un apéritif offert par les établissements Ricard, et qui, outre les participants, a été honoré par la présence de nombreux industriels et personnalités angevines et régionales, la soirée s'étant terminée dans la bonne humeur avec la remise des nombreux prix couronnant les posters et les projets innovants.

Premières conclusions

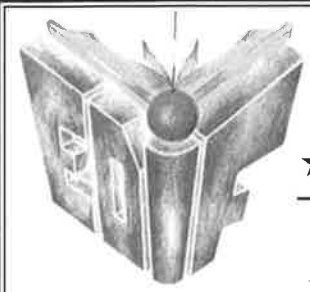
Il est évidemment difficile et prématuré de tirer des conclusions sur l'efficacité de ce séminaire par rapport aux buts initialement fixés. Néanmoins, les premières conclusions faites par les doctorants en équipes, ou par les observateurs extérieurs, ont été très positives.

Ainsi, des doctorants, on rapportera ces quelques commentaires : « c'était génial, on est regonflé », « on a découvert le travail en équipe », « on s'est senti valorisé lors des projets innovants », « ça nous a apporté un grand plus en communication », « les visites d'entreprises nous ont permis de sortir de l'université », etc.

Mais une autre conséquence, sûrement très positive de ce séminaire, aura résidé dans le raffermissement des liens entre l'université et le monde socio-économique local. Ainsi, l'organisation aura mobilisé des énergies intra- et extra-universitaires. A ce propos, on mettra en exergue le rôle majeur de l'ANPE en tant qu'interface entre les organisateurs universitaires et les professionnels, de même que le formidable investissement consenti

par nos partenaires industriels à divers niveaux lors des visites d'entreprises et des aides aux préparations de projets innovants avec Biocem, Bull, Cointreau, le Crédit Agricole, la DDE, l'ETAS, France-Télécom, Giffard, Motorola, Protial, Scania, Sipsy, Tessier, Thomson, Thyssen.

Ce séminaire ne doit pas rester sans suite. Outre les rappels normalement prévus (réunion quelques mois plus tard, création d'une adresse e-mail Doctoriales et d'une page sur le Web), l'université s'investira de plus en plus dans le problème de l'insertion professionnelle de ses étudiants, en particulier de ses docteurs, tant par le travail de l'équipe du SUIO que des autres membres du comité d'organisation des Doctoriales qui ont proposé de continuer à travailler ensemble, en relation avec l'ABG, la CCI et les partenaires du milieu socio-économique.



RÉGIE EXCLUSIVE PUBLICITAIRE

★★★★ LES ÉDITIONS D'ILE DE FRANCE ★★★★

102, Avenue Georges Clemenceau
94700 MAISONS ALFORT - FRANCE

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

Diesel et santé

Les conclusions de l'expertise collective, entreprise à l'initiative du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)* par une quarantaine d'experts scientifiques de différentes disciplines sur le thème « diesel et santé », révèlent la complexité de l'analyse de la pollution due aux véhicules Diesel dans la ville, ce qui rend difficile la définition de l'incidence de cette pollution sur la santé publique. Dans le domaine de la pollution automobile urbaine, les données disponibles portent sur l'ensemble du parc automobile, ce qui ne permet pas d'identifier la part du véhicule Diesel dans la pollution émise ; de plus, l'émission de polluants varie avec le type et l'ancienneté du véhicule, et enfin les données sur la qualité de l'air sont agrégées et ne permettent pas de distinguer les sources de rejets de polluants. Le rapport souligne le déficit en connaissances de type qualitatif et quantitatif, en informations sur les interactions dans l'atmosphère de ces polluants, et sur le niveau de pollution auquel sont soumises les personnes exposées. Les experts constatent la faiblesse des études épidémiologiques et les difficultés d'interprétation des résultats des modèles expérimentaux.

La formation et la destruction des polluants

Les processus de formation des oxydes d'azote et des particules, ainsi que de la destruction oxydative de ces dernières dans les flammes et les moteurs Diesel, sont bien décrits dans le cas de carburants de composition simple. Dans le cas de mélanges complexes comme le gazole, les mécanismes de combustion sont insufffisamment connus. La relation entre la composition d'un gazole et la quantité maximale de particules formées est peu décrite dans les flammes diphasiques et turbulentes et, *a fortiori*, dans le moteur Diesel.

Dans un moteur Diesel, la formation des polluants dépend des conditions de fonctionnement de la chambre de combustion et des caractéristiques physico-chimiques du carburant. Des progrès importants ont été réalisés grâce à une amélioration de la description de la chronologie et des lois d'injection du carburant, de la qualité de la pulvérisation et de l'aérodynamique interne.

Les teneurs en particules et en oxydes d'azote évoluent en sens contraire lorsque la température dans la chambre de combustion varie, il n'est donc pas possible de réduire fortement et simultanément les concentrations de l'un et l'autre des polluants par les procédés de dépollution des gaz d'échappement actuels : pot catalytique d'oxydation, régénération de filtres à particules non catalysés (poids lourds aux États-Unis), recirculation des gaz d'échappement (réduction de l'émission de NO_x), régénération catalytique des filtres à particules (procédé Eolys, filtres à particules catalysés).

La filtration des particules et leur combustion sont techniquement possibles et, moyennant des améliorations relatives à l'efficacité et à la durée de vie des catalyseurs, l'utilisation de techniques d'épuration sur des véhicules légers est limitée par le coût du traitement. Par contre, la réduction sélective en azote des NO_x dans les effluents diesel n'est pas réalisable, dans l'état actuel des connaissances. Il n'existe pas aujourd'hui de catalyseurs d'élimination des NO_x en milieu oxydant.

Le diesel dans la ville et son impact sur la santé publique

Dans la partie socio-économique du rapport, les experts constatent que l'usage du diesel s'est fortement répandu depuis une quinzaine d'années : d'une part, des dispositions fiscales favorables induisent des achats de véhicules Diesel en plus grand nombre et, d'autre part, les détenteurs de véhicules Diesel les utilisent plus souvent et plus longtemps. Toutefois, les déplacements de ce type de véhicules restent encore souvent localisés en zone suburbaine (hors des centres villes et proches banlieues). Les experts soulignent l'intérêt des études sur le comportement des ménages accédant à la motorisation Diesel et sur l'évolution du marché des véhicules particuliers équipés de tels moteurs.

L'analyse des facteurs, qui influencent la perception du risque de pollution et les niveaux d'acceptabilité de celui-ci, est encore insuffisante. De même, l'efficacité des différentes mesures restrictives, qui pourraient être imposées, est encore mal connue et, en tout état de causes, elle est liée à une meilleure connaissance de la pollution par la population. Or, il est difficile de connaître, avec précision, l'origine et le devenir des polluants dans l'atmosphère malgré l'existence des nombreux modèles disponibles (conception numérique, phénomènes pris en compte, limites...).

Il n'existe, en fait, aucune donnée très fiable sur les concentrations de substances provenant des carburants diesel dans l'environnement, ce qui est préjudiciable aux études sérieuses de toxicologie basées sur l'estimation des relations dose-effet. Il n'est donc pas possible de distinguer entre les effets dus à la pollution atmosphérique, à la pollution parti-

* Contact : Evelyne Morel. Tél. : 01.44.96.40.21.
E-mail : evelyne.morel@cnrs-dir.fr

culaire, à la pollution par les émissions diesel. On a, cependant, pu établir quelques conclusions à partir de résultats expérimentaux et d'études épidémiologiques, portant sur les systèmes respiratoire et immunitaire.

La très faible taille des particules leur permet d'atteindre les alvéoles pulmonaires, provoquant ainsi à court et long termes, des troubles de l'appareil respiratoire. Les modèles expérimentaux montrent, à court terme, l'action génotoxique et mutagène des émissions diesel. A long terme, chez le rat, ces émissions induisent la formation de tumeurs pulmonaires. Les particules de carbone seraient plus particulièrement responsables de cette carcinogénèse, même si la possibilité d'une induction de tumeurs par des hydrocarbures aromatiques, dont certains sont hautement carcinogènes, ne peut être exclue. Il est toutefois diffficile d'extrapoler les données de carcinogénèse à l'homme, en raison de l'importance des doses d'exposition des expérimentations par rapport à ce que l'on rencontre dans l'atmosphère, et des différences inhérentes à la physiologie pulmonaire entre l'homme et l'animal. L'interprétation des résultats doit obligatoirement tenir compte des doses maximales tolérables. Les études épidémiologiques suggèrent qu'une exposition à long terme aux émissions diesel pourrait, pour une faible part, contribuer à la cancérogénèse et à l'incidence des cancers pulmonaires humains.

Il en est de même pour l'asthme qui est en relation étroite avec le degré de pollution atmosphérique. La participation des émissions diesel dans la prévalence de la maladie asthmatique n'est pas établie mais il ne fait aucun doute qu'elles aggravent, à long terme, les troubles respiratoires chez les asthmatiques.

Les données concernant l'implication du système immunitaire, notamment dans le domaine de l'allergie, sont pour l'instant surtout expérimentales.

Enfin, il faut insister sur le fait que les études épidémiologiques ne sont pas, en général, assez fiables et assez nombreuses pour aboutir à des conclusions claires sur l'impact sanitaire réel des émissions diesel.

Recommandations

Compte tenu de toutes ces faiblesses, les recommandations principales des experts portent sur :

• la nécessité de mieux décrire le couplage chimie/aérodynamique dans les systèmes biphasiques et turbulents ;

• l'injection, directe en particulier, étant très sensible aux paramètres de fonctionnement, il est important d'améliorer la formulation des carburants et le contrôle de l'injection ;

• la poursuite de la mise au point de filtres à particules catalysés y compris ceux impliquant l'introduction d'additifs dans le carburant ;

• l'amélioration des connaissances de base sur la nature des sites catalytiques, la cinétique et le mécanisme de réaction, le choix et le rôle des agents réducteurs pour développer la réduction catalytique des NO_x.

• la détermination de la nature et des quantités de gaz polluants respirés par l'homme et l'obtention de données qualitatives et quantitatives spécifiques des particules diesel en développant prioritairement des connaissances sur tous les paramètres mesurables de l'exposition (équipements fixes mais également mobiles et personnels) ;

• l'adéquation entre le niveau d'exposition réel et celui observé au cours des expérimentations par la mise au point de modèles *in vivo* compatibles avec la réalité ;

• l'évaluation du risque de cancer du poumon, en milieu professionnel, ou dans la population générale, en tenant compte des différents niveaux d'exposition et de l'exposition éventuelle à d'autres agents carcinogènes, qu'ils soient professionnels ou non ;

• la mise en place d'études épidémiologiques recrutant un nombre important de sujets et, d'études « cas-témoins » pour mieux estimer les effets d'une exposition chronique à la pollution d'origine automobile (diesel en particulier) dans le développement de l'asthme notamment chez l'enfant ;

• une meilleure liaison entre les recherches sur les transports et sur la pollution de l'air ;

• une meilleure compréhension de l'élaboration et de la mise en œuvre des politiques de lutte contre la pollution de l'air.

Une nouvelle étude

Le CNRS, les constructeurs automobiles PSA et Renault, les représentants des pétroliers Total et Elf ont décidé de poursuivre leur investigation, en partenariat avec l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS) et l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm). Un groupe de travail est constitué. Il est chargé de poursuivre les études dans les domaines suivants :

• méthodologies d'analyse de particules, granulométrie, agglomérats, agrégats, caractérisation de surface, méthodes analytiques des HAP (hydrocarbures lourds polynucléaires aromatiques) adsorbés ;

• nouvelles méthodes de désulfuration ;

• analyse et différenciation des poussières, suies, particules de pneus, particules bitumes, particules minérales issues de la circulation automobile, méthodologie de prélèvement ;

• analyse en continu des polluants non réglementés ;

• évaluation des émissions autres qu'automobiles, tertiaires, résidentielles, agricoles, naturelles ; quantification, caractérisation des autres sources de pollution, modèles de dispersion ;

• études biologiques, cytotoxicité, modèles cellulaires, mécanismes d'allergie, de pathologie ;

• études épidémiologiques, identification des vrais indicateurs, corrélations et études statistiques ;

• sociologie du consommateur et comportement des usagers et des populations ; études comparées en Union européenne ; rôle des médias.

La première réunion de travail de ce groupe a eu lieu au mois d'octobre 1998.

Chimie et chimistes dans l'Expédition d'Égypte (1798-1801)

Paul Fournier *professeur honoraire d'histoire à l'IUFM des Pays de la Loire*
Claude Viel *professeur de pharmacognosie à l'université F. Rabelais de Tours*
Josette Fournier* *professeur de chimie organique à l'université d'Angers (IUT)*

Summary : ***Chemistry and chimists under the Expedition in Egypt***

Jumping at the opportunity of the anniversary of the Expedition of Bonaparte in Egypt (1798-1801), and relying in the support of current researches which suggest a new reading of these events, authors put back the chemists' contributions to the works of the members of the scientific Commission in the philosophy of their age, debates and progress of chemistry.

Mots clés : ***Expédition d'Égypte, histoire de la chimie, Volney, Natron.***
Key-words : *French expedition, history of chemistry, Volney, Natron.*

Le bicentenaire de l'Expédition d'Égypte conçue par Bonaparte sous le Directoire a été marqué par de nouvelles recherches sur cet événement, par la sortie et la réédition d'ouvrages, par des récits dans la grande presse, par des colloques et des expositions [1]. Nous brosserons à grands traits les évolutions de l'historiographie d'un sujet sur lequel témoignages et études abondent, avant de saisir l'occasion de chercher à comprendre le rôle qu'a eu cette mission scientifique dans l'histoire de la chimie et celui qu'ont eu les chimistes dans l'Expédition.

Présentation générale

Savants et militaires

La première innovation de cette expédition est d'avoir associé des scientifiques et ingénieurs à un corps d'armée. Quelques lignes d'un récit aisément disponible [2] feront ressortir les ambiguïtés de cette situation. Au début de la préface à son *Voyage dans la Basse et Haute Égypte*, Vivant Denon, membre de l'Institut d'Égypte dans la section de Littérature et Arts, confie : « *Je m'étais identifié de telle sorte au bataillon qu'elle* [la vingt-et-unième brigade] *formait, et au milieu duquel j'avais, si l'on peut s'exprimer ainsi, établi mon domicile, que j'oubliais le plus souvent que je faisais la guerre, ou que la guerre était étrangère à mes occupations* ». Ainsi, ce civil de l'Expédition - il est vrai, à un moment où il est absolument seul au milieu des troupes qui poursuivaient les Mamlouks loin du Caire - a eu conscience des ambiguïtés de la situation de la cohorte de « savants » que Bonaparte avait voulu adjoindre à une expédition militaire, un peu plus de cent cinquante (dont sept « chimistes ») [3], groupés dans la Commission des sciences et des arts, ou distingués, pour une cinquantaine d'entre eux dont quelques militaires, dans l'Institut d'Égypte. Cent cinquante savants au milieu de 36 000 soldats environ [4], soit 0,4 % ! Proportion infime ! Comment l'autre, l'Égyptien - quelques notables du Caire mis à part [5] - pouvait-il identifier correctement, dans l'ignorance de la langue des envahisseurs et dans la confusion de leurs uniformes et habits, la science au milieu de la guerre [6] ? Le développement des sciences et des arts que les savants escomptaient de la « conquête de l'Égypte », ils ne le destinaient véritablement qu'à « la France et à l'Europe » [7].

Lorsque les troupes de Desaix, au terme de leur périple en Haute-Égypte, occupent le 21 février 1799 l'île de Philé, elles se heurtent à la résistance des habitants. Mais, note encore Denon, « *quand tout à coup ils virent la grande île inondée de nos volontaires... la terreur succéda... à l'insuffisante audace ; hommes, femmes, enfants tout se jeta dans le fleuve pour se sauver à la nage ; conservant le caractère de la férocité, on vit des mères noyer les enfants qu'elles ne pouvaient emporter, et mutiler les filles pour les soustraire aux violences des vainqueurs* ». Et Denon, voyageur-peintre-archéologue-diplomate, d'ajouter : « *Lorsque j'entrai le lendemain dans l'île, je trouvai une petite fille de sept à huit ans, à laquelle une couture faite avec autant de brutalité que de cruauté avait ôté tous les moyens de satis-*

* 21, parc Germalain, Pruniers, 49080 Bouchemaine. Tél/Fax : 02.41.48.34.17.

Repères chronologiques

1798 : 19 mai : départ de Toulon.
juillet : débarquement à Alexandrie (1er) et installation au Caire (24).
1er et 2 août : destruction par Nelson de la flotte en rade d'Aboukir.
23 août : première séance de l'Institut d'Egypte.

1799 : février-juin : expédition en Syrie.
23 août : Bonaparte quitte l'Égypte, Kléber devient général en chef.

1800 : 20 mars : défaite des Turcs à Héliopolis.
14 juin : assassinat de Kléber. Menou devient général en chef.

1801 : 22 mars : 62e et dernière séance de l'Institut d'Egypte.
31 août : signature, par Menou, d'une Convention de capitulation.

faire au plus pressant besoin, et lui causait des convulsions horribles : ce ne fut qu'avec une contre-opération et un bain que je sauvai la vie à cette malheureuse petite créature qui était tout à fait jolie » [2, p. 225]. Y a-t-il une anecdote, racontant d'une manière plus simple et plus profonde, le choc, au milieu des horreurs de la guerre, de ce qu'on appelle aujourd'hui les « cultures » : la « science » salvatrice, du vainqueur, « triomphant » de la « brutalité » du vaincu ?

Parmi les penseurs auxquels on reconnaît un rôle déterminant dans le projet, les objectifs affichés de Bonaparte, et les informations disponibles sur l'Égypte, figure l'idéologue Volney (1757-1820) [8] qui avait rendu compte en 1787 d'un *Voyage en Égypte et en Syrie* effectué de 1782 à 1785 [9]. Pourquoi les savants, les chimistes en particulier, se sont-ils engagés dans cette Expédition dirigée par des militaires ? Volney, qui avait fait des études de médecine et avait pour meilleur ami J.-C. de La Métherie, l'éditeur du *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire naturelle et des Arts*, écrit : « *Le goût de l'histoire naturelle, ce goût si répandu à l'honneur du siècle, demandera sans doute des détails sur la nature du sol et des minéraux... mais malheureusement...* », les voyages sont dans ces pays « *des travaux pénibles et dangereux... surtout pour les Européens, qu'un peuple superstitieux s'opiniâtre à regarder comme des sorciers, qui viennent enlever par magie des trésors gardés sous les ruines par des génies. Cette opinion ridicule, mais enracinée, jointe à l'état de guerre et de trouble habituel, ôte toute sûreté et s'oppose à toute découverte. On ne peut s'écarter seul dans les terres ; on ne peut pas même s'y faire accompagner* ». C'est un élément de réponse à notre question reformulée par Tallien dans le *Prospectus* qui introduit le premier tome de la *Décade égyptienne* [7].

Pourquoi Bonaparte a-t-il encombré l'armée de ces civils ?

Au-delà des missions officielles assignées à l'Institut d'Égypte, divers auteurs se sont interrogés. Les relations de voyages ne laissaient pas prévoir de combats difficiles : « *Considérée comme ville de guerre, Alexandrie n'est rien... Une frégate de Malte ou de Russie suffirait pour la mettre en cendres ; mais cette conquête serait inutile. Un étranger ne pourrait s'y maintenir, parce que le terrain est sans eau* » [9]. En effet, le nombre de 4 758 morts par faits de guerre [10] ne semble pas considérable, même si la peste et d'autres maladies leur en adjoignent 4 157, un bilan également limité pour une campagne militaire précédant l'ère pasteurienne [4, p. 468]. L'armée devait donc s'accompagner de techniciens inventifs et habiles, si la thèse de Charles-Roux est exacte [11] : l'expédition fut « *une entreprise politique et économique autant que militaire, un véritable dessein d'établissement colonial* ». Ce qui n'exclut pas des intentions « *civilisatrices* ». Bonaparte « *voulait régénérer le pays en l'initiant à la civilisation moderne* », comptant que des savants « *l'aideraient dans la tâche laborieuse de faire oublier par les bienfaits de la paix les misères de la conquête* ». L'Institut d'Égypte n'a pas été « *précisément une académie, mais une sorte d'assemblée délibérative, instrument de civilisation aussi bien que corps savant* » [12]. Selon Pigeard [13] : « *Dans l'esprit de Bonaparte, cette future campagne devait enrichir le patrimoine artistique et culturel de la France* ». Il entretint Monge de son projet de « *porter les arts de l'Europe chez un peuple demi-barbare et demi-civilisé, sans industrie, sans lumières scientifiques* ».

Historiographie de l'Expédition

En se reportant aux témoignages fondamentaux [14] ou en consultant de nouvelles sources, les historiens portent de nouveaux regards sur cette expédition. Disons brièvement et en simplifiant que ce qui touche à l'épopée et à la légende napoléoniennes, du point de vue de l'histoire de France, a été critiqué et évalué depuis longtemps. A **l'échec** de l'expédition militaire, on a alors eu tendance à opposer le **succès** de la mission scientifique [15], jusqu'à ce que la critique anticolonialiste et le nationalisme égyptien relativisent ce succès, du point de vue des **échanges culturels** entre les deux pays, et de l'importance à accorder à la présence française éphémère aux bords du Nil pendant trois ans [16].

Cependant, réussissant à éviter heureusement le piège manichéiste, les mêmes auteurs ont intégré cette incursion violente, d'une part dans la naissance de l'égyptologie [17], donc comme une des sources de l'émergence de l'identité égyptienne, d'autre part dans l'ébranlement des institutions, donc comme un des préalables à l'avènement de Mohammed Ali, fondateur de 1809 à 1849 de l'Égypte « moderne », sans parler des premières études de niveaux dans l'isthme de Suez, prémisses à la construction du canal qui modifiera, soixante-dix ans plus tard, la géographie du pays et sa place dans les échanges internationaux.

L'expédition d'Égypte est aujourd'hui un immense chantier d'études multidisciplinaires [18], allant de la musicographie aux transferts de technologie, de son rôle dans l'évolution des relations internationales à sa place dans l'imaginaire des peuples. En ce qui concerne l'histoire des sciences, seul aspect que nous retiendrons, les chercheurs sont engagés dans des pistes jusqu'ici peu explorées. C'est le cas de l'Expédition d'Égypte comme « laboratoire » de nouvelles relations entre science et pouvoir [19] ou comme

exemple de nouvelles manières d'explorer le monde : aux voyageurs ou correspondants indépendants, découvreurs ou collectionneurs de « curiosités » et pourvoyeurs de centres scientifiques de Paris, Londres, Berlin, en spécimens, aux « stratégies honorifiques » [20], succède la lourde « mission militaro-scientifique » [21] sous la tutelle de l'État. Ce changement de modèle d'exploration accompagne de subtiles évolutions dans les rapports entre science et guerre, et dans les rapports de l'homme à la connaissance de la nature et du monde [22].

Dans la perspective d'une histoire opposée à tout anachronisme, il faut surtout signaler le regard qui considère la science en jeu en Égypte à la fin du XVIIIe siècle, non comme la science telle qu'elle est constituée aujourd'hui dans ses divisions, ses limites et ses objets, mais comme la science d'une époque. L'étude que nous proposons de la place de la chimie et des chimistes dans l'Expédition permet d'illustrer cette manière de faire l'histoire.

Philosophie du projet scientifique

On n'a pas assez souligné que Volney a surtout inspiré la « philosophie » de la mission scientifique, et que son *Voyage en Égypte et en Syrie*, à travers la méthode d'observation et de réunion de faits positifs, est un véritable manifeste. Le projet défini par Volney était ainsi formulé : « *La Syrie surtout et l'Égypte, sous le double rapport de ce qu'elles furent jadis, et de ce qu'elles sont aujourd'hui, me parurent un champ propre aux observations politiques et morales dont je voulais m'occuper* ». « *C'est en ces contrées, me dis-je, que sont nées la plupart des opinions qui nous gouvernent ; c'est de là que sont sorties ces idées religieuses qui ont influé si puissamment sur notre morale publique et particulière, sur nos lois, sur tout notre état social* ».

Dans cette perspective, les chimistes, qui situent dans le pays de Cham l'origine de leur art [23], avaient une raison spéciale de s'intéresser à l'Égypte. Dans la sixième séance de son cours d'histoire à l'École normale de l'an III, suivi par Fourier (qui sera secrétaire perpétuel de l'Institut d'Égypte), Volney distingue quatre méthodes de composer l'histoire [24] ; il qualifie la quatrième d'« *analytique ou philosophique* », « *c'est en quelque sorte l'histoire biographique d'un peuple et l'étude physiologique des lois d'accroissement et de décroissement de son corps social* ». Comme il ne peut citer aucun modèle, il s'autorise à disserter sur la méthode qu'il a lui-même suivie : établir *l'état physique* du pays, puis ranger sur ce canevas la population et la décrire dans son *état politique*. Pour caractériser les faits physiques, à la notion de *climat* retenue par Montesquieu, qui associait chaleur-mollesse-servilité et froid-énergie-liberté, Volney préfère celle d'*état physique du sol*. Elle rassemble une multitude de faits précis et positifs donc observables et mesurables : toutes les « *circonstances* » de latitude et de climat, certes, mais encore de relief, d'hydrographie, de géologie, de qualité du sol, de faune et de flore... A l'observation des *faits physiques*, il faut associer celle de *l'espèce humaine*, notamment sous l'angle des arts qu'elle exerce et le système de *gouvernement*.

Les parties de ce vaste tableau interagissent, ces actions et réactions permettant de bien connaître la constitution morale et politique d'une nation ou tout doit être organisé (les lois) « *en rapport avec le mouvement de la nature* ». Volney postule que « *la toute puissance des faits physiques agissant comme causes* » ressortira des tableaux dressés sur divers peuples et pays. En Orient, il a bien vu que coexistaient sur le même sol, des différences de « *secte* » et de « *race* », et il sait que des ressemblances existent entre peuples géographiquement éloignés. Il l'explique par la multiplicité des circonstances physiques qui, agissant de manière « *puissante et variée* », peuvent aboutir à des combinaisons différentes, par les « *habitudes* » que conservent les peuples migrants et, « *dans un même corps de nation et sous un même climat* », par la différence d'activité.

C'est ce schéma que les chimistes de l'Expédition vont suivre avec une extrême fidélité dans leurs descriptions des phénomènes relatifs aux lacs de Natron. La méthode analytique de Volney suppose une enquête minutieuse, utilisant les ressources de toutes les sciences, notamment exactes et naturelles pour l'étude des faits physiques, et celles de tous les arts, donc réunissant une cohorte de savants et d'ingénieurs. Tous, sont en quelque sorte des historiens collecteurs de témoignages, en vue d'une ambitieuse histoire « *philosophique* ». « *Il ne resterait plus qu'une opération, celle de comparer ces tableaux d'un même peuple, d'une même nation à diverses époques, pour connaître l'action successive, et l'ordre généalogique qu'ont suivi les faits, tant moraux que physiques, pour en déduire les lois de combinaison et les règles de probabilités raisonnables* ». Il veut en tirer « *une théorie générale de législation* » ; c'est la même ambition qui anime Berthollet, pour mettre la chimie en théorie (*Essai de statique chimique*), après s'être efforcé d'établir la succession des faits qui ont conduit à l'état observable des lacs de Natron.

Chimistes de l'Expédition

Le nombre et la qualité des savants de l'Expédition font l'objet de différentes évaluations. Bourrienne, secrétaire de Bonaparte, compte 122 savants [25], dont 8 chimistes. La « liste des savants et artistes attachés à l'armée d'angleterre » [26] dressée par le ministère de l'Intérieur en dénombre 97. L'état dressé par Martin-Roch Estève, payeur général, pendant la traversée comprenait 167 membres [13]. Après le débarquement, les « savants et artistes attachés à l'armée d'angleterre » constituèrent la Commission des sciences et arts. Goby recense 216 personnes, dont 3 femmes, 26 personnes demeurées en France, 15 cas douteux et 22 personnes, militaires, administratifs, interprètes et isolés, considérées comme n'ayant pas appartenu à la Commission des sciences et arts à l'arrivée de l'armée en Égypte [27]. Dès le 22 août 1798, Bonaparte créa par arrêté l'Institut d'Égypte, divisé en quatre sections (et non pas classes) et désigna parmi les membres de l'Expédition 36 académiciens, dont Berthollet, Champy père, Descostils et Conté. Quinze nouveaux membres furent désignés ou élus par la suite, portant à 51 l'effectif du

premier Institut d'Égypte. La mission de l'Institut était triple :

– 1) le progrès et la propagation des lumières en Égypte ;

– 2) la recherche, l'étude et la publication des faits naturels, industriels et historiques de l'Égypte ;

– 3) de donner son avis sur les différentes questions sur lesquelles il sera consulté par le gouvernement [28].

On a l'inventaire détaillé des livres de la bibliothèque de l'Institut d'Égypte, ramenés en France et laissés à Marseille [29]. On avait emporté trois collections complètes des *Annales de chimie*, le *Journal des Mines*, la *Nomenclature chimique* et le *Traité de chimie élémentaire* de Lavoisier, la *Chimie* de Chaptal et l'*Art de la teinture* de Berthollet. Guyton de Morveau s'était chargé des achats de produits (pour 1 457 F) et les dépenses d'équipement, rapportées par Y. Laissus [15], font apparaître 2 179,05 livres pour les instruments de chimie, les postes les plus chers étant la bibliothèque (25 329,10 livres) et l'imprimerie (10 161,38 livres).

On peut considérer comme chimistes : Berthollet, Champy père, Collet-Descostils, Jacques-Nicolas Champy (1776-1801), François Le Brun (décédé en 1801), Samuel Bernard (1773-1853), Jean-Baptiste Picquet (1777-1799), Paul-Nicaise Pottier (1778-1842) et Joseph-Angélique-Sébastien Regnault (1776-1827). Hormis Berthollet, ils sont ingénieurs des Mines, des Poudres ou élèves de l'École polytechnique. Les quatre pharmaciens, Jean-Pierre Boudet (1748-1828), Lerouge, Roguin et Pierre-Charles Rouyer (1769-1831) sont nécessairement aussi « chimistes ».

Lerouge, mort de la peste en 1801, a présenté à l'Institut d'Égypte une longue communication sur la fabrication du chlorure d'ammonium, reprise par Descostils dans la *Description de l'Égypte* [30]. Conté [31] est peintre, chimiste, mécanicien et aérostier. Les limites interdisciplinaires ne se confondent pas avec les nôtres. Drouin [32] distingue des pôles : mécanique et analyse mathématique, histoire naturelle, sciences d'expérimentation, sciences morales, ou des activités : mesures et repérages, interprétations de Monge et Berthollet sur les mirages et les affinités, dissections et inventaires.

Claude-Louis Berthollet (1748-1822) et Jacques-Pierre Champy (1744-1816) sont des anciens. Le premier [33] avait occupé la chaire de chimie à l'École normale où Volney enseignait l'histoire. Outre son intérêt pour la « philosophie chimique », il était connu pour ses travaux dans les domaines des explosifs, du blanchiment, de la teinture. Sa découverte de l'emploi du charbon pour purifier l'eau permettait de conserver de l'eau potable pendant les voyages en mer et serait utile dans un pays soumis à de longs mois de sécheresse [34]. Il a fréquenté Bonaparte en Italie où, en compagnie de Monge, il était chargé d'inventorier et de prélever des œuvres d'art pour les musées nationaux. Ils feront le même office à Malte et au Caire. Très tôt dans la confidence du général en chef, il a gardé le secret sur leur destination. Il s'est employé à recruter des savants pour la Commission des sciences et des arts [35], notamment au Muséum d'Histoire naturelle : Geoffroy Saint-Hilaire et Dolomieu. Il se déplace avec Bonaparte, pendant la traversée, sur *L'Orient*, puis en Égypte, d'Alexandrie au

Figure 1 *- Vivant, Denon dessine les ruines du temple de Dendérah, avec à ses côtés les généraux Desaix et Belliard (gravure de Bellangé extraite de Barthélemy et Méry,* Napoléon en Égypte - Waterloo et le fils de l'Homme, *Ernest Bourdin, Paris, s.d. [1842], p. 113). Dr.*

Caire, à Suez, en Syrie, et il embarque avec lui pour la France le 23 août 1799. Il illustre l'alliance complexe de la science et du pouvoir que l'Expédition d'Égypte représente. Il avait été élu vice-président de l'Institut le 16 décembre 1798, et président le 29 juin 1799. Il présida jusqu'à sa mort la Commission des monuments d'Égypte, créée en 1802 et « chargée de diriger l'exécution de l'Ouvrage sur l'Égypte » (*Description de l'Égypte*) [17].

Jacques-Pierre Champy [36] avait succédé à Lavoisier à la Régie des Poudres et Salpêtres. Collaborateur des expériences aérostatiques de Guyton de Morveau à l'Académie de Dijon, il fut son associé dans la société des mines et verreries de Saint-Bérain-sur-Dheune et d'autres opérations industrielles, et son protégé ; il fut impliqué, bien que très réservé sur l'intérêt de l'expérience, dans les seconds essais, malheureux, de fabrication de poudre au chlorate de potassium, dont les propriétés comburantes avaient été découvertes par Berthollet. Il avait mis au point, en 1796, un procédé de fabrication de poudre ronde, plus économique et plus sûr que les procédés en usage, mais qui ne fut pas retenu. « directeur des fabriques de poudres en Égypte », il fut membre de l'Institut dans la section de physique ; premier administrateur des biens de l'Institut, il démissionna et fut remplacé par Descostils à la séance du 13 octobre 1799. Élu vice-président de l'Institut le 22 décembre 1800, il en fut le dernier président du 7 au 22 mars 1801, date de la dernière séance. Il fit équipe avec Conté. L'un de ses fils, élève de l'École polytechnique, adjoint au Service des Poudres, l'accompagnait, il mourut de la peste au Caire au printemps 1801.

Hippolyte-Victor Collet-Descostils [37] n'avait pas 25 ans. Originaire de Caen, il avait appris la chimie avec Vauquelin et la physique avec Charles. Après un bref passage dans la marine, il était entré à l'École des Mines en 1794. Membre de la Société philomatique de Paris en 1796, il fut recruté par Monge et Berthollet, et fit partie, dès sa création, de l'Institut d'Égypte. Il fut avec eux de l'exploration de Suez.

Denis-Samuel Bernard [38] fit des études chez les Oratoriens de Niort. En 1793, il est élève à l'École des Ponts

et Chaussées et, en 1794, il inaugure l'École centrale des Travaux publics (École polytechnique). En 1797, recommandé par Guyton de Morveau « *comme très avancé en chimie* », il devint professeur à l'École centrale de la Vendée et entra le 28 décembre à l'École spéciale des Mines. Au Caire, du 25 juillet 1798 jusqu'au temps de l'évacuation, il fut chargé, « sous le titre d'inspecteur, de l'administration de la Monnaie », une fonction de l'État traditionnellement confiée à un chimiste. Portant le titre d'ingénieur des Ponts et Chaussées, il fit en France une carrière administrative, successivement comme sous-préfet d'Annecy puis de Rochefort-sur-mer, directeur de la Monnaie à la Rochelle, puis chef de bureau à la Monnaie de Paris.

Regnault était élève-chimiste de l'École polytechnique ; désigné comme adjoint par Samuel Bernard, il servit au Caire à l'Hôtel des Monnaies, Essayeur général des matières d'or et d'argent. Il mourut en fonction à Saïda comme consul en Syrie.

Le Brun, Picquet et Pottier étaient élèves de l'École polytechnique. De Le Brun, affecté au service des Poudres, on sait seulement qu'il fit le voyage avec les deux Champy sur *Le Spartiate*. Devenu lieutenant du génie, Picquet fut tué à El-Arich le 30 décembre 1799 ([13], p. 288). Pottier devint ingénieur des Ponts et Chaussées et entra dans la marine à la fin de l'an VII. Berthollet, Descostils, Bernard et Regnault collaborèrent à la *Description de l'Egypte* [39]. De nombreux renseignements sur la vie au Caire et les pérégrinations de ces savants figurent dans des ouvrages récents [40].

Motivations des chimistes

L'Égypte fournissait à l'Europe du **natron**, carbonate de sodium, pour ses verreries et son savon, qu'on retirait de lacs asséchés. Cette ressource intéressait les chimistes. Voici ce qu'en rapporte Volney [9] : « *Des objets plus intéressants sont les deux lacs de Natron... ils sont situés dans le désert de Chaïat ou de Saint-Macaire, à l'ouest du Delta. Leur lit est une espèce de fosse naturelle, de trois à quatre lieues de long, sur un quart de large ; le fond en est solide et pierreux. Il est sec pendant neuf mois de l'année ; mais en hiver il transsude de la terre une eau d'un rouge violet, qui remplit le lac à cinq ou six pieds de hauteur ; le retour des chaleurs la faisant évaporer, il reste une couche de sel épaisse de deux pieds, et très-dure, que l'on détache à coups de barre de fer. On en retire jusqu'à trente-six mille quintaux par an. Ce phénomène, qui indique un sol imprégné de sel, est répété dans toute d'Égypte. Partout où l'on creuse, on trouve de l'eau saumâtre, contenant du natron, du sel marin et un peu de nitre. Lors même qu'on inonde les jardins pour les arroser, on voit, après l'évaporation et l'absorption de l'eau, le sel effleurir à la surface de la terre ; et ce sol, comme tout le continent de l'Afrique et de l'Arabie, semble être de sel, ou le former* ».

Auparavant, Volney nous a dit que « *la charpente de l'Égypte... est un lit de pierre calcaire* », et « *A cette sécheresse, l'air joint un état salin* ». Et encore : « *Les pierres sont rongées de natron, et l'on en trouve dans les lieux humides de longues aiguilles cristallisées que l'on prendrait pour du salpêtre. Le mur du jardin des jésuites au Kaire, bâti avec des briques et de la terre, est partout recouvert d'une croûte de ce natron, épaisse comme un écu de six livres ; et lorsqu'on a inondé les carrés de ce jardin avec l'eau du* Kalidj *(canal), on voit à sa retraite la terre brillante de toutes parts de cristaux blancs que l'eau n'a certainement pas apportés, puisqu'elle ne donne aucun indice de sel au goût et à la distillation* ».

Sonnini, ancien officier et ingénieur de marine, auteur d'un *Voyage dans la Haute et Basse Égypte* [41], effectué en 1778-1780, mais publié pendant l'expédition, n'apporte de compléments utiles que sur les usages de ce sel : « *Il y a dans Rossette des magasins de natron, et des manufactures où on l'emploie. L'on sait que c'est un sel alkali terreux ou alkali minéral, qui se trouve plus particulièrement en Égypte, au milieu d'un désert que les anciens ont appelé désert de Nitrie parce que notre salpêtre leur étant absolument inconnu, ils avaient donné le nom de nitre à la substance que les Arabes désignent sous la dénomination de* natroum, *de laquelle nous avons fait* natron. *C'est faute d'avoir examiné les passages de Théophraste, de Dioscoride, de Gallien et de Pline, que plusieurs modernes ont confondu le nitre et le natron qui sont des matières très-différentes... Cet alkali minéral possède les mêmes propriétés que l'alkali végétal ou la soude ; mais il les possède à un haut degré d'activité. Son principal usage est pour le blanchîment du fil et de la toile* ». Il décrit l'opération, qu'il a vue dans les manufactures de Rosette. On l'exporte en Turquie et même à Venise « *où cet alkali, mêlé avec le grais, fait les belles glaces soufflées de Murano* ». On l'utilise encore comme levain dans la pâte, pour conserver et attendrir les viandes, et mélangé au tabac en poudre. Sonnini répond à des questions « *de M. Michaëlis* », destinées aux « *voyageurs savans et curieux* » sur l'usage du natron comme sel de cuisine, et sur ses lieux d'exploitation. Il fait une description romanesque des lacs de Natron.

La présence de natron, à l'état natif, était pour les chimistes une énigme. En effet, les tables de rapports et d'affinités, que l'on trouvait dans tous les manuels, laissaient prévoir la formation de carbonate de calcium et de chlorure de sodium à partir de carbonate de sodium et de chlorure de calcium et non pas la réaction inverse. Dans une *Observation sur le natrum*, L.-J. Proust, compatriote

Figure 2 *- Soldats au pied du sphinx de Gizeh, voisin des pyramides (gravure de Bellangé extraite de Barthélemy et Méry,* loc. cit., *p. 77). Dr.*

de Volney, disait avoir identifié du natron, dans une efflorescence que « *les gens non instruits* » appelaient « *salpêtre* », sur le « *mortier de chaux et de sable* » de certaines caves d'Angers et sur « *une pierre de moilon* » à l'hôpital de la Salpêtrière [42]. Depuis, la fabrication de carbonate de sodium à partir du sel marin avait occupé beaucoup de chimistes (procédé Leblanc...) [43].

Enfin Volney promettait : « *Il reste certainement beaucoup d'observations à faire ou à recommencer dans ce pays* », et proposait bien d'autres sujets d'étude propres à tenter géographes, métrologues, numismates, linguistes et naturalistes. Pendant l'Expédition, revenu d'un séjour aux États-Unis d'Amérique, il publia à l'intention de ses membres, des *Questions de statistique à l'usage des voyageurs* ([9], vol. **11,** p. 251) qu'il avait rédigées en 1795 par ordre « du ministère des Relations extérieures ». « *On se convaincra qu'elles ne sont pas le fruit d'une vaine curiosité ou d'une perquisition inquiétante, mais que toutes tendent vers des fins d'utilité publique et sociale* ». Le ministère « *leur recommande cette exactitude dans la spécification des poids, des mesures, des quantités* ». « *Quels sont les métaux et leurs mines ? Quels sont les sels et les salines ?... Quels sont les arts les plus pratiqués dans le pays ?... Y a-t-il des mines ; de quelle espèce sont-elles, comment exploite-t-on surtout celles de fer ?* ».

Outre l'intérêt pour la doctrine chimique et les arts, les chimistes partageaient l'ambition de contribuer aux progrès des « lumières » et la fascination, qu'exerçaient sur tous les membres de l'Expédition, le général en chef et l'aventure.

Travaux de chimistes

Dans l'esprit des « lumières », l'Expédition devait disposer de moyens de diffusion des connaissances. Bonaparte se fit accompagner de deux imprimeries : l'une, nationale, sous l'autorité de Jean-Joseph Marcel (1776-1854), orientaliste de 22 ans, et l'autre, privée, de Joseph-Emmanuel Marc-Aurel (1775-1834). La seconde réalisa les premiers numéros du *Courier de l'Égypte*, journal consacré aux nouvelles politiques et militaires, et de la *Décade égyptienne*, revue savante, consacrée aux mémoires et rapports de l'Institut d'Égypte, avant d'être rachetée par l'Imprimerie nationale.

Outre cette source et la *Description de l'Égypte* [17], nous utilisons ici principalement la *Restitution des comptes rendus des séances* de l'Institut d'Égypte [44] , les *Mémoires sur l'Égypte* (4 vol., 1800-1803) publiés à Paris, le carton F^{17}1099 des Archives nationales, et les manuscrits de la Bibliothèque nationale (NAF 3587). Nous nous limitons à ce qui ne se trouve pas aisément dans les travaux antérieurs.

De S. Bernard, on trouve dans la *Description de l'Égypte* ([17], 1813, t. second, publié en 1821) une Notice sur les poids arabes anciens et modernes (p. 229-248) et un Mémoire sur les monnaies d'Égypte (p. 320-468) en deux parties. L'auteur, qui lisait et écrivait l'arabe, donne des renseignements, tirés de lectures et obtenus du chef turc de la monnaie du Caire, décrit minutieusement les opérations de fabrication et expose ses vues sur le système monétaire égyptien pendant l'occupation. Il avait réuni une collection personnelle de monnaies orientales [38].

Descostils participa activement aux séances de l'Institut d'Égypte. Il y fit une communication, *Observations sur les propriétés tinctoriales du Hhenméh*, avec Berthollet : ils ont fait des expériences de teinture d'étoffes de laine, soie et coton. Il présenta des rapports *(Sur l'échantillon d'indigo présenté par Porte, Sur le mémoire du citoyen Le Vavasseur concernant la métallurgie, Sur les pierres envoyées par le citoyen Reynier, Sur une notice du citoyen Brogniart* (sic), *Sur les minéraux offerts par Louis Reynier)*. Participant à une exploration agricole, industrielle et archéologique en Haute-Égypte de mars à octobre 1799, il clame son enthousiasme devant Dendérah, en juin, dans une lettre lue à l'Institut : « *Nous nous étions formé une grande idée de ces ruines, mais elles sont infiniment plus belles que nous ne l'étions figuré* ». Après le retour, Descostils fera partie des savants que réunissaient, à Arcueil, Laplace et Berthollet (Société d'Arcueil).

Champy ne présenta qu'un rapport à l'Institut (16 pluviose an IX, 5 février 1801), cosigné de Conté, Boudet et Fourier, au nom d'une commission à laquelle participait aussi Jacotin, consultée sur un projet de *voyage aux lacs du Natrum*, à l'initiative du général en chef Menou, et que ce dernier veut confier à Regnault et Rozière (minéralogiste). Andréossy et Berthollet avaient rendu compte d'une « reconnaissance militaire de ces lieux » organisée du 4 au 8 pluviose, an VII, avec Fourier, Redouté, Duchanoy et Regnault, dans des mémoires « publiés en Égypte et en France ». L'examen de ce territoire, dit le rapport de Champy, « *intéresse surtout le commerce, l'administration des revenus publics et la géographie* ». Il fixe néanmoins une partie chimique au programme du voyage : « *On examinera si la quantité de sel marin qui est mêlée au carbonate de soude varie dans les différens endroits... L'on verra s'il serait possible d'effectuer en grand sur les lieux mêmes la séparation du sel marin afin d'en éviter le transport... Une des recherches les plus utiles consistera à distinguer les masses qui contiennent la soude en plus grande quantité ; en faisant usage d'un moyen simple et pour ainsi dire populaire. Le citoyen Champy propose de se servir de bandes de papier teint avec la racine de kurkuma ; c'est un procédé du à Bergman et propre à manifester sur le champ la présence des alkalis on ferait donc séparément dissoudre dans une quantité d'eau donnée un poid déterminé des différentes masses que l'on voudrait éprouver, et par la comparaison de la teinte plus ou moins foncée que ces dissolutions feraient prendre au papier, on jugerait de plus ou moins de soude qui se trouverait dans ces masses en expérience... Nous n'insistons point dans ces questions sur l'examen théorique des circonstances qui déterminent la formation de carbonate de soude ; cet objet ayant été déjà rempli par notre collègue le citoyen Berthollet, l'explication qu'il a donnée de ce fait si remarquable peut aujourd'huy suggérer des observations et des recherches nouvelles* » [45].

Les chimistes de l'époque sont des *analystes* qui font l'inventaire de leur environnement, la nature, pour faire servir les résultats au progrès des arts chimiques utiles, ils se rattachent au courant de pensée « idéologue ». Comme

analystes, il est intéressant de noter leur souci, redevenu très actuel, de l'échantillonnage : « *Nous proposons aussi d'examiner jusqu'à une certaine profondeur le terrein sur lequel le phénomène à lieu (,) de reconnaître la nature du fond des lacs et de rapporter de nouveau des portions distinctes et numérotées de toutes les substances qu'il paraîtra convenable d'analyser en ayant soin de désigner les endroits où elles auront été prises... le citoyen Regnault, membre de la commission des arts qui a déjà lu dans cette assemblée plusieurs mémoires utiles, s'est occupé depuis long-temps d'un travail particulier sur le natrum* ».

Un point du programme souligne l'ambiguïté des recherches menées par les savants en Égypte : dans les monastères coptes, « *on visitera avec une attention particulière les bibliothèques... on proffitera de cette occasion pour augmenter la collection qu'on a déjà formée de livres cophtes, l'on choisira les plus anciens des ouvrages qui paraîtront écrits avec soin... le gouvernement est également disposé à donner l'ordre d'enlever les manuscrits qu'on aura choisis, et à accorder des indemnités qui satisfassent les propriétaires* ». Ce rapport témoigne aussi de querelles de préséance parmi les savants, auxquelles les généraux en chef successifs eurent à faire face : la commission propose de faire encadrer les deux jeunes ingénieurs privilégiés par Menou, et qui l'avaient peut-être sollicité en court-circuitant l'Institut, « *nous proposerons aussi à l'institut de charger deux de ses membres, de se réunir aux personnes qui doivent entreprendre le voyage des lacs de Natron, et de témoigner ainsi au gouvernement le désir que nous avons toujours eu de répondre à ses vues, et l'intérêt que nous attachons aux nouvelles recherches qu'il a ordonnées* » [46].

Une collaboration étroite s'est installée entre Champy et Conté, celui-ci présente un mémoire, le 12 novembre 1799, sur la mesure de courts intervalles de temps : « *Le gouvernement ayant fait établir une poudrerie, et la direction en ayant été confiée au citoyen Champi administrateur général des poudres et salpêtres de la république, je l'ai consulté sur l'instrument que j'ai l'honneur de présenter à l'Institut. Il a paru en désirer l'exécution pour l'employer dans les opérations dont il est chargé et m'a engagé à le faire connaître. Il a pour but de déterminer d'une manière prompte et précise le degré d'inflamabilité des différentes espèces de poudres* » [47]. Les questions que Conté et Champy se posent sont celles de tous les formulateurs : la vitesse de l'inflammation « *peut tenir à la qualité des matières employées dans leur fabrication, aux quantités respectives, à la manière dont elles sont préparées, à l'état hygrométrique de l'atmosphère, à la dessication, enfin à la forme et à la grosseur des grains, on ne peut apporter trop de soins pour découvrir à laquelle de ces causes est due la différence...* ». La *Décade égyptienne* (t. III, p. 299) rend compte de la présentation : « *Le citoyen Conté fit l'application de cette invention ingénieuse à la mesure de l'inflammabilité de la poudre. L'expérience fut faite dans la séance publique de l'Institut, sur des poudres provenant des fabriques dont l'administration est confiée au citoyen Champy* ». Le mémoire et l'instrument sont d'un grand intérêt pour l'histoire des sciences et des techniques.

Regnault expose [48] une *Analyse du limon* du Nil pour tenter de comprendre « *son influence dans la végétation* », une *Analyse de l'eau du Nil et de quelques eaux salées* [49] et son *Analyse du Natron de Saint-Macaire* [50] : il « *a aussi annoncé qu'en réunissant les mêmes substances et dans les mêmes circonstances que celles qu'on observe aux lacs du natron, on est parvenu à décomposer le sel marin ; l'expérience exige beaucoup de temps, et la quantité du sel décomposé, est peu considérable. L'auteur de ce mémoire a fait des essais sur la manière de séparer en grand la soude contenue dans le natron dont il s'occupe maintenant* ».

Berthollet lit un mémoire dès le 2 septembre 1798, sans spécificité égyptienne : « *Il explique la nature du précipité blanc qui résulte de la dissolution de l'étain par le mélange de l'acide muriatique et de l'acide nitrique* » [51] par la réduction de l'acide nitrique en ammoniac qui se combine à l'oxyde d'étain. Ce mémoire est suivi d'un second sur l'analyse de la poudre de la Citadelle du Caire. Le 6 décembre, il entretient ses collègues *De la teinture du coton et du lin par le carthame* [52] : « *Le carthame est la fleur d'une plante qui ne se cultive presque qu'en Égypte, et qui est un objet important pour le commerce de ce pays... Les teinturiers d'Europe se servent rarement du carthame pour le coton, auquel ils ne savent pas donner par ce moyen une couleur assez riche : ayant vu que les teinturiers de ce pays l'employaient avec succès, je me suis rendu dans un atelier avec les citoyens Descostils et Champy fils* ». Dans les *Mémoires sur l'Égypte* (t. I, p. 284-294), Berthollet a publié des *Observations sur l'action eudiométrique des sulfures alcalins et du phosphore*, présentées à l'Institut d'Égypte à la séance du 19 juillet 1799 : il compare les méthodes d'analyse de l'air connues et constate que la proportion d'oxygène dans l'air atmosphérique est la même au Caire qu'à Paris.

Les deux communications les plus importantes de Berthollet sont ses *Observations sur le natron* (4 février 1799) [53] et ses *Recherches sur les lois de l'affinité* [54] dont il a commencé la lecture au Caire dans l'une des dernières séances de l'Institut qui ont précédé son départ.

Déterminantes dans l'œuvre de Berthollet, elles l'ont conduit à poser les bases, exactes, de la loi d'action de masse et à s'opposer, à tort, à Proust sur la loi des proportions définies. Les lacs de natron sont « *un vaste laboratoire où la nature prépare une immense quantité de soude* » (carbonate de sodium). Cette chimie de terrain diminuait la distance, qui s'est instaurée aujourd'hui, de la chimie aux sciences naturelles, et de la philosophie chimique aux arts chimiques. Les lacs sont salés, « *le carbonate de soude domine dans les uns et le muriate dans les autres* ». Dans la phase d'évaporation, « *ces eaux saturées laissent crystalliser leur sel ; lorsqu'elles contiennent du muriate de soude et du carbonate de soude, c'est le premier qui crystallise d'abord* ». C'est l'inverse à basse température. Le carbonate est en effet plus soluble dans l'eau, à chaud, que le chlorure, mais c'est Chaptal qui formulera comme une loi générale la relation entre l'ordre de précipitation et la solubilité. La couleur rouge des lacs n° 3 et 4, signalée par tous les voyageurs, « *est due à une substance qui n'est pas minérale, mais qui brûle en donnant des vapeurs*

Figure 3 - *Claude-Louis Berthollet (dessin de Dutertre réalisé à bord du vaisseau amiral L'Orient, au départ de l'Expédition d'Égypte) (Archives de l'Académie des sciences). Dr.*

ammoniacales » et qui « *noircit lorsqu'elle se dépose sur le carbonate de soude* ». Ainsi, le « natron de sultan », rouge, préféré par certains Égyptiens, contient surtout du sel marin, « *il faudrait se garder de l'envoyer en Europe* ». « *Nous avons pris sans choix des échantillons de natrons dans différens emplacemens... nous en avons soumis à l'essai un poids déterminé ; on l'a dissous ; on a filtré..., saturé la partie alkaline du liquide, et comparé la quantité d'acide muriatique qu'a exigée sa saturation avec celle qu'exige un poids égal de carbonate de soude, pourvu de son eau de crystallisation. On donne un tableau des résultats de cette épreuve, qui a été faite avec soin par le citoyen Regnault* » [55]. Berthollet se demande si le carbonate provient du terrain, ou de la décomposition du sel marin. « *Plusieurs circonstances me paroissent prouver* » la seconde hypothèse : « *Dans la partie du lac n° 3, que j'ai dit ne contenir que du sel marin, se trouve une île circulaire de 5 à 6 m de diamètre, qui est recouverte de natron : le cinquième échantillon du tableau y a été pris. Après avoir enlevé l'incrustation de natron, le terrain humide ne se trouve contenir que du muriate de soude : le carbonate de soude, qui se trouve là environné d'eau qui n'a que du sel marin, et sur un terrain imprégné de sel marin, doit nécessairement sa naissance à ce sel* ». C'est bien l'observation du terrain, en Égypte, qui induit des conclusions que le laboratoire n'avait pas permis de saisir. Berthollet examine ensuite « *les circonstances qui déterminent* » la décomposition du sel marin. Le terrain doit être calcaire, il faut de l'eau et une température élevée. Le chlorure de calcium qui doit logiquement accompagner la formation de natron à partir de sel marin et de carbonate de calcium « *est très déliquescent, il doit se perdre profondément dans l'intérieur du terrain, jusqu'à ce qu'il rencontre des causes de décomposition* ». Les tiges de roseau favorisent la cristallisation du natron. Le chlorure de sodium est apporté par les eaux de ruissellement : « *effectivement, dans un plateau supérieur... nous avons trouvé une grande étendue couverte d'une incrustation épaisse de sel marin* » ; « *de là vient que, selon la route que suivent leurs courants, l'eau des lacs contient du sel marin ou du carbonate de soude* ». Désormais, on enseignera que deux corps mis en présence réagissent en fonction de leur nature et de celle des corps susceptibles d'apparaître, mais aussi en fonction de « *leurs quantités* » et de « *leur degré de chaleur... il y a loin,* [nous dit Orfila [56], *de cette manière d'envisager les forces qui président aux combinaisons chimiques... à l'opinion de Geoffroy, de Bergman, etc., qui faisaient dépendre principalement les réactions chimiques de l'affinité pure et simple des corps les uns pour les autres. Ces résultats, dont la plupart sont dus au savant auteur de la Statique chimique, nous conduisent naturellement à donner une (nouvelle) définition de la science... La chimie a pour objet de déterminer l'action que les corps simples ou composés exercent les uns sur les autres...* ». La réaction chimique va remplacer l'inventaire des éléments au cœur de la préoccupation des chimistes.

A cette époque, on admettait généralement que la composition élémentaire des substances chimiques était constante, c'était la base des méthodes d'analyse quantitative, notamment celles qu'employait Regnault approuvé par Berthollet [57]. Néanmoins, on ne distinguait pas les **mélanges** (solutions) des **corps purs composés**, confondus dans les **mixtes**. Ayant constaté que le chlorure et le carbonate de sodium coexistaient en proportions variables dans les lacs de Natron, en fonction des masses et de la température, Berthollet en tira la conclusion que la composition du mixte dépendait des circonstances et variait continûment jusqu'à une certaine limite ; extrapolant ce résultat aux oxydes, sulfures et hydroxydes, il soutint, contre Proust, l'opinion que leur composition élémentaire était « indéfinie », dans une longue controverse [58]. Par intérêt, flatterie ou affection, la plupart des chimistes français se rangèrent derrière le « savant d'Égypte », comte d'Empire. Puis, hormis Davy et Berzélius, la plupart des chimistes rejetèrent en bloc la loi d'action de masse avec la théorie des proportions indéfinies, quand on fut convaincu que la seconde était inexacte. Néanmoins, nous considérons aujourd'hui, avec Kapoor, que personne avant Berthollet n'avait réussi à développer un système de la chimie considérée comme une science indépendante, et coordonnant observation, expérience et théorie.

Dans une *Table générale des mémoires et écrits divers sur l'Égypte*, datée de 1805-1806 [59], relative aux documents rassemblés par la Commission chargée de la préparation de la *Description de l'Égypte*, figurent des titres, certains inexploités, de Regnault, associé à Rozière et Rouyet [60], de Descostils [61] et de Samuel Bernard [62].

Ils témoignent du travail d'enquête considérable accompli par ces jeunes ingénieurs.

La correspondance [63] nous apprend que Samuel Bernard avait été chargé, le 23 août 1825, de la rédaction de la table générale des matières et confirmé dans ce travail, par lettre ministérielle du 14 septembre 1827. Elle n'a jamais paru. Les *Extraits des procès-verbaux des séances de l'assemblée générale des coopérateurs de l'ouvrage sur l'Égypte* [64] montrent une grande activité de Descostils sous forme de rapports sur les mémoires proposés à la commission.

En conclusion, l'expédition savante contribua à la notoriété des savants déjà reconnus et à l'épanouissement des plus jeunes, comme Geoffroy Saint-Hilaire, Savigny, Rozière, Malus. Elle a encore des répercussions considérables dans le domaine de l'égyptologie, science qui a pris naissance avec la découverte de la pierre de Rosette, annoncée par l'ingénieur Lancret à l'Institut d'Égypte en juillet 1799, et qui a permis à Jean-François Champollion de déchiffrer le premier les hiéroglyphes (1822). L'influence des chimistes de l'Expédition, dont on attendait comme des autres savants, la diffusion des « lumières » en Égypte, pour y « réveiller » les arts et les institutions sociales, n'a pas été considérable. On a souvent rapporté l'échec des entreprises de séduction auxquelles ils se sont prêtés en cherchant à impressionner les notables du Caire par des démonstrations de laboratoire [5, 15]. Par contre, les idées nées de l'observation et de l'analyse des lacs de Natron, consignés par Berthollet dans son *Essai de statique chimique*, eurent des conséquences majeures sur la construction de la chimie. Dans les travaux des savants en Égypte, nous avons isolé ceux des chimistes ; mais il faut garder à l'esprit qu'ils s'inséraient dans un projet global, interdisciplinaire, propre à une époque et à une philosophie de la nature, telle que définie par Volney. Utilisés à tous les niveaux de responsabilité dans des fonctions diverses, ils ne formaient pas un groupe autonome ; beaucoup de membres de l'Expédition, civils et militaires, avaient des connaissances ordinaires en chimie et les utilisaient dans leurs pratiques ; enfin, la contribution des chimistes à la *Description de l'Égypte* montre qu'ils se muèrent en archéologues, comme les autres savants.

Notes et références

[1] Exposition *Il y a 200 ans, les savants en Égypte*, Muséum national d'histoire naturelle, 1998 ; Colloque international *L'Egypte, une entreprise des Lumières*, 8-10 juin 1998, organisé par l'Académie des inscriptions et belles-lettres et l'Académie des sciences, sous les auspices de l'Institut et du Muséum (actes à paraître chez Lavoisier Tec & Doc) ; Solé R., *Les savants de Bonaparte*, série en 12 épisodes, *Le Monde*, 14 au 26-27 juillet 1998 ; Nolin O. et Laissus Y., *Egypte. L'aventure de 160 savants aux côtés de Bonaparte*, racontée par A. Dussolier, CD-Rom, Arte éd. avec le Muséum, l'Imprimerie nationale et la Fondation Napoléon.

[2] Denon V., *Voyage dans la Basse et Haute Egypte pendant la campagne du général Bonaparte*, Le Promeneur, Paris, **1998**, p. 30. Rentré en France avec Bonaparte en 1799, il publie en 1802 ce succès de librairie, constamment réédité jusqu'à nos jours.

[3] Ministère de l'Intérieur, *liste des savans et artistes attachés à l'armée d'angleterre*, Arch. nat., mss 12, F^{17}1100, **1798**.

[4] Laurens H., *L'expédition d'Égypte 1798-1801*, Colin, **1989**. Augmenté de trois chapitres dus à Ch. C. Gillispie, J. C. Golvin et C. Traunecker, qui ne figurent pas dans l'édition complétée en 1997, publiée dans la collection Points-Histoire, Le Seuil.

[5] Al-Jabarti Abd-al-Rahmân, *Journal d'un notable du Caire durant l'expédition française, 1798-1801*, traduit et annoté par J. Cuoq, Albin Michel, **1979**.

[6] Raymond A., *Egyptiens et Français au Caire, 1798-1801*, Institut fr. d'archéol. orient., Le Caire, **1998**, en vente à Paris à la librairie de l'Imprimerie nationale.

[7] *La Décade égyptienne* (dont le nom fait écho à *la Décade philosophique*, « papier-nouvelles » inspiré par le courant de pensée « idéologue » à Paris), trois volumes de 9, 9 et 3 numéros, un quatrième volume fut commencé.

[8] Gaulmier J., *L'idéologue Volney*, Slatkine Reprints, Genève-Paris, **1980**.

[9] Volney C.-F., *Voyage en Égypte et en Syrie*, dans *Oeuvres de C.-F. Volney*, A. Wahlen et Co, Bruxelles, t. 1er, **1823**.

[10] Milleliri J.-M., *Médecins et soldats pendant l'expédition d'Égypte (1798-1799)*, B. Giovanangeli éd., Nice, **1993**.

[11] Charles-Roux F., *Revue des Études Napoléoniennes - Les origines de l'Europe Nouvelle*, **1924**, XXII, I (2), p. 122 ; *La Revue de Paris*, **1933**, 40e année, *I* (1), p. 49.

[12] Gaffarel P., *Revue politique et littéraire. Revue des cours littéraires*, **1878**, *23*, p. 539.

[13] Pigeard A., in *Bonaparte et la campagne d'Égypte*, J. Tranié et J.-C. Carmigniani, Pygmalion-Gérard Watelet, **1988**, p. 277.

[14] de Meulenaere P., *Bibliographie raisonnée des témoignages oculaires imprimés de l'expédition d'Égypte (1798-1801)*, F. et R. Chamonal, Paris, **1993**.

[15] Laissus Y., *L'Égypte une aventure savante 1798-1801*, Fayard, **1998**. Des faits minutieusement établis, à partir d'une thèse de l'École des chartes (1954), dont seul un résumé avait été publié.

[16] L'article pionnier fut celui d'A. Louca, La renaissance égyptienne et les limites de l'œuvre de Bonaparte, *Cahiers d'hist. égypt.*, **1955**, série VII (1).

[17] *Description de l'Égypte ou Recueil des observations et des recherches qui ont été faites en Égypte pendant l'expédition de l'armée française*, publiée de **1809** à **1828**, 9 vol. de textes in-4° et 11 vol. de planches, Imprimerie impériale puis royale, Paris ; Laissus Y., Description de l'Égypte, bilan scientifique d'une expédition militaire », in *L'art du livre à l'Imprimerie nationale*, Imprimerie nationale, Paris, **1973**, p. 191.

[18] Les actes du récent colloque [1] tenu à Paris donneront un état de la plupart de ces recherches ; sur la musique on retiendra la communication de L. Rault (Musée de l'Homme, Paris), *Un pionnier de l'ethnomusicologie : Villoteau et la musique égyptienne*. Pour les transferts de technologie, voir les travaux de P. Bret, énumérés à la fin de sa synthèse, *L'Egypte au temps de l'expédition de Bonaparte 1798-1801*, Hachette, **1998**.

[19] Dhombres N. et J., *Naissance d'un nouveau pouvoir : sciences et savants en France, 1793-1824*, Payot, **1989**, chap. II, p. 93.

[20] Spary E. C., *L'invention de l'expédition scientifique*, in *L'invention scientifique de la Méditerranée. Égypte, Morée, Algérie*, sous la dir. de M. N. Bourguet, B. Lepetit, D. Nordman, M. Sinarellis, éd. EHESS, **1998**, p. 119.

[21] Lepetit B., *Missions scientifiques et expéditions militaires : remarques sur leurs modalités d'articulation*, ibid., p. 97.

[22] Bourguet M.-N., in *Il y a 200 ans, les savants en Egypte*, Muséum national d'histoire naturelle et Nathan éd., **1998**, chap. 2, p. 38 ; référence 20 ; Bourguet M.-N. et Licoppe C., *Annales* (histoire, sciences sociales), **1997**, *5*, p. 1115.

[23] Article *Alchimie*, dans *La grande encyclopédie*, sous la direction de MM. Berthelot *et al.*, H. Lamirault et Cie, Paris, s. d. (vers **1900**), t. 2e.

[24] Volney C. F., *La loi naturelle. Leçons d'histoire*, présenté par J. Gaulmier, Les classiques de la politique, éd. Garnier, Paris, **1980**.

[25] Bourrienne L. A., *Mémoires sur Napoléon, le Directoire, le Consulat, l'Empire et la Restauration*, A. Savine, Paris, II, **1829**.

[26] Arch. nat., F^{17}1099.

[27] Goby J.-E., *Bulletin de l'Institut d'Egypte*, **1955-1956**, XXXVIII, cité par P. de Meulenaere ([14], pièce annexe n° 2, p. 239).

[28] Seuls les deux premiers points sont repris dans le compte rendu de l'événement dans la *Décade égyptienne* , t. I, p. 9, peut-être pour manifester l'indépendance des savants.

[29] Arch. nat., F^{17}1100.

[30] Descotils, Description de l'art de fabriquer le sel ammoniac, in *Description de l'Egypte*, XIII, p. 1.

[31] Cornu-Thenard F., *Nicolas-Jacques Conté*, Jobard éd., Dijon, **1955**.

[32] Drouin J.-M., in *Il y a 200 ans, les savants en Égypte*, Muséum national d'histoire naturelle et Nathan éd., **1998**, p. 68.

[33] Goupil-Sadoun M., *Le chimiste Claude-Louis Berthollet, 1748-1822, sa vie, son œuvre*, Vrin, Paris, **1977** ; *Funérailles de M. le Comte Berthollet*, discours de MM. Chaptal, Thenard, Gay-Lussac et Jomard, Académie royale des sciences, **1822** ; Goupil M., in *Scientifiques et Sociétés*, Actes du 114e Congr. nat. Soc. sav., CTHS, **1990**, p. 161 ; Le Gabale, *Les contemporains*, **1908**, *846*, p. 840 ; Gourdin P., notice Berthollet, in *Dictionnaire Napoléon*, Dir. J. Tulard, Fayard, **1989** , p. 205 ; [14] p. 27.

[34] La troisième des questions proposées à la première séance de l'Institut d'Égypte par Bonaparte est : « Quels sont les moyens usités de clarifier et de rafraîchir l'eau du Nil ? », *La Décade égyptienne*, t. I, p.11.
[35] Dehérain H., *Revue historique*, **1931**, CLXVI, 2e fasc., 56e année, 1er semestre, p. 256.
[36] Bret P., Jacques-Pierre Champy (1744-1816) successeur de Lavoisier à la Régie des Poudres et Salpêtres, membre de l'Institut d'Égypte, in *Scientifiques et sociétés pendant la Révolution et l'Empire*, Actes du 114e Congrès national des Sociétés Savantes (Hist. des Sc. et des Tech.), CTHS, **1990**, p.177.
[37] Gay-Lussac J. L., « Notice sur Hippolyte-Victor Collet-Descostils », *Annales de chimie et de Physique*, **1817**, t. 4, p. 213 ; nous utilisons l'orthographe qu'il employait pour signer les manuscrits que nous avons consultés, bien que son nom soit souvent orthographié Descotils dans un grand nombre d'ouvrages imprimés.
[38] Desaivre L., Notice sur Samuel Bernard chimiste niortais membre de la Commission d'Égypte, 1773-1853, *Bull. de la Soc. de stat, sci. et arts du département des Deux-Sèvres*, **1888-1890**, *VII*, p. 413 ; Jungfleisch M., Le premier Institut d'Égypte et la numismatique, *Bull. de l'Institut d'Égypte* **1951-1952**, XXXIV, p. 73.
[39] Grinevald P.-M., La Description de l'Égypte, in *Il y a 200 ans, les savants en Égypte*, Muséum national d'histoire naturelle et Nathan éd., Paris, **1998**, p. 122.
[40] Gillispie C.C., dans H. Laurens, *L'Expédition d'Egypte (1798-1801)*, Armand Colin, Paris, **1989**, pp. 371-396 ; Bret P., *La vie quotidienne en Égypte au temps de Bonaparte*, Hachette, Paris, **1988** ; référence [15].
[41] Sonnini de Manoncourt N. S., *Voyage dans la Haute et Basse Egypte*, F. Buisson, trois vol., an VII, *I*, p. 357 et *II* p. 161.
[42] Proust L.-J., *Journal de Médecine*, **1778**, p. 29. C'était un résultat assez surprenant pour mériter d'être publié.
[43] Histoire de la décomposition du sel marin, avec un extrait du rapport des citoyens Lelièvre, Pelletier, Darcet et Giroud, sur les moyens d'en extraire la soude avec avantage, *Journal des Mines*, **1794**-an III, *t. I* (3), p. 29-90.
[44] Goby J.-E., *Premier Institut d'Egypte Restitution des comptes rendus des séances*, Institut de France, Mémoires de l'Académie des inscriptions et belles-lettres, nouvelle série, **1987**, VII.
[45] La matière colorante du curcuma, qui comporte deux noyaux phénoliques, jaune clair en milieu acide, devient rouge-orangé à pH > 8-9.
[46] Desgenettes rapporte un dialogue avec Bonaparte, cité par Y. Laissus ([15], p. 123), qui relève la tendance des savants au « chuchotage » (bavardages et rumeurs), aux « rivalités » et « prétentions ».
[47] mss Y", Arch. nat., F^{17}1099.
[48] *La Décade égyptienne*, t. I, 7, p. 216.
[49] *La Décade égyptienne*, t. I, 9, p. 261.
[50] *La Décade égyptienne*, t. III, p. 301.
[51] *La Décade égyptienne*, t. I, p. 13.
[52] *La Décade égyptienne*, t. I, p. 129.
[53] *Mémoires sur l'Egypte*, t. I, p. 271.
[54] *Ann. Chim.*, **1801**, XXXVI, p. 302 ; XXXVII, p. 151 et 221 ; XXXVIII, p. 113 ; XXXIX, p. 3 ; *Mémoires de l'Inst.*, **1806**, VII, p. 229.
[55] mss, Arch. nat., F^{17}1099, A'''.
[56] Orfila, *Eléments de chimie*, 6e éd., librairie de Crochard, Paris, t. 1er, p. 14.
[57] En réalité, on considérait que la proportion d'acide et de base constituants était constante dans les sels, et par acide et base on entendait les oxydes, acide comme le gaz carbonique, et basique comme la chaux vive, entrant dans la constitution du carbonate de chaux..
[58] Kapoor S. C., *Chymia. Annual Studies in the History of Chemistry*, **1965**, *10*, p. 53 ; Fujii K., *British Journal for the History of Science*, **1986**, *19* (62), p. 177.
[59] mss Bibl. nat. NAF 3587.
[60] Recherches sur les arts chimiques des anciens Égyptiens ; Analyse chymique des pâtes des couvertes des vases antiques et des idoles ; des pierres, des couleurs, des ciments et des mortiers pris dans les temples anciens ; Observations sur les métaux employés par les anciens ; Analyse chimique des matières, toiles, coffres et papyrus des momies ; Recherches sur les arts chimiques et méchaniques de l'Égypte moderne ; Description des fours à poulets, de la fabrication du sel ammoniac, de la verrerie. Usage du natron ; Fabrique des poteries en terre, des poteries en terre vernissée ; des vases de Baram anciens et modernes ; fabrique des pipes et des briques ; observations sur les arts du teinturier, du tanneur, du chamoiseur, du foulon ; Préparation des huiles de graine de lin, de laitue, de carthame, de sésame ; exploitation des cannes à sucre ; description des raffineries de sucre, de l'art du confiseur égyptien et de celui du vinaigrier ; Détails sur le miel et la cire que l'on récolte en Égypte ; Propriétés métallurgiques de l'orfèvre, de l'armurier, du chaudronnier et du forgeron ; Préparation des plâtres, ciments et mortiers modernes.
[61] Description de l'art de fabriquer le sel ammoniac et de celui du maroquinier : description de la fabrication de quelques poteries modernes d'Égypte comparées à des poteries antiques ; Description minéralogique de la vallée d'Égypte de Syêne jusqu'à la mer (bords mer Rouge, Suez, Qosseyr, carrières de Silsili) ; Examen chimique de plusieurs substances minéralogiques.
[62] Des mœurs, costumes, cérémonies des Égyptiens et des Arabes ; Numismatique des Égyptiens depuis les Kalifes jusqu'à ce jour ; Notice sur la manière de construire des Égyptiens.
[63] Bibl. nat. NAF 3583, *vol. 7*, p. 216.
[64] Bibl. nat. NAF 3585, *vol. 2*.

Le retour de l'hypothèse radiative de Jean Perrin

Xavier Bataille* et ** *professeur agrégé*, **Georges Bram**** et *** *professeur*, **Alain Fuchs**** *professeur*

Summary : ***Jean Perrin's radiation hypothesis is back***

In a recent paper [1], R.C. Dunbar and T.B. McMahan review evidence from Fourier transform ion cyclotron resonance experiments which show that for certain reactions the blackbody radiation field is the source of activation energy. This corresponds to the early « radiation hypothesis » of Jean Perrin (1919) which had been rejected for nearly eight decades.

Mots clés : ***Jean Perrin, théorie radiative, histoire des sciences, cinétique chimique.***
Key-words : *Jean Perrin, radiation hypothesis, sciences history, chemical kinetics.*

Deux chimistes, R.C. Dunbar de la Case Western Reserve University de Cleveland (Ohio, États-Unis) et T.B. McMahon de l'université de Waterloo (Canada) viennent de publier un article [1] qui fait le bilan de sept ans de recherches dans lequel ils montrent que les décompositions d'agrégats ioniques réalisés à basse pression dans l'enceinte d'un spectromètre de résonance cyclotronique ionique peuvent être interprétées à partir du rayonnement thermique du corps noir. Or, l'activation d'une réaction monomoléculaire par le rayonnement du corps noir constitue l'hypothèse de base de la théorie radiative ou théorie radiochimique, un modèle défendu par Jean Perrin de 1919 à sa mort, et rejetée alors par la communauté scientifique faute de justifications expérimentales.

Jean Perrin (1870-1942)

Jean-Baptiste Perrin est un homme aux multiples talents [2]. Ce scientifique, né à Lille en 1870, est « l'homme qui a compté les atomes » en déterminant la valeur du nombre d'Avogadro par treize méthodes. En dehors de ses travaux scientifiques, il a aussi joué un rôle social et politique important, de l'affaire Dreyfus au Front populaire. Il sera un des principaux organisateurs de la recherche scientifique française en participant à la fondation du CNRS, et il s'investira aussi dans la diffusion de la connaissance scientifique en créant le Palais de la Découverte à Paris. Il va s'illustrer en chimie-physique, science naissante en ce début de XXe siècle, où il effectuera de nombreuses recherches que récompensera un prix Nobel de physique en 1926. A partir de 1913, il s'engage dans l'interprétation de l'activation des réactions monomoléculaires. Cet intérêt pour la cinétique chimique l'amènera à accepter l'hypothèse radiative qu'il va développer au point d'en devenir un des principaux défenseurs.

* ENCPB, 11 rue Pirandello, 75013 Paris. Tél. : 01.44.08.06.50. Fax : 01.44.08.06.51.
E-mail : xavier.bataille@wanadoo.fr
** Groupe d'Histoire et de Diffusion des Sciences d'Orsay (GHDSO), Université de Paris-Sud, bât. 407, 91405 Orsay. Tél. : 01.69.15.72.66. Fax : 01.69.85.54.93.
E-mail : georges.bram@icmo.u-psud.fr
*** Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay (ICMO), Université de Paris Sud, 91405 Orsay.
**** URA 1104, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay. Tél. : 01.69.15.75.84. Fax : 01.69.15.42.00.
E-mail : fuchs@cpma.u-psud.fr

La théorie des collisions

Les années 1910-1920 sont les années du développement de la chimie-physique et de la cinétique chimique. En 1889, le chimiste suédois Svante Arrhenius [3] propose une loi empirique qui montre que la constante de vitesse de la loi cinétique est fonction de la température :

$$k = A \exp(-E_A/RT)$$

Ce début de XXe siècle, qui voit se développer la théorie atomique, voit aussi prendre de plus en plus d'importance à la mécanique statistique, prolongement de la théorie cinétique des gaz de James Clerck Maxwell (1860) et des travaux de Ludwig Boltzmann.

En 1918, les physico-chimistes William Cudmore McCullagh Lewis [4] et Max Trautz [5] vont appliquer cette méthode d'analyse statistique à la cinétique des réactions chimiques et vont proposer, en 1918, une première approche de la théorie des collisions. Cette théorie des collisions est

basée sur l'hypothèse qu'une réaction chimique est amorcée par l'énergie produite par le choc de deux molécules de réactifs. De cette théorie, se déduit une loi cinétique où l'expression de la constante de vitesse k est analogue à celle d'Arrhenius, et où le facteur préexponentiel A est assimilé à la fréquence de collision, z_{AB}. Cette théorie des collisions a été initialement mise au point pour interpréter les réactions bimoléculaires en phase gazeuse du type :

$$A + B \rightarrow C$$

Dans le cadre de la théorie des collisions, la loi cinétique fait intervenir la concentration de chaque réactif (ou les pressions partielles en phase gazeuse) :

$$v = k\,[A]\,[B]$$

Mais, cette théorie des collisions ne permet pas d'expliquer les réactions monomoléculaires, comme les réactions d'isomérisation [6] ou les réactions de décomposition :

$$A \rightarrow B \text{ ou } A \rightarrow B + C$$

En effet, l'expérience donne apparemment une loi du premier ordre [7] :

$$v = k_u\,[A], \text{ ou encore } [A]_t = [A]_0 \exp(-k_u t)$$

Selon la théorie des collisions, une réaction monomoléculaire, activée par le choc entre deux molécules A devrait conduire à une cinétique du second ordre :

$$v = k_u\,[A]^2$$

Comment justifier la loi cinétique expérimentale ? C'est ici qu'intervient l'hypothèse radiative.

Les débuts de l'hypothèse radiative

Si ce ne sont pas les chocs qui activent la réaction, ce doit être une autre source d'énergie.

L'hypothèse radiative se base sur les travaux de Max Planck relatifs au rayonnement du corps noir. Ces travaux montrent que tout corps placé à une température non nulle émet des radiations. Le premier physico-chimiste à proposer le modèle radiatif est M. Trautz en 1906 [8]. Son modèle intéresse J. Perrin, qui y travaille à partir de 1913, et McC. Lewis qui vont indépendamment chercher à l'améliorer [9]. Ce ne sera qu'une fois la première guerre mondiale passée que les trois chercheurs pourront constater que leurs travaux conduisent aux mêmes conclusions [10]. Ainsi, J. Perrin propose en 1919 que la verrerie chauffée qui sert de confinement au milieu réactionnel émet une énergie qui est utilisée pour amorcer les réactions monomoléculaires [11].

L'hypothèse radiative remise en question [12]

En 1919, Albert Einstein, à qui J. Perrin demande son avis sur la théorie radiative, reste très dubitatif [13]. La première attaque viendra de Frederick Alexander Lindemann [14] qui montre par le calcul que le rayonnement solaire n'influe en rien sur les cinétiques de réaction. Les critiques viendront aussi de Irving Langmuir [15]. La théorie radiative va vite devenir un sujet épineux dans ces années 1920. Pour faciliter le débat, la Faraday Society organise, en 1921, un colloque sur le thème « The radiation theory of chemical action ». Les conférences se succèdent, les débats sont animés, et tout le monde conclut qu'il n'y a pas encore assez de résultats expérimentaux pour trancher.

De nouvelles expériences ne tardent pas à être mises au point. Les résultats ne sont pas en faveur des « radiativistes ». Les expériences ne permettent pas de montrer qu'il y ait une influence des radiations sur l'activation des réactions chimiques, exception faite des réactions proprement photochimiques. Jusqu'à sa mort, J. Perrin continuera à défendre la théorie radiative dont il considère en 1935 qu'elle complète la théorie des collisions [16].

Deux arguments sont avancés pour expliquer pourquoi la théorie radiative n'est pas valable : dans les conditions expérimentales mises en œuvre, les molécules n'absorbent pas les radiations dans la gamme de fréquence capable d'activer la réaction et la densité de radiation du corps noir ne semble pas assez importante pour promouvoir la dissociation monomoléculaire observée.

A partir de 1924, certains partisans de la théorie radiative, comme Gilbert Newton Lewis ou Farrington Daniels, vont rejoindre le camp des « collisionnistes ». Pendant ce temps, Jens Anton Christiansen [17], en 1921, et F.A. Lindemann [18], en 1922, vont indépendamment interpréter la cinétique des réactions monomoléculaires par la théorie des collisions, en proposant le modèle de la cinétique en deux étapes : formation d'une molécule activée par choc (A*) suivie de la modification de cette molécule activée.

$$A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\longleftrightarrow}} A^* + M$$

$$A^* \xrightarrow{k_d} B + C$$

Dans l'hypothèse où les échanges d'énergie par collision sont rapides vis-à-vis de la dissociation de la molécule activée, on trouve une loi de vitesse qui, dans la limite des hautes pressions, est une loi du premier ordre, la cinétique étant du second ordre aux basses pressions.

En 1927, le traitement de Cyril Norman Hinshelwood [19] viendra compléter la théorie de Lindemann. Ce modèle de Hinshelwood [20] lui apportera d'ailleurs le prix Nobel de chimie 1956 qu'il partagera avec le chimiste russe Nicolas N. Semenov.

Les années 1990

Le principe des expériences menées par R.C. Dunbar et T.B. McMahon consiste à étudier des espèces chargées dans un spectromètre de résonance cyclotronique ionique [1]. Dans un tel dispositif, un agrégat ionique peut être piégé à très basse pression pendant un temps de l'ordre de la seconde ou plus, temps très long à l'échelle des vitesses des réactions étudiées. Dans ces conditions, les auteurs ont observé qu'un agrégat moléculaire (dont les constituants sont faiblement liés) tel que $[F(CH_3OH)_3]^-$ ou $[Cl(H_2O)_3]^-$ pouvait se décomposer spontanément sans avoir, dans le cadre des probabilités de collision, subi de choc d'une autre espèce. Les expériences montrent que la constante de vitesse observée

ne dépend pas, dans la limite des très basses pressions, de la quantité de gaz. On se trouve alors en présence d'une réaction monomoléculaire qui n'est pas explicable par le schéma traditionnel de Lindemann.

Il semble aujourd'hui établi que le rayonnement du corps noir puisse contribuer à l'activation d'un processus monomoléculaire. Dans les cas cités ci-dessus, l'activation de l'agrégat nécessite un rayonnement dans l'infrarouge, domaine dans lequel l'intensité du rayonnement du corps noir n'est pas négligeable. Pendant le temps long du piégeage, l'agrégat absorbe plusieurs photons et finit par se dissocier. Dans les conditions habituelles d'une réaction chimique en phase gazeuse, ce processus d'absorption multiphotonique en absence de collisions est masqué par le mécanisme standard de Lindemann qui devient alors le processus dominant.

Les travaux de R.C. Dunbar et T.B. McMahon n'ont pas fondamentalement remis en cause les mécanismes couramment admis. Ils ont montré que la contribution du rayonnement du corps noir qui avait été oubliée, pouvait dans certains cas se révéler déterminante. Les auteurs ajoutent que des études cinétiques, effectuées dans les conditions particulières où la réaction est activée par le rayonnement du corps noir, permettent de déterminer des énergies de liaisons.

En aucun cas les résultats de R.C. Dunbar et T.B. McMahon ne constituent une « réhabilitation » de la théorie radiative de Jean Perrin, qui, dans son contexte, reste erronée. On peut néanmoins préférer au jugement de I. Langmuir [21], pour lequel la théorie radiative possède toutes les « *caractéristiques de l'hypothèse infructueuse* », celui de F. Daniels [22], pour qui « *l'hypothèse radiative, comme toutes les hypothèses, a aidé au développement de la science en inspirant de nouvelles expériences et de nouveaux approfondissements* [...] ». Une théorie rejetée à juste titre par la communauté scientifique au début du XXe siècle est ainsi validée 80 ans plus tard dans un contexte expérimental différent. Finalement, ni la science ni son histoire ne sont de longs fleuves tranquilles...

Références et notes

[1] Dunbar R.C., McMahon T.B, *Science*, **1998**, *229*, p. 194-197.

[2] Charpentier-Morize M., *Perrin, savant et homme politique*, Belin, Paris, **1997**. Certains aspects de cette biographie récente ont été contestés : Bram G., *Pour la Science*, février **1998**, *244*, p. 110-111.

[3] Arrhenius S., Z. *Physik. Chem.*, **1889**, *4*, p. 226. Pour plus de détails : Laidler K.J., *Chem. Ed.*, **1984**, *61*, p. 494-498.

[4] Lewis W.C.McC., *J. Chem. Soc.*, **1918**, *113*, p. 471-492.

[5] Trautz M., *Z. anorg. Chem.*, **1916**, *96*, p. 1.

[6] L'exemple étudié à l'époque est l'isomérisation du cyclopropane en propène.

[7] Cinétique du premier ordre en haute pression, du second ordre en basse pression, d'ordre compris entre un et deux pour les pressions intermédiaires.

[8] Trautz M., *Z. Photo*, **1906**, *4*, p. 160-183.

[9] Il est intéressant de constater que ce sont Trautz et McC. Lewis, auteurs de la théorie des collisions, qui vont chercher à bâtir une autre théorie, la théorie radiative, pour régler le problème de l'activation des réactions monomoléculaires.

[10] Les bases de la théorie radiative sont exposées entre 1916 et 1918 dans les trois articles de W.C.McC. Lewis : *J. Chem. Soc.*, **1916**, *109*, p. 796-815 ; **1917**, *111*, p. 457-469 ; **1918**, *113*, p. 471-492, et dans l'article de M. Trautz : *Z. anorg. Chem.*, **1918**, *104*, p. 169-211.

[11] Perrin J., *Ann Phys.*, **1919**, *11*, p. 5-108.

[12] Le détail de cette querelle est détaillé dans l'article de King M.C. et Laidler K.J, *Arch. Hist. Exact Sci.*, **1984**, *30*, p. 45-86.

[13] Nye M.J., *Molecular Reality. A Perspective on the Scientifc Work of Jean Perrin*, McDonald, Londres, **1972**, p. 177 (note 93).

[14] Lindemann F.A., *PhiL Mag.*, **1920**, *39 (6)*, p. 21-25.

[15] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, *42*, p. 2150-2203 et p. 2191.

[16] Perrin J., *Grains de matière et de lumière*, Hermann, Paris, **1935**, p. II-44.

[17] Christiansen J.A., thèse, université de Copenhague, Danemark, **1921**.

[18] Lindemann F.A., *Trans. Faraday Soc.*, **1922**, *17*, p. 598.

[19] Hinshelwood C.N., *Proc. Roy. Soc (London)*, **1927**, *A113*, *p.* 230. Le modèle de Hinshelwood est basé sur le même principe que celui de Lindemann, à la différence que Hinshelwood ajoute, à la suite de la formation de A*, la formation d'un complexe activé A$^{\neq}$.

[20] Le modèle d'Hinshelwood est ensuite complété par L.S. Kassel, O.K. Rice et H.C. Ramsperger, auteurs du modèle HKRR en 1928, puis par N.B. Slater en 1939, R.A. Marcus en 1952. Consulter à ce sujet : Laidler J.K., *Chemical Kinetics*, 2nd éd., **1965**, McGraw-Hill, p. 143-175 et réf. citées.

[21] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, *51*, p. 2847-2868.

[22] Daniels F., *Chem. Rev.*, **1928**, *5*, p. 65.

Distinction

Prix Nobel de chimie 1998

Pour mémoire, le prix Nobel de chimie 1998 a été attribué à l'Américain, d'origine autrichienne, Walter Kohn et au Britannique John A. Pople pour leurs méthodes d'étude des propriétés des molécules et des processus chimiques.

J.A. Pople est professeur de chimie à la Northwestern University de l'Illinois ; Walter Kohn appartient à l'Institute of theoretical Physics (Santa Barbara) dont il est un ancien directeur. Les deux lauréats se partagent le prix Nobel de chimie pour le développement de programmes et logiciels nécessaires pour résoudre les équations des systèmes chimiques complexes tels que les molécules.

Académie des sciences

Le 24 novembre 1998, Daniel Mansuy et François Mathey, correspondants de l'Académie des sciences, ont été élus membres de l'Académie des sciences dans la section de chimie.

Daniel Mansuy est directeur de recherche au CNRS (chimie et biochimie pharmacologiques et toxicologiques, université René Descartes, Paris).

François Mathey, vice-président de la SFC, est également directeur de recherche au CNRS (hétéroéléments et coordination) et professeur à l'École polytechnique (Palaiseau).

La Société Française de Chimie leur adresse toutes ses félicitations.

Henri Kagan à l'honneur

Ce sont trois distinctions internationales prestigieuses qui ont récompensé dernièrement l'activité scientifique du professeur H. Kagan, professeur à l'IUF (Institut Universitaire de France) et à l'université Paris-Sud, Laboratoire de réactions organiques sélectives :

– Le prix Yamada 1998, attribué à un scientifique dont la recherche a eu « un impact majeur dans la synthèse de composés optiquement actifs » (D. Enders, A.I. Meyers et D. Evans furent parmi les précédents récipiendaires).

– La médaille de chiralité (Chirality Medal), remise lors du 10e Symposium international sur la discrimination chirale [les précédents lauréats étaient J. Jacques (le directeur de thèse du professeur Kagan), M. Lahav et Leiserowicz, E. Eliel, V. Prelog, K. Nakanishi, W. Pirkle].

– La médaille de Nagoya (The Nagoya Medal of Organic Chemistry), une distinction récemment créée qu'il a reçue cette automne à la suite de Y. Kishi, W.C. Still et R. Grubus. Cette médaille est attribuée à de « well established chemists from overseas ».

Recherche

La recherche publique en France

En 1996, les résultats de la recherche et développement (R & D) publique restent fortement marqués par la poursuite d'une baisse en volume du budget de R & D de la Défense. La dépense de R & D exécutée dans les administrations publiques diminue ainsi de 0,7 % en volume et le financement public des dépenses de R & D de 0,6 %.

Pourtant, la R & D publique civile bénéficie, en 1996, d'une progression en volume (+ 1,6 %) des travaux réalisés en interne et, au contraire des deux années précédentes, augmente ses dépenses extérieures. Les contrats de la R & D publique civile en direction des entreprises augmentent mais leur progression n'empêche pas la baisse globale des ressources publiques pour ce secteur. La progression des dépenses en direction de l'étranger pour des coopérations, via des organisations internationales ou des organismes étrangers, participe à l'augmentation des dépenses extérieures civiles. La croissance des effectifs de la R & D publique se poursuit mais elle est très ralentie (+ 0,5 %). Elle résulte, pour l'essentiel, de la progression des effectifs d'enseignants-chercheurs dans les universités (+ 1,9 %).

On distingue quatre grands pôles principaux en recherche publique : la Défense, la R & D fondamentale, les grands programmes technologiques et les programmes finalisés (*tableau I*).

- La défense, qu'il s'agisse de ses laboratoires propres ou de la Direction des applications militaires du CEA, représente 23 % de la dépense totale.

- Le pôle de la R & D fondamentale réunit le groupe CNRS, l'INRIA et les universités, et la participation de la France au financement du CERN. Leur finalité première est la recherche fondamentale dans l'ensemble des disciplines. Ce groupe représente 32,3 % des financements totaux mais est le premier acteur en termes d'exécutant (43,0 % de la DIRDA).

- Les grands programmes technologiques représentent 24 % du budget total des administrations publiques. Ils sont au nombre de quatre et résultent de la mise en place des grands programmes technologiques autour d'organismes « pilotes ». Par ordre d'importance en termes de

dépenses totales, on distingue : l'espace, l'électronucléaire, l'aéronautique et la filière informatique et électronique, où l'État n'a qu'un rôle de financeur assuré par le ministère en charge de l'Industrie : soit un financement de 1,2 GF en 1996.

- Les programmes finalisés représentent 17 % du budget total. Ils correspondent à des travaux réalisés par des organismes dans un domaine ou pour un objectif particulier. C'est le cas pour l'INRA pour la production et les technologies agricoles ou l'INSERM pour la santé.

- Le groupe intitulé « crédits incitatifs » réunit des agences de financement et des lignes ministérielles qui ont pour mission de soutenir la recherche dans des domaines précis.

- La formation par la recherche représente un investissement à long terme sous la forme d'allocations de recherche pour augmenter le nombre de docteurs. Ce groupe comprend également les dépenses de R & D des grandes écoles hors tutelle du ministère en charge de l'Enseignement supérieur.

• Extrait de la Note d'information n° 98.27 du MENRT.

Tableau I - Dépenses totales en 1996 consacrées à la recherche publique.

	Milliards F	%
R & D fondamentale	31,45	32 %
Grand programme technologique	24,38	24 %
Défense	22,17	23 %
Programmes finalisés	16,84	17 %
Formation par la recherche	2,08	2 %
Crédits incitatifs	1,82	2 %

Faits scientifiques nouveaux dans les laboratoires

Sélectionnés par Marc Julia

Synthèse du diamant

La réaction du tétrachlorure de carbone avec le sodium métal peut être contrôlée par catalyse avec un alliage Ni-Mn-Co. Dans un autoclave à 700 °C pendant 48 h, la réaction décrite comme une réduction-pyrolyse-catalyse fournit 2 % de diamant (spectres de rayons X, d'électrons et Raman).

L'équipe de chercheurs est dirigée par les professeurs Yadong Li et Yitai Qian au Structure Research Laboratory and Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui (Rép. Populaire de Chine).

• Dans *Science*, 1998, *281*, p. 246.

Spectre de masse de gros acides nucléiques

Par la technique de « matrix-assisted laser desorption/ionisation » (MALDI), il a été possible d'obtenir les spectres de polynucléotides à plus de 2 000 résidus (limite précédente, une centaine) avec des échantillons de seulement quelques femtomoles. Quelques progrès restent à faire pour l'application au séquençage du génome. L'équipe est dirigée par le professeur F. Hillekamp à l'Institut de Physique et de Biophysique de l'université de Münster (Allemagne).

• Dans *Science*, 1998, *281*, p. 260.

Résolution de racémiques

Le groupe de H. Wynberg (Dr Ton Vries), à Groningen, a annoncé un progrès considérable dans la résolution des mélanges racémiques. Au lieu d'employer un agent de résolution défini pris sous forme énantiopure, ils emploient plusieurs composés analogues simultanément. Ainsi, avec une famille de phosphates cycliques du X-phényl-1-diméthyl-3,3-propanediol-1,3, avec X = H o-Cl ou o-OMe, la cristallisation est rapide et abondante et les excès énantiomériques très élevés. Il se forme des cristaux contenant plusieurs membres de la famille.

Les raisons de cette efficacité sont encore obscures, mais le résultat est remarquable.

• T. Vries, H. Wynberg, Q.B. Broxterman, S. van der Slins, *Angew Chem*, 1998, *17*, p. 23-49.

Après les atomes froids, les molécules froides

L'utilisation du rayonnement laser permet de manipuler, de refroidir et de piéger des atomes. On sait aujourd'hui par ces méthodes réaliser des échantillons d'atomes denses et froids jusqu'à des températures de l'ordre du microkelvin. Ces avancées ont été récompensées par l'attribution du prix Nobel de physique (1997) aux pionniers du domaine : Claude Cohen-Tannoudji, Steven Chu et William B. Phillips. Il est naturel de vouloir étendre aux molécules ces techniques de manipulation, de refroidissement et de piégeage d'atomes par laser. Le refroidissement d'atomes par laser est fondé sur une force de pression de radiation résultant de cycles « absorption - émission spontanée ». La méthode est difficilement généralisable aux molécules qui sont des systèmes plus complexes que les atomes, caractérisés par de nombreux niveaux d'énergie très voisine.

Une solution alternative à l'obtention de molécules froides consiste à utiliser un échantillon d'atomes préalablement refroidis par laser et à les associer deux à deux pour former une molécule. Pour se produire, la réaction nécessite un troisième corps, par exemple un photon : on parle de photoassociation moléculaire. Deux atomes de très faible vitesse (quelques centimètres par seconde) entrent en collision et absorbent un photon pour former une molécule dans un état électronique excité. La molécule formée possède une vitesse très faible, de l'ordre de la vitesse moyenne de l'échantillon d'atomes froids. Malheureusement, le plus souvent après émission d'un photon, la molécule se dissocie pour redonner deux atomes libres au bout d'un temps très court, de l'ordre de dix milliardièmes de seconde.

CNRS Info (n° 361, 15 juin 1998) signale que, à partir des molécules Cs_2 du dimère de césium, formées par photoassociation, l'équipe de Pierre Pillet au Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, à Orsay, a réussi à observer la désexcitation spontanée de ces molécules vers des niveaux stables de l'état fondamental. Des échantillons de l'ordre du millier de molécules froides ont ainsi été obtenus et pu être observés pendant des temps très longs avant de quitter l'échantillon à cause de la gravité terrestre. Ces chercheurs ont pu montrer que ces molécules étaient aussi froides que les atomes : soit environ 300 microkelvin, ce qui correspond à une vitesse moyenne de 13 centimètres par seconde, c'est-à-dire que l'on obtient un gaz de molécules quasi immobiles (on doit comparer cette vitesse à celle des molécules à température ordinaire qui est de l'ordre de 300 m/s). L'atome de césium s'est avéré être particulièrement bien adapté pour l'obtention de molécules froides. La méthode doit être généralisable à d'autres atomes. Une des clés de l'expérience réside dans une détection très sensible des molécules froides par photoionisation, les ions moléculaires Cs_2^+ étant ensuite sélectivement détectés.

De nombreux phénomènes nouveaux sont attendus avec l'étude des molécules froides, par exemple une nouvelle chimie (celle des systèmes froids et dilués).

• Pierre Pillet, Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Orsay. Tél. : 01.69.35.20.53. Fax : 01.69.35.21.00. E-mail : pillet@sun.lac.u-psud.fr

Une nouvelle méthode pour la synthèse de dendrimères

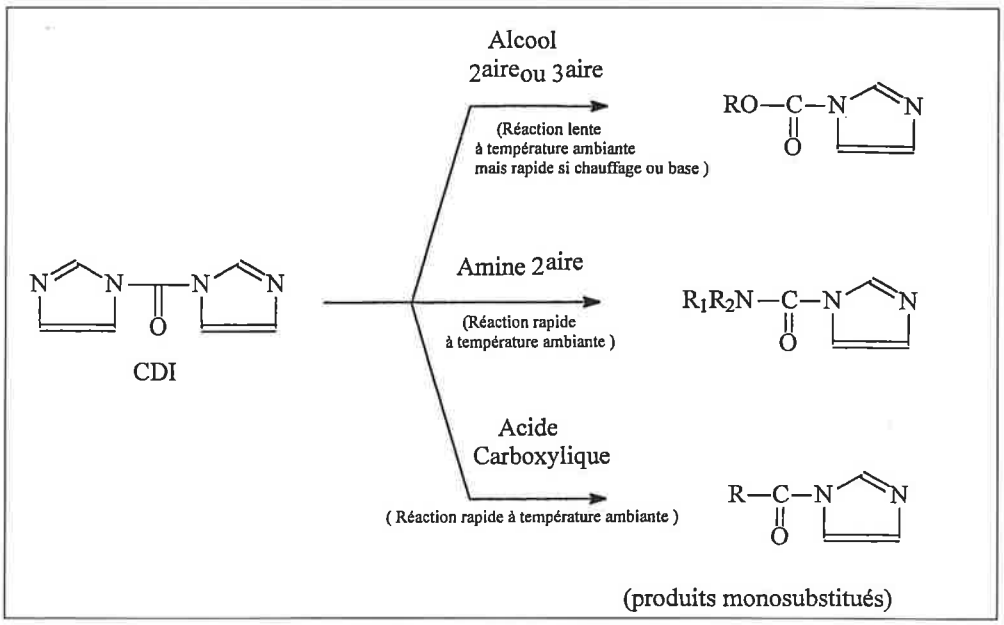
Cette méthode hautement sélective est signalée par le Service science et technologie de l'Ambassade de France en Grande-Bretagne.

Après analyse des différentes stratégies de synthèse des dendrimères :

- synthèses basées sur une croissance par étape, - soit convergente, soit divergente - et avec purification intermédiaire après chaque étape,
- stratégie de protection ou de non protection des groupements fonctionnels,
- utilisation de catalyseurs et/ou de solvants coûteux,
- méthodes de purification finale plutôt laborieuses,

Steve Rannard et Nicola Davis, chercheurs à Courtaulds Corporate Technology Coatings and Sealants à Lockhurst près de Coventry, ont recherché de nouvelles voies de synthèse moins onéreuses et plus faciles à mettre en œuvre. Ils ont eu recours à une chimie hautement sélective basée sur l'utilisation du 1,1'-carbonyl diimidazole (CDI) et de dérivés monosubstitués.

Ce composé analogue au phosgène réagit avec les acides carboxyliques, les amines et les alcools avec de très bons rendements et de façon sélective. Le *schéma* ci-contre résume quelques unes des règles de sélectivité.



La mise en œuvre de cette chimie a déjà permis la synthèse de dendrimères de type polycarbonate, polyuréthane, polyurée, polyester, polyamide, polyamide avec groupements fonctionnels hydroxyl (arborol) sans étape de protection/déprotection et des dendrimères de type co- ou terpolymères (statistiques ou non).

Cette chimie est aussi le premier exemple connu pour la synthèse de polymères hyperramifiés ayant une structure idéale ou non idéale.

• Frédéric Malet, Laboratoire des polymères, University of Sussex. E-mail : F. Malet@sussex.ac.uk

Un cristal-liquide minéral s'oriente sous champ magnétique : des applications en perspective

Si des milliers d'exemples de cristaux liquides organiques peuvent être aujourd'hui recensés, il en va autrement des cristaux liquides d'origine minérale qui sont très peu nombreux. *CNRS Info* (1-15 juillet 98) signale que des physiciens et des chimistes du CNRS et de l'université Paris VI ont montré que les suspensions aqueuses (fluides ou gels) de rubans de pentoxyde de vanadium (V_2O_5), pourtant découvertes il y a plus d'un siècle, constituaient l'un des très rares exemples de cristaux liquides minéraux. Ce composé courant est déjà employé, sous forme de films minces, comme couche antistatique dans l'industrie photographique, comme film électrochrome pour les dispositifs d'affichage ou

encore comme cathode pour les batteries au lithium. Sa synthèse peut se faire par une technique récente de chimie douce, c'est-à-dire de manière économique : polymérisation dans l'eau et à température ambiante. En exploitant les caractéristiques particulières de ces suspensions cristal-liquides (anisotropie et fluidité), les chercheurs ont pu aligner les rubans de V_2O_5 sous l'effet d'un champ magnétique modéré. La qualité des films solides déposés à partir de ces suspensions devrait donc être améliorée par le maintien du champ magnétique pendant le séchage de ces films, ouvrant ainsi la voie à la fabrication de nouveaux matériaux aux propriétés inédites. On peut ainsi envisager des applications, à coût réduit, dans le domaine de l'électronique moléculaire, des communications optiques, des matériaux composites et de l'affichage.

- Patrick Davidson, Laboratoire de physique des solides, Orsay. Tél. : 01.69.15.53.93. Fax : 01.69.15.60.86. E-mail : davidson@lps.u-psud.fr
- Jacques Livage, Laboratoire des Matériaux inorganiques, Paris. Tél. : 01.44.27.33.65. Fax : 01.44.27.47.69. E-mail : livage@ccr.jussieu.fr
- Claudie Bourgaux, LURE, Orsay. Tél. : 01.64.46.81.37. Fax : 01.64.46.41.48. E-mail : bourgaux@lure.u-psud.fr

Sciences sans frontières

3e rencontre du réseau *Scientia Europaea*

L'Académie des sciences et la Fondation Rhône-Poulenc/Institut de France ont réuni pour la troisième année consécutive, dans le cadre du réseau européen *Scientia Europaea,* 44 jeunes scientifiques issus de 27 pays européens, du 13 au 17 septembre 1998, à Pornichet.

Scientia Europaea, créé en 1996, permet à de jeunes scientifiques issus de trois disciplines complémentaires - biologie, chimie et physique - d'enrichir leur réflexion en recoupant leurs travaux respectifs pour faire naître des collaborations interdisciplinaires entre communautés de différents pays.

En s'intéressant à des domaines qui ne sont pas habituellement les leurs, ces jeunes scientifiques, sélectionnés parmi 285 candidatures, confirment que l'innovation naît souvent à l'interface de plusieurs disciplines et cultures, et que la science ne connaît pas de frontières.

Cette année, les conférences plénières sont animées par des personnalités du monde scientifique telles que Jacques Reisse, université libre de Bruxelles, membre de l'Académie royale de Belgique (sur la matière organique dans l'univers), Hervé This, physico-chimiste au Laboratoire de chimie des interactions moléculaires au Collège de France, rédacteur en chef de la revue *Pour la Science* et membre de l'Académie nationale de cuisine (sur la chimie, la physique et la biologie dans la cuisine, à l'aide de nouvelles expériences), Jules Hoffmann, Académie des sciences, directeur de l'Institut Moléculaire et Cellulaire du CNRS, Strasbourg (sur l'étude immunologique des insectes).

Enseignement

Le Cefic Science Education Award 1999

Organisé par le Conseil Européen de l'Industrie Chimique (Cefic), ce concours, créé en juin 1994, est réservé aux écoles européennes et récompense des classes, dans la tranche d'âge 12 à 18 ans. Les lauréats ont été depuis : la Finlande en 1995, l'Irlande en 1996, la Suède en 1997 et la France en 1998 (cf. *L'Act. Chim.,* juillet 1998, p. 38).

L'équipe lauréate sera invitée à la cérémonie de remise des prix qui se tiendra en juin 1999 à Madrid (une semaine tous frais payés, et un voyage dans un autre pays européen). Elle recevra un prix de 5 000 Ecu pour l'achat de matériel scientifique pour son école, 1 500 Ecu plus un diplôme pour l'enseignant, outre le trophée gagné.

Les classes participant aux concours doivent présenter, avant le 1er avril 1998, un projet innovateur présentant d'une façon plus attractive et efficace l'enseignement de la chimie ou des sciences en général.

- Cefic, Science and Technology Department, Av. E. Van Nieuwenhuyse, 4, box 1, B - 1160 Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 676 72 07. Fax : +32 (2) 676 73 30. Serveur : http://www.cefic.org

ESCOM : spécialisation en formulation par apprentissage

L'ESCOM (École Supérieure de Chimie Organique et Minérale) et le CFA AFI 24 (Association pour la Formation des Industries Chimiques, Parachimiques et Pharmaceutiques) ont apporté une innovation majeure dans la formation des ingénieurs chimistes en offrant la possibilité aux étudiants de suivre leur dernière année en apprentissage.

En effet, le cursus de l'ESCOM qui s'effectue sur 5 ans (2 années de cycle préparatoire et 3 années de cycle ingénieur) s'enrichit, en dernière année, d'une nouvelle option « spécialisation en formulation » par apprentissage. Cette option permet à l'ingénieur apprenti d'effectuer sa 5e année en alternance en passant 50 % de son temps en entreprise et 50 % à l'école et de s'appuyer, en permanence, sur un double tutorat. L'ESCOM est la première école de chimie à mettre en place cette formule d'apprentissage en dernière année de cursus.

Pour l'AFI 24, créée à l'initiative de la Chambre Syndicale des Industries Chimiques d'Ile de France, cette démarche s'inscrit dans l'« objectif compétence » poursuivi en matière de formation initiale par l'apprentissage. Grâce à l'AFI 24, il est possible d'être formé aux métiers de la chimie du niveau V (BEP) au niveau II (ingénieur).

Habilité par la Commission des Titres d'Ingénieur (CTI), le diplôme obtenu s'inscrit dans un cursus déjà largement ouvert sur les entreprises et répond ainsi à la demande des industries de formulation.

- Sylvie Korchia (AFI 24). Tél. : 01.46.53.12.26. Fax : 01.46.53.11.91. E-mail : afi24@aol.com
- C. de Bizemont (ESCOM). Tél. : 01.30.75.60.22. Fax : 01.30.75.60.21. E-mail : c.bizemont@ipsl.tethys-software.fr

Environnement

Les pluies acides au Royaume Uni 1992-1994

Le United Kingdom Review Group on Acid Rain (ou UKRGAR), fondé par le ministère britannique de l'Environnement, des Transports et des Régions (DETR), a publié en 1997 son 4e rapport de synthèse en examinant la nature et l'étendue des dépôts acides au Royaume Uni. Nous donnons ici quelques données extraites des résumés établis par le Service science et technologie de l'Ambassade de France en Grande-Bretagne.

Les **émissions de dioxyde** de soufre (SO_2) et d'oxydes d'azote NO et NO_2 (NO_x) en provenance de l'industrie et du trafic automobile (principales sources) peuvent être quantifiées à l'échelle nationale de manière relativement fiable ; celles d'ammoniac (NH_3) sont en revanche très incertaines du fait de la nature biologique ou agricole des sources et de l'influence des conditions climatiques et pédologiques. Les émissions de SO_2 ont chuté d'environ 50 % depuis 1970 alors que celles de NO_x sont restées constantes sur la même période. Le déclin du SO_2 est dû en partie à une diminution des émissions domestiques et industrielles, et surtout à la chute des émissions par les centrales thermiques vers la fin des années 1980. L'absence de tendance pour le NO_x cache en réalité une augmentation significative des émissions par le trafic, compensée par une diminution des émissions industrielles. Cependant, l'introduction de convertisseurs catalytiques, à partir de 1992, a permis de contenir les émissions de NO_x dans les gaz d'échappement.

Bien que les prévisions soient inévitablement spéculatives, il semblerait que l'application du Deuxième Protocole Soufre conduira à une réduction supplémentaire des émissions de SO_2 pour atteindre, en 2010, le plancher de 15 % par rapport aux émissions record des années 1960. La diminution des émissions de NO_x serait moins marquée, avec une perspective de réduction de 55 % par rapport au pic de 1989-91.

Les concentrations moyennes annuelles de SO_2 en zones rurales sont généralement faibles, avec un maximum de 6 ppb dans les Midlands. Les concentrations de NO_2 sont en général maximales en hiver et dépassent celles de SO_2 presque partout. Les mesures de NH_3 confirment l'importance des émanations agricoles (~ 90 % des émission totales).

Les dépôts secs de SO_2 (par diffusion turbulente) représentent environ 40 % du soufre total déposé à l'échelle du pays. Les dépôts sont maximaux dans le centre de l'Angleterre où les centrales thermiques sont concentrées.

L'interception du NO_2 par la végétation semble limitée aux échanges par les stomates, alors que les SO_2 et NH_3 sont beaucoup plus solubles dans l'eau et plus réactifs, donc plus susceptibles d'adhérer aux surfaces foliaires non stomatales. Ainsi les taux de dépôt sec du NO_2 sont largement plus faibles que pour SO_2, ne totalisant que quelques pourcents des émissions. En revanche, le dépôt sec de l'acide nitrique (HNO_3), un polluant secondaire dérivé du NO_2, représente une part importante des dépôts totaux d'azote oxydé. Le déclin de la pollution soufrée suggère que l'azote pourrait devenir l'agent principal acidifiant. Il est probable que l'azote constituera une priorité de la recherche scientifique et de l'intérêt politique dans le climat de pollution, du fait de son importance dans les problèmes d'acidification mais aussi de ses liens avec l'eutrophication, les photo-oxydants et le réchauffement global.

- Christophe Fléchard, Institute of Terrestrial Ecology, Edimbourg. E-mail : cf@ite.ac.uk

Divers

La chimie française en bref

L'Union des Industries Chimiques a édité un petit fascicule résumant l'industrie chimique française (sous forme de chiffres, tableaux et schémas) qui résume les taux de croissance, le chiffre d'affaires, le commerce extérieur, les investissements et recherche et développement, l'emploi, la sécurité-protection de l'environnement.

- Union des Industries Chimiques, Le Diamant A, 92909 Paris-La-Défense Cedex. Tél. : 01.46.53.11.00. Fax : 01.46.53.11.05.

La chimie et la pharmacie dans l'Ouest

La première monographie de la chimie et de la pharmacie dans l'Ouest vient d'être réalisée. Illustrée par des témoignages d'entreprises, elle présente les principales caractéristiques et différentes activités de ces professions : localisation des entreprises et des emplois, nature des produits fabriqués, informations économiques et sociales, perspectives des professions, etc.

- Groupement des Chambres Syndicales des Industries Chimiques de l'Ouest, 2, allée du Bâtiment, BP 7707, 35077 Rennes Cedex. Tél. : 02.99.87.42.87. Fax : 02.99.36.49.47. E-mail : chimiebretagne@wanadoo.fr

Le prix 1999 « Exxon Chemical Europe Science and Engineering Award »

Exxon Chemical Europe souhaite développer les relations entre la communauté technique et les universités européennes et les institutions de recherche par l'intermédiaire du programme européen ESEP (European Science and Engineering Programme). Dans le cadre de ce programme sera décerné, en 1999, un prix pour aider la recherche fondamentale et appliquée dans le domaine des oxygénés à partir du monoxyde de carbone.

Exxon Chemical remettra le prix par l'intermédiaire du « Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoeck-Vlaanderen ».

Les documents pour concourir doivent parvenir au secrétariat général avant le 15 juin 1999.

- Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoeck-Vlaanderen, Secretariaat Generaal, Egmontstraat 5, B-1000 Brussel, Belgique. Tél. : +32 (2) 512 91 10. Fax : +32 (2) 512 58 90.

Les 15e Journées françaises de spectrométrie de masse

Compte rendu par **Michel Becchi*** ingénieur de recherche CNRS

Les 15e Journées françaises de spectrométrie de masse se sont déroulées du 8 au 10 septembre 1998 à Lyon dans les locaux de l'École Normale Supérieure, au sein du nouveau pôle scientifique de Gerland. La manifestation a accueilli près de 300 congressistes de toutes les régions de France ainsi que quelques chercheurs de Belgique, Suisse, Allemagne et Espagne. Toutes les tendances et les variantes de l'analyse par spectrométrie de masse étaient représentées, des macromolécules biologiques jusqu'à l'élément le plus simple, l'hydrogène, en passant par les polymères synthétiques, les pétroles, les polluants, les produits pharmaceutiques, les gaz, les métaux... sans oublier le support de ces applications analytiques que sont l'instrumentation et la chimie des ions.

L'une des nouveautés, cette année, résidait dans l'organisation même du congrès, puisque certaines sessions ont été menées en parallèle, pour permettre à un plus grand nombre de conférenciers d'intervenir sur des thèmes très variés : 3 conférences plénières, 6 conférences et 40 communications orales ont pu être ainsi présentées. Les participants ont également eu l'occasion d'échanger moult informations à l'occasion des 120 communications par affiches (posters) et de l'exposition de matériel où les principaux constructeurs (12 stands) dans ce domaine étaient représentés.

Au cours de cette manifestation, la Société Française de Spectrométrie de Masse (SFSM) a remis son prix annuel réservé aux jeunes chercheurs ou thésards. Deux lauréats ont été primés cette année : Frédéric Halgand de l'Institut de Biologie Structurale de Grenoble, pour ses travaux sur l'étude structurale et conformationnelle du processus de fixation de ligands sur une enzyme de plante, l'acétoxyhydroxy acide isoméroréductase, par spectrométrie de masse, et Jean-Yves Salpin de l'École polytechnique, pour ses travaux sur l'identification par la méthode thermocinétique des ions $C_7H_9^+$ formés lors de la protonation du 1,3,5-cycloheptadiène.

Ces Journées se sont terminées par l'annonce du prochain congrès qui se tiendra à Nancy par la nouvelle présidente de la SFSM, Yannick Hoppilliard de l'École polytechnique

Organisateur : Éric Lichtfouse. E-mail : lichtfouse@ensaia.u-nancy.fr

Le « mot » de la présidente de la SFSM

« C'est un plaisir pour moi d'ajouter quelques mots au compte rendu de Michel Becchi, responsable des 15e Journées françaises de spectrométrie de masse. En France, nous avons la chance que les centres de spectrométrie de masse soient répartis sur tout le territoire. Ainsi, chaque année au mois de septembre, la Société Francaise de Spectrométrie de Masse (SFSM), en étroite collaboration avec un comité d'organisation local, organise ses Journées nationales sur un site différent. L'organisation, *in situ*, de ces réunions annuelles, est l'occasion d'un rapprochement entre les spectrométristes de masse locaux. Cette année, comme souvent, grâce à des organisateurs efficaces et conviviaux, les communications, de niveau international, ont eu lieu dans une ambiance chaleureuse.

La SFSM a été créée en 1985 pour organiser la 11e Conférence internationale de spectrométrie de masse. Sa création a donné un support et une structure à la communauté de « spectrométristes de masse française ». Elle compte actuellement plus de 350 membres issus d'univers aussi différents que la chimie organique, inorganique, théorique, analytique, la chimie physique, la biochimie, la biologie, la géochimie, l'instrumentation... La cohésion entre tous n'est pas toujours évidente mais toujours stimulante. Les affaires courantes sont traitées par un conseil d'administration renouvelable par tiers tous les ans. Les problèmes délicats sont réglés en assemblée générale. En février 1995, à l'occasion d'une semaine de formation, a été créé, au sein de la SFSM, un « club des jeunes » qui gère ses propres réunions, ses séminaires, son journal et son annuaire.

En plus des journées nationales, la SFSM organise des journées thématiques, des cessions de formation et de perfectionnement. Elle participe à l'organisation de congrès internationaux. Elle distribue des bourses pour permettre à des étudiants en thèse de participer à des congrès à l'étranger ou à des français en « post-doc » à l'étranger de venir présenter une communication aux journées françaises. Elle offre un prix annuel d'un montant de 8 000 F décerné à un jeune ayant soutenu sa thèse depuis moins de trois ans. Pour tout renseignement complémentaire, vous pouvez adresser un courrier électronique à sfsm@dcmr.polytechnique.fr

* Service Central d'Analyse, échangeur de Solaize, BP 22, 69390 Vernaison. Tél. : 04.78.02.22.83. Fax : 04.78.02.71.87.

Les manifestations de cette rubrique peuvent être consultées sur le serveur de la SFC : **http://www.sfc.fr/manifestations**

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

21-22 janvier 1999
SFC Grand-Est
Strasbourg

Sections régionales Alsace-Mulhouse/Alsace-Strasbourg/Champagne-Ardenne/Lorraine
(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- **Maurice Goeldner. Fax : 03.88.67.88.91. E-mail : goeldner@bioorga.u-strasbg.fr**

25-26 février 1999
Groupe Électrochimie : Journée d'étude des piles à combustible
Paris

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 47)

- **André Marquet. Fax : 01.47.65.42.74.**

16-17 mars 1999
Congrès SAGE : Les élastomères dans les polyoléfines et les thermodurs du futur
Lyon

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- **Nicole Hagimont. Tél. : 01.46.53.10.74.**

11-15 avril 1999
4th International Symposium on polymers in dispersed media
Lyon

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- **N. Bernier. Tél. : 04.72.72.83.60. E-mail : PDM@ens-bma.cnrs.fr**

26-28 avril 1999
Chimie physique : Nancy 1899
Nancy

(*L'Act. Chim.*, octobre 1998, p. 100)

- **Archives-Centre d'Études et de Recherche Henri Poincaré, Université de Nancy.**

12-14 mai 1999
9e MIEC - Multimedia et informatique pour l'enseignement de la chimie
Bruxelles (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 99)

- **J.P. Rabine. Tél. : 04.92.07.61.23. E-mail : rabine@hermes.unice.fr**

27-28 mai 1999
1res Rencontres franco-belges de chimie organique
Houffalize (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, octobre 1998, p. 100)

- **Véronique Garin. Tél. : +32 (2) 650.30.39. E-mail : vgarin@ulb.ac.be**

1-4 juin 1999
Journées d'électrochimie
Toulouse

(*L'Act. Chim.*, octobre 1998, p. 100)

- **Secrétariat des JE99. Fax : 05.61.55.61.39. E-mail : savall@ramses.ups-tlse.fr**

20-25 juin 1999
Conférence internationale sur les isotopes stables et les effets isotopiques
Carry-le-Rouet

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

- **R. Boschiero. Tél. : 01.69.08.57.19 E-mail : boschiero@drecam.cea.fr**

27-30 juin 1999
Réunion division Chimie physique : Photoprocesses in molecular assemblies
Dourdan

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 46)

- **M. Pellan. Tél. : 01.69.15.73.77. http://www-drecam.cea.fr/photo-processes**

5-9 juillet 1999
IVe Conférence Paul Sabatier pour la catalyse : Oxygen and catalytic activation
Strasbourg

Division Catalyse
(*L'Act. Chim,*. mai 1998, p. 49)

- **G. Maire. Tél. : 03.88.41.60.43.**

18-22 juillet 1999
OMCOS 10 : 10th IUPAC Symposium on organo-metallic chemistry directed towards organic synthesis
Versailles

(*L'Act. Chim.*, octobre 1998, p. 100)

- **Chantal Iannarelli, C2S. Tél. : 01.47.71.90.04. E-mail : c2s@club-internet.fr**

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.**

5-9 septembre 1999
Euro-Fillers'99 : Charges et polymères
Villeurbanne

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- **J.F. Gérard. Tél. : 04.72.43.83.83.**

5-10 septembre 1999
4th European Congress on catalysis Europacat-IV
Rimini (Italie)

(*L'Act. Chim.*, octobre 1998, p. 100)

- **Lucio Forni. Fax : +39 (02) 70638129. E-mail : forn@rs6.csrsrc.mi.cnr.it**

Calendrier des manifestations à venir

6 janvier 1999
Séminaire du Service des molécules marquées
Saclay

La conférence de Y. Langlois : *Résultats récents dans l'utilisation de N-oxydes d'oxazolines et des imidazolines en synthèse asymétrique*, se tiendra à 11 h à la bibliothèque du bât. 547.

- **Renseignements : Pour assister à ce séminaire, contacter le SMM. Tél. : 01.69.08.52.55.**

28 janvier 1999
Panorama 99 - le rendez-vous annuel de la profession pétrolière
Paris

- **Renseignements : Sophie Dekeyser, Institut Français du Pétrole, 1-4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex. Fax : 01.47.52.70.36. E-mail : sophie.dekeyser@ifp.fr Serveur : http://www.ifp.fr**

4-5 mars 1999
3rd Lausanne Conference on bioorganic chemistry
Lausanne (Suisse)

- **Renseignements : G. Tuchscherer, Institute of Organic Chemistry, University of Lausanne, BCH-Dorigny, CH-1015 Lausanne, Suisse. Tél. : +41 (21) 692 40 63. Fax : +41 (21) 692 39 55. E-mail : gabriele.tuchscherer@ico.unil.ch**

22-25 mars 1999
Réunion annuelle du Groupe Français d'Étude des Composés d'Intercalation (GFECI)
Noirmoutier

- **Renseignements : P. Palvadeau, R. Baschera, IMN Chimie des solides. Tél. : 02.40.37.39.95. E-mail : GFECI99@cnrs-imn.fr Serveur : http://www.cnrs-imn.fr/GFECI99.html**

23-26 mars 1999
La convention de la sécurité 99
Paris

- Renseignements : Les Rencontres d'Affaires, 18, bd de Reuilly, 75012 Paris. Tél. : 01.40.01.02.02. Fax : 01.40.01.91.15.

12-15 avril 1999
RO(M)P'99 : The recent advances in ring opening (metathesis) polymerization
Mons (Belgique)

- Renseignements : Philippe Dubois, Université de Mons-Hainaut, Service des Matériaux polymères et composites, place du Parc, 20, B-7000 Mons, Belgique. Tél. : +32 (65) 37 34 80. Fax : +32 (65) 37 34 84. E-mail : philippe.dubois@umh.ac.be

2-7 mai 1999
GERM XVI
Aussois

- Renseignements : Annie Gilbert, GERM XVI, IPBS-CNRS, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex. Tél. : 05.61.17.55.90. Fax : 05.61.17.59.94. E-mail : gilbert@ipbs.fr Serveur : http://www.infobiosud.univ-montp1.fr/RMN/inscription.html

5-8 mai 1999
10th Global Warming international Conference & Expo
Fujiyoshida Yamanashi (Japon)

- Renseignements : Expo Coordinator, Supcon Int'l, PO Box 5275, Woodridge IL 60517-0275, États-Unis. Fax : +1 (630) 910 1561. Serveur : http://www.globalwarming.net

9-12 mai 1999
4e Colloque francophone sur la chimie organique du fluor
Châtenay-Malabry

- Renseignements : J.P. Bégué, Colloque Fluor, BioCIS, Tour D3, 5e étage, Faculté de Pharmacie, rue J.B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry Cedex.

10-12 mai 1999
Première école de printemps francophone sur la modélisation et la commande des procédés
Casablanca (Maroc)

Il est demandé aux conférenciers universitaires ou industriels de faire le point sur le sujet en prenant en compte les problèmes de modélisation et de commande et de montrer les applications industrielles existantes ou potentielles.

- Renseignements : Joseph Lieto, Lagep, UCB Lyon 1 et CPE-Lyon, UPRES-A CNRS Q5007, bât 308 G, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.18.47. Fax : 04.72.43.16.82. E-mail : jli@lagep.univ-lyon1.fr

16-21 mai 1999
Concoord-Gecom 99
Landerneau

- Renseignements : Yves Le Mest, Université de Bretagne Occidentale, BP 809, 6, avenue Le Gorgeu, 29285 Brest Cedex. Tél. : 02.98.01.61.44/67.13. Fax : 02.98.01.65.94. E-mail : yves.lemest@univ-brest.fr

18-21 mai 1999
Joint Meeting of the British, German and French Sections of the Combustion Institute
Nancy

- Renseignements : C. Poulain, CPIC-Groupe Ensic, BP 451, 54001 Nancy Cedex. Tél. : 03.83.30.11.61. Fax : 03.83.17.52.15. E-mail : cpic@ensic.u-nancy.fr

23-26 mai 1999
Prep'99
San Francisco (CA, États-Unis)

- Renseignements : Janet Cunningham, Barr Enterprises, PO Box 279, Walkersville, MD 21793, États-Unis. Tél. : +1 (301) 898 3772. Fax : +1 (301) 898 5596. Serveur : http://www.STLCDG.org/prep

23-28 mai 1999
Europolymer Conference 1999 (Eupoc'99) - Regular macromolecular structures based on controlled polymerization processes
Gargnano (BS, Italie)

- Renseignements : Mauro Aglietto, Eupoc'99, Dipartimento di Chimica e Chimica industriale, Universita di Pisa, Via Risorgimento 35, I-56126 Pise, Italie. Tél. : +39 (50) 918269. Fax : +39 (50) 918320/918260. E-mail : elit@dcci.unipi.it

9-11 juin 1999
5e Symposium européen : L'authenticité des produits alimentaires
La Baule

- Renseignements : Chantal Menard, Eurofins Scientific, rue P.A. Bobierre, BP 42301, 44323 Nantes Cedex 3. Tél. : 02.51.83.21.04. Fax : 02.51.83.21.10. E-mail : ChantalMenard@eurofins.com

14-18 juin 1999
Eurodeur/Airodeur 99
Paris

- Renseignements : Harbour, BP 15, 35801 Dinard Cedex. Tél. : 02.99.16.35.33. Fax : 02.99.16.35.34. E-mail : harbour@csi.com Serveur : http://www.eurodeur.com

11-16 juillet 1999
International solvent extraction Conference ISEC'99
Barcelone (Espagne)

- Renseignements : Maria Muñoz, Universitat Autonoma de Barcelona, Departament de Química, Química analítica, 08193 Bellaterra, Barcelona, Espagne. Tél. : +34 (3) 5812123. Fax : +34 (3) 5811985. E-mail : isec99@cc.uab.es Serveur : http://blues.uab.es/~iqara/isec'99.htm

25-28 juillet 1999
ISCD'99 : 11th International Symposium on chiral discrimination
Chicago (IL, États-Unis)

- Renseignements : Janet Cunningham, Barr Enterprises, PO Box 279, Walkersville, MD 21793, États-Unis. Tél. : +1 (301) 898 3772. Fax : +1 (301) 898 5596. Serveur : http://www.CHIRAL.com

14-19 août 1999
37th IUPAC Congress and 27th GDCh General Meeting
Berlin (Allemagne)

- Renseignements : GDCh, PO Box 90 04 40, D-60444 Frankfurt am Main, Allemagne. Tél. : +49 (69) 79 17 325. Fax : +49 (69) 79 17 322.. E-mail : pr@gdch.de Serveur : http://www.gdch.de

5-10 septembre 1999
ISBB'99 : 13th International Symposium on boron, borides and related compounds
Dinard

Principaux thèmes traités des composés riches en bore : matériaux à l'état solide, clusters, polymères, synthèse et caractérisation, chimie du cristal, propriétés physiques, structure et liaison.

- Renseignements : J. Bauer, J.-F. Halet, Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire (LCSIM), UMR CNRS 6511, université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 02.99.28.67.78. Fax : 02.99.38.34.87. E-mail : isbb99@univ-rennes1.fr Serveur : http://www.univ-rennes1.fr/lcsim/isbb99

22-24 septembre 1999
5th International Conference on coupling agents & surface modification technology
Atlanta (GA, États-Unis)

- Renseignements : Deborah Crommett, Intertech Conferences, 411 US Route One, Portland, Maine 04105, États-Unis. Tél. : +1 (207) 781 9800. Fax : +1 (207) 781 2150. E-mail : info@intertechusa.com Serveur : http://www.intertechusa.com

31 octobre-3 novembre 1999
ISPPP'99 : 19th International Symposium on the separation of proteins, peptides and polynucleotides
Delray Beach (FL, États-Unis)

- Renseignements : Janet Cunningham, Barr Enterprises, PO Box 279, Walkersville, MD 21793, États-Unis. Tél. : +1 (301) 898 3772. Fax : +1 (301) 898 5596. Serveur : http://www.ZORBAX.com/isppp

18-19 novembre 1999
Nourrir les hommes hier et demain. Apport de la chimie
Paris

Le colloque se tiendra à l'École Nationale de Chimie Physique Biologie.

- Renseignements : Claude Viel. Tél. : 02.47.36.71.73. Fax : 02.47.36.72.39.

PRIX 1998

Prix des divisions

Catalyse : Blaise Didillon

Blaise Didillon, ingénieur ESCIL, entre à l'Institut Français du Pétrole en 1991 après avoir effectué une thèse de doctorat en chimie organo-métallique de surface (Laboratoire J.-M. Basset) à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Lyon. Il est immédiatement en charge de la recherche de base sur les métaux puis très vite du développement des procédés et des catalyseurs de déshydrogénation des paraffines.

Dès 1994, il s'intéresse au développement des catalyseurs et des procédés d'hydrogénation sélective et de décontamination dont il devient le chef de projet en 1996.

Tous ces travaux se sont traduits par 29 publications, 45 brevets et de nombreuses publications dans des congrès.

Ses travaux de thèse sont consacrés à la préparation de catalyseurs bimétalliques Rh-Sn par hydrogénolyse d'un complexe organo-métallique sur une surface métallique.

Blaise Didillon a également participé au développement d'une nouvelle technologie de distillation réactive pour la purification des coupes oléfiniques issues de l'unité de vapocraquage.

Chimie analytique : Emmanuelle Leize-Wagner et Yves-Claude Guillaume

Emmanuelle Leize-Wagner, chargée de recherche CNRS (UMR 7509) à l'université Louis Pasteur, a reçu le prix de thèse 1995 de la Société Française de Spectrométrie de Masse.

E. Leize-Wagner a évalué et développé les possibilités de la spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESMS) pour étudier des édifices supramoléculaires. Elle s'est particulièrement attachée à améliorer les appareils commerciaux et à développer de nouvelles conditions expérimentales permettant le maintien de ces édifices intacts lors de leur analyse par ESMS.

L'expérience a ensuite été utilisée pour étudier, par ESMS, les complexes non covalents biologiques, dont la taille est évidemment supérieure, et pour déterminer les stœchiométries et les mécanismes de formation (coopérativité) de complexes protéiques, ainsi que les constantes d'affinité d'inhibiteur pour une enzyme.

Plus récemment (1995), elle a également évalué les possibilités de la spectrométrie de masse avec ionisation/désorption laser assistée par matrice (MALDI-MS) pour l'étude des interactions non covalentes mises en jeu dans l'interface protéines/métal.

Yves-Claude Guillaume, ingénieur ENSCL, a obtenu un diplôme d'étude approfondie génie des procédés de l'INPL-ENSIC. Il est également docteur en pharmacie (université de Franche-Comté) et a soutenu une thèse de doctorat (chimie physique) sur l'optimisation de la séparation et sur l'étude thermodynamique du mécanisme de rétention de molécules en chromatographie liquide et gazeuse.

Actuellement, il est attaché-vacataire au sein du Laboratoire de bactériologie, hygiène, parasitologie du centre hospitalier universitaire de Besançon et maître de conférences au Laboratoire de chimie analytique de la faculté de médecine et de pharmacie de Besançon.

Chimie de coordination : Lahcène Ouahab

Lahcène Ouahab est chargé de recherche à l'UMR 6511 du CNRS (dir. R. Guérin) à l'université de Rennes.

Après un doctorat d'État, nommé maître de conférences à l'université de Constantine, il y développe, jusqu'en 1988, un petit laboratoire de recherches. Entré au CNRS, en 1989, il a contribué au sein de l'UMR 6511 (à Rennes) au développement du groupe de recherche Matériaux moléculaires, groupe dont il assure actuellement l'entière responsabilité scientifique.

L. Ouahab est chargé du cours matériaux moléculaires dans le cadre du DEA chimie du solide et inorganique moléculaire.

Chimie organique :

• Prix pour un universitaire : Patrick Metzner

Patrick Metzner est directeur de recherche au CNRS dans le Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique, UMR CNRS 6507, de l'université de Caen.

Après une thèse sur la « Synthèse des premières thiocétones éthyléniques et sur leur réactivité » sous la direction du Pr J. Vialle, il a effectué un stage postdoctoral aux États-Unis chez Barry Trost qui portait sur l'étude de la complexation des alcènes avec des sels de Pd, et la synthèse de complexes π-allyliques.

Promu chargé de recherches en 1981, il a alors constitué son propre groupe de recherches, à Caen, avec pour principaux thèmes les ènethiolates et les additions 1,4 ainsi que les thioréarrangements de Claisen au sein du Laboratoire de chimie des composés thio-organiques dirigé successivement par Thuillier, Rippol puis S. Masson.

Il anime actuellement au sein de l'UMR 6507 le thème Composés thiocarbonylés et dérivés ; réactivité et synthèse asymétrique.

Les recherches de Patrick Metzner concernent donc l'étude des propriétés spécifiques des composés thiocarbonylés en vue de développer des outils de synthèse nouveaux et performants. L'accent est mis particulièrement sur la formation régiosélective de liaisons C-C en agissant sur le contrôle stéréochimique.

• Prix pour un industriel : Maurice Petitou

Maurice Petitou, est actuellement directeur de la chimie au sein du département de recherche hématologique de Sanofi, à Toulouse.

Après une thèse de doctorat en chimie soutenue à l'université d'Orléans, il séjournera deux ans à l'Institut Gustave Roussy, à Villejuif. Il entre ensuite dans l'industrie pharmaceutique (Laboratoires Choay) et, très vite, devient le directeur du département de chimie des hydrates de carbone. Il prépare parallèlement une thèse sous la direction de P. Sinaÿ : « Apports de la synthèse osidique à la connaissance de l'interaction de l'héparine et de l'antithrombine III ».

Suite aux restructurations de l'industrie pharmaceutique, M. Petitou a continué à exercer son activité chez Sanofi-Recherche, d'abord à Gentilly puis, à Toulouse. Parallèlement à son activité industrielle, depuis 1997, M. Petitou est directeur de recherche associé au CNRS.

Maurice Petitou a déjà fait l'objet de nombreuses distinctions, comme le Prix du Groupe Français des Glucides, le prix Galien pour la Recherche Pharmaceutique.

Après avoir précisé quelle était la fraction minimale de l'héparine nécessaire pour une liaison avec l'antithrombine III (ATIII), il a réalisé la synthèse totale du fragment pentasaccharide de l'héparine. L'équipe de M. Petitou recherche depuis environ une dizaine d'années, des analogues pour la prévention des thromboses veineuses.

Chimie physique

En 1998, le prix de la division n'a pas été attribué.

Le prix Jeune chercheur 1998 de la division Chimie physique a été attribué par le conseil de la division à **Sylvain Dubois** pour son travail de thèse sur la synthèse et les propriétés physiques de composites désordonnés comportant une phase supraconductrice à haute température critique et pour ses travaux postdoctoraux sur la synthèse et l'étude des propriétés physiques de multicouches magnétiques nanofilamentaires élaborées par voie électrochimique.

Sylvain Dubois faisait un stage post-doctoral à l'université de Louvain-la-Neuve durant l'année scolaire 1997-1998 et a obtenu un poste de maître de conférences au Laboratoire de métallurgie physique à l'université de Poitiers depuis l'été 1998.

Chimie du solide : Pierre Rabu

Pierre Rabu, chargé de recherche au CNRS depuis octobre 1990, travaille à Strasbourg au sein du groupe des matériaux inorganiques (GMI) de l'IPCMS.

Après sa thèse de doctorat, P. Rabu intègre le CNRS, au sein de l'équipe animée par Marc Drillon (IPCMS). L'activité de recherche qu'il y développe porte sur les structures de basse dimensionnalité (de la molécule au réseau 2D), la synthèse de composés magnétiques modèles (inorganiques, moléculaires, hybrides) et la modélisation de leurs propriétés.

Depuis trois ans, les travaux de P. Rabu sont

principalement axés sur les systèmes lamellaires hybrides organiques/inorganiques obtenus par échange anionique. Ces composés, caractérisés par l'existence de liaisons covalentes entre les deux sous-réseaux, présentent des propriétés remarquables.

Dans le même temps, P. Rabu a contribué au développement de nombreuses collaborations sur les matériaux magnétiques moléculaires avec des équipes étrangères.

Matériaux polymères et élastomères : Alain Bouilloux

Alain Bouilloux est ingénieur de recherche à Elf Atochem Cerdato (Serquigny). Après une thèse d'État à Strasbourg I et un stage postdoctoral à l'université de Minneapolis (C.W. Macosko), A. Bouilloux a mené ces 12 dernières années, au sein d'une équipe de recherche pour le compte d'Elf Atochem, ses travaux en faisant souvent appel à la technique de l'extrusion réactive (réactive processing) qui est maintenant reconnue comme une méthode de choix d'obtention de nouveaux matériaux polymères. Les principaux thèmes de recherche qu'il a développés portent sur la chimie des polymères en phase condensée (état fondu), le greffage radicalaire en solution et à l'état fondu, les réactions chimiques entre polymères, les alliages de polymères immiscibles et l'extrudeuse en tant que réacteur (modélisation).

Commission interdivisions Enseignement : Monique Schwob

La commission interdivisions Enseignement a attribué son prix 1998 à Monique Schwob, enseignante en lycée, pour sa réussite à concilier avec dynamisme, enthousiasme et compétence, ses réalisations en une triple appartenance :

• enseignement dans la filière technique en sections de techniciens F7/F7', puis en BTS économie sociale et familiale,

• recherche à l'Institut National de la Recherche Pédagogique, menant à la conception et à la production d'outils d'apprentissage pour l'enseignement de la chimie, à l'organisation en coordination des journées « Informatique et pédagogie des sciences physiques », tous les deux ans, et à la rédaction de leurs Actes,

• bénévolat au sein de l'Union des Physiciens, avec entre autres tâches le poste de rédacteur en chef et directeur de la publication.

Elle a su ouvrir la discipline à la dimension supplémentaire de la communication et de l'apport des technologies nouvelles, en particulier en animant le groupe de travail élaborant la base de données BUP-DOC et en assurant la responsabilité de la mise en place du serveur de l'UdP.

Elle a su développer sa participation aussi bien à l'échelon régional (académie de Nancy-Metz) que national et enfin international, en contribuant aux projets européens de l'Union des Physiciens.

DIVISIONS

Catalyse

5-9 juillet 1999

4e Conférence européenne Paul Sabatier sur la catalyse

Strasbourg

Thème de cette manifestation organisée par la division : Oxygène et activation catalytique :
- aspects théoriques (activation, rôle des oxygènes, monocristaux, modélisation),
- activation par l'oxygène et autres sources (CO_2, H_2O, N_2O),
- oxydation des alcanes,
- oxygènes singulet et H_2O_2,
- prospectives.

Date limite d'inscription : 31 janvier 1999.

- **Renseignements : G. Maire, M. Wechsler (LERCSI, Strasbourg). Tél. : 03.88.41.60.54. Fax : 03.88.41.61.47. E-mail : wechsler@chimie.u-strasbg.fr Serveur : http://www.sfc.fr/manifestations**

Chimie analytique

Prix de la division Chimie analytique 1999 : *Appel à candidatures*

Afin d'encourager la diffusion des sciences analytiques et de promouvoir les méthodes nouvelles et originales, la division Chimie analytique de la Société Française de Chimie offre un prix d'un montant de 10 000 F. Les dossiers de candidature comprenant un CV, un court mémoire de travaux (inférieur à 10 pages) et 2 tirés à part, doivent être adressés avant le 1er avril 1999 à Éric Lichtfouse.

- **Renseignements : Éric Lichtfouse, INRA/ENSAIA-INPL, BP 172, 54505 Vandœuvre-lès-Nancy. Tél. : 03.83.59.58.99. Fax : 03.83.59.57.91. E-mail : lichtfouse@ensaia.u-nancy.fr**

Chimie de coordination

Les élections pour le poste de vice-président de la division Chimie de coordination doivent être organisées à la fin de la présente année civile voire au cours du mois de janvier 1999.

Le président de la division, durant la période 1999-2002, sera Olivier Kahn qui a été vice-président sur la période 1995-1998.

- **Transmettez votre candidature (lettre d'intention et CV abrégé) à Roger Guilard, Laboratoire d'ingénierie moléculaire pour la séparation et les applications des gaz (LIMSAG, UMR 5633), Faculté des sciences, 6, bd Gabriel, 21100 Dijon. Fax : 03.80.39.61.17. E-mail : rguilard@satie.u-bourgogne.fr**

Chimie physique

27-30 juin 1999

Photoprocesses in molecular assemblies

Dourdan

La conférence est organisée par la division Chimie physique de la SFC, la Deutsche Bunsen Gesellschaft (GDCh), la Divisione di Chimica Fisica (SCI) et la Faraday Division (RSC).

Le but de cette conférence est de parvenir à une meilleure compréhension, au niveau moléculaire, des processus fondamentaux qui ont lieu lorsque la lumière est absorbée par des ensembles moléculaires organisés, artificiels ou biologiques. Les systèmes concernés contiennent plusieurs chromophores liés de façon covalente ou par des forces intermoléculaires. On insistera sur la caractérisation des états excités, les effets cohérents, le transfert d'énergie et de charges, les effets non linéaires et la photoréactivité ainsi que sur les applications des assemblages moléculaires. Un objectif important de cette manifestation est de permettre un dialogue fructueux entre expérimentateurs et théoriciens, entre spécialistes de la phase gaz et ceux des phases condensées et, enfin, entre chimistes, physiciens et biologistes.

- **Renseignements : Dimitra Markovitsi, CEA, Service de chimie moléculaire, Laboratoire de photophysique et photochimie, 91191 Gif-sur-Yvette. Tél. : 01.69.08.46.44. Fax : 01.69.08.34.66. Serveur : http://www-drecam.cea.fr/photo/**

Matériaux polymères et élastomères

3-5 mai 1999

STEPI 5 : 5th European technical Symposium on polyimides & high performance functional polymers - Chemistry, physics & properties

Montpellier

- **Renseignements : Marc J.M. Abadie, LEMP/MAO - CC 021, Unviersité Montpellier 2, place Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05. Tél. : 04.67.54.78.25/04.67.14.33.66. Fax : 04.67.14.47.47. E-mail : abadie@univ-montp2.fr**

6-8 juillet 1999

Stage pédagogique GFP - Chimie de l'élaboration du matériau polymère

Haubourdin

- **Renseignements : M. Delporte, Laboratoire de Chimie macromoléculaire, bât. C6, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.43.47.51/49.64. Fax : 03.20.43.43.45. E-mail : gfp-secnord@univ-lille1.fr**

SECTIONS

Alsace-Mulhouse/ Alsace-Strasbourg/ Champagne-Ardenne/ Lorraine

21-22 janvier 1999

SFC-Grand Est : Réunion scientifique

Strasbourg

Cette réunion qui se tiendra à la faculté de chimie de Strasbourg est destinée à rassembler les chimistes de l'Est de la France et à leur permettre de présenter leurs travaux dans les différentes disciplines chimiques.

Les conférenciers suivants ont accepté de présenter leurs travaux : Martin Karplus (Strasbourg-Harvard), Philip Kocienski (Glasgow), Jean-Marie Beau (Orsay), Pierre Braunstein (Strasbourg), Philippe Dumas (Mulhouse), Claire Herold (Nancy), Dieter Hoppe (Münster), Charles Mioskowski (Strasbourg), Jacques Muzart (Reims), Christian Tondre (Nancy) et Wolf-Dietrich Woggon (Bâle).

Participation à la réunion : les droits d'inscription ont été fixés à :

- 250 F pour les membres de la SFC,
- 150 F pour les jeunes membres de la SFC (étudiants et doctorants),
- 500 F pour les autres participants.

- **Renseignements : Maurice Goeldner, Laboratoire de chimie bioorganique, Faculté de pharmacie, ULP Strasbourg, UMR 7514 du CNRS, BP 24, 67401 Illkirch Cedex. Fax : 03.88.67.88.91. E-mail : goeldner@bioorga.u-strasbg.fr**
- **Renseignements pratiques et inscription sur le site de la SFC : http://www.sfc.fr**

CLUBS DES JEUNES

Dijon

8 janvier 1999

Conférence du club

Dijon

La conférence Histoire de la découvete du fluor sera présentée par Myriam Scheideker-Chevallier (université de Nice) à la faculté des sciences Gabriel.

Pour les autres activités, se reporter aux sites Internet :

www.sfc.fr ou www.u-bourgogne.fr/SFC

- **Renseignements : O. Marcq, LIMSAG, Faculté des Sciences Gabriel, 21000 Dijon. Tél. : 03.80.39.61.26. E-mail : sfcjdij@u-bourgogne.fr**

PARRAINAGES

10-15 janvier 1999

Winter 99 - European winter Conference on plasma spectrochemistry

Pau

La manifestation, patronnée par la division Chimie analytique de la SFC, a pour principaux thèmes : préparation et introduction des échantillons, spéciation, ablation laser, analyse biomédicale et des aliments, sources plasma alternatives, environnement et géosciences, mesures isotopiques, l'instrumentation dans le futur, haute résolution ICP-SM, standards, mesures et programme d'essais.

Une exposition et des cours sont également au programme.

Inscription : prix réduit pour les membres de la SFC.

- **Renseignements : Philippe Mériaux, Congress Rive Droite, 28, rue Baudrimont, 33100 Bordeaux. Tél. : 05.56.32.82.29. Fax : 05.56.32.79.53. E-mail : winter99@univ-pau.fr Serveur : http://lcbie.univ-pau.fr/WINTER99/**

14-15 mai 1999

1st French-Italian Symposium on asymmetric synthesis

Maratea (Italie)

Sous le patronage des sociétés chimiques italienne et française (SCI et SFC) et avec la contribution du CNR (Italie) et du CNRS (France), le symposium traitera des thèmes suivants :

- Reconnaissance moléculaire asymétrique
- Auxiliaires chirals et catalyse
- Synthèse asymétrique
- Synthèse de produits naturels
- Biocatalyse
- Modélisation théorique et simulation.

Avec les conférences plénières de MM. J.-M. Lehn (Prix Nobel, Strasbourg), G. Cainelli (Bologne), G. Guanti (Genève) et H. Kagan (Orsay).

- **Renseignements : C. Bonini, Dipartimento di Chimica, Facoltà di Scienze MM.FF.NN., Università degli Studi della Basilicata, Via Nazario Sauro, 85, 85100 Potenza, Italie. Tél. : +39 (971) 474219. Fax : +39 (971) 470718. E-mail : bcll3sci@unibas.it**

6-9 septembre 1999

16e Journées françaises de spectrométrie de masse

Nancy

Le congrès abordera les principaux aspects fondamentaux et instrumentaux de la spectrométrie de masse et ses applications analytiques en recherche et en technologie industrielle. Toutes les communications (orales ou par affiches) ayant trait aux différents domaines de la spectrométrie de masse seront les bienvenues.

Pré-inscription avant le 1er février 1999.

Renseignements : Pascale Henner, 16e Journées françaises de spectrométrie de masse, Laboratoire sols et environnement, INRA-ENSAIA/INPL, 2, avenue de la Forêt de Haye, BP 172, 54505 Vandœuvre lès Nancy Cedex.

E-mail : henner@ensaia.u-nancy.fr

Serveur : http://www.inra.fr/COLLOQUES/PROG/nancy.html

27-31 octobre 1999

5th FGIPS Meeting in inorganic chemistry

Toulouse

- **Renseignements : Gilbert A. Balavoine, Laboratoire de chimie de coordination CNRS, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4. Tél. : 05.61.33.31.65. Fax : 05.61.33.31.31. E-mail : fgips5@lcc-toulouse.fr Serveur : http://www.lcc-toulouse.fr/fgips5.html**

Réduction aux membres de la SFC dans les hôtels : Balladin, Climat de France et Tradition de France

A dater du **1er octobre 1998**, les conditions de réduction accordées aux membres de la SFC dans les hôtels *Balladin*, *Climat de France* et *Tradition de France*, sont les suivantes :

- 10 % dans le cadre du séjour sans repas.
- 15 % dans le cadre du séjour avec repas (minimum 2 plats) et petit-déjeuner.
- Petit-déjeuner en sus aux prix affichés.
- Ces conditions ne peuvent être cumulées avec d'autres avantages tarifaires, tarifs W.E., promotions, ou autres remises.

Réservations :

Les réservations doivent impérativement être effectuées auprès de la Réservation Centrale Hôtels & Compagnie au numéro 01.64.46.19.57.

Les brochures et le code confidentiel sont à votre disposition sur simple demande à la SFC. Tél. : 01.40.46.71.60.

Auteurs

Allègre C., Discours aux Assises de l'innovation, Paris, 12 mai 1998 : Les 10 commandements de l'innovation ou comment « passer d'un colbertisme à un keynesianisme éclairé » (6, p. 10).
Amatore C., Électrochimie moléculaire et réactivité organique et organométallique (8-9, p. 43)/voir Comtat M. (10, p. 74).
Bailleux C., Introduction : électrochimie 1998 (8-9, p. 3).
Barlet R., Les composés méso en stéréoisomérie, un vrai problème d'enseignement (6, p. 34).
Baron J., La prise du ciment (3, p. 26).
Baroux P., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Barrault J., voir Pouilloux Y. (11-12, p. 22).
Basséguy R., voir Comtat M. (10, p. 74).
Bassetti D., Logiciels d'aide à la sélection des matériaux et des procédés. Du laboratoire à l'entreprise (3, p. 34).
Bataille X., Le retour de l'hypothèse radiative de Jean Perrin (11-12, p. 47).
Becchi M., Les 15e Journées françaises de spectrométrie de masse (11-12, p. 55).
Bedioui F., voir Moutet J.-C. (8-9, p. 63).
Belgsir E.M., voir Savall A. (10, p. 3).
Belhadj Tahar N., voir Thomalla M. (10, p. 57).
Bergel A., voir Comtat M. (10, p. 74).
Bernier J.-C., Une expérience à poursuivre ? (3, p. 3).
Bianco P., voir Comtat M. (10, p. 74).
Biran C., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Boch P., Ciment et béton : des matériaux à hautes performances (3, p. 23).
Boulon G., L'état solide, source de lumière laser (3, p. 18).
Bourdillon C., voir Moutet J.-C. (8-9, p. 63).
Bram G., voir Bataille X. (11-12, p. 47).
Bravard J.-Cl., Les marchés de la chimie et les attentes vis-à-vis des jeunes chimistes (5, p. 19).
Brechet Y., La sélection des matériaux et des procédés. Méthodes rationnelles d'aide au choix (3, p. 30).
Charpentier J.-Cl., Vous avez dit : génie des procédés en 1998 ? (6, p. 14).
Che M., voir Lepetit Ch. (2, p. 4).
Chemillier P., Kyoto : un affrontement entre économie et écologie (4, p. 27).
Cheymol N., La « microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale (2, p. 10)/Expérience en version « microchimie ». Addition d'un organocuprate sur une énone (2, p. 18)/Un exemple de synthèse multiétape en version semi-micro aux Olympiades internationales de chimie (4, p. 31).
Cognet P., voir Savall A. (10, p. 3)/voir Thomalla M. (10, p. 57).
Combellas C., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Comninellis Ch., voir Thomalla M. (10, p. 57).
Comtat M., Quelques aspects de la bioélectrochimie (10, p. 74).
Cot L., Membranes inorganiques : exercice académique ou réalité industrielle (7, p. 3).
Coutrot P., voir Verpeaux J.-N. (1, p. 19).
Deffieux A., SFC 97 : compte rendu de la division Matériaux polymères et élastomères, Bordeaux, 7-12 septembre 1997 : En interaction avec les divisions Catalyse, Chimie de coordination, Chimie organique (1, p. 21).
Degrand C., voir Moutet J.-C. (8-9, p. 63).
Delaire J., voir Gaudemer A. (7, p. 11).
Délécouls K., voir Comtat M. (10, p. 74).
Delmas H., voir Thomalla M. (10, p. 57).
Descotes G., Jean-Claude Martin nous a quittés (3, p. 56).
Desmarescaux P., Sciences de la vie et spécialités chimiques. Stratégies de redéploiement (3, p. 36).
Devynck J., voir Moutet J.-C. (8-9, p. 63).
Domercq B., voir Fourmigué M. (11-12, p. 9).
Dunach E., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Dunoguès J.,voir Verpeaux J.-N. (1, p. 19).
Duquenoy G., Protéger l'innovation lors d'un transfert de technologie (7, p. 24).
Durliat H., voir Comtat M. (10, p. 74).
Eastes R.-E., voir Cheymol N. (2, p. 10)/(2, p. 18)/voir Cheymol N. (4, p. 31).
Fabre B., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Fauque D., voir Gaudemer A. (7, p. 11).
Fauvarque J.-F., voir Marzouk H. (10, p. 37).
Feasson Ch., voir Thomalla M. (10, p. 57).
Fell U., Le rôle des sociétés savantes dans le développement de la chimie en France (4, p. 4).
Fischli A.E., Le jeune chimiste et l'industrie en mutation : introduction (5, p. 4).
Fontanille M., SFC 97 : compte rendu de la division Matériaux polymères et élastomères, Bordeaux, 7-12 septembre 1997 : En interaction avec la division Chimie organique (1, p. 21).
Fourmigué M., Un ligand « non innocent » en chimie de coordination : la famille des dithiolènes (11-12, p. 9).
Fournier J., Choix de solvants pour l'extraction, la purification et l'analyse de résidus de pesticides, Angers, 6-9 octobre 1997 (2, p. 38)/Le 28e Congrès du Groupe Français des Pesticides (7, p. 40)/Les industries chimiques du Nord de la France (11-12, p. 29)/ voir Fournier P. (11-12, p. 37).
Fournier P., Chimie et chimistes dans l'Expédition d'Égypte (1798-1801) (11-12, p. 37).
Fuchs A., voir Bataille X. (11-12, p. 47).
Gandini D., voir Thomalla M. (10, p. 57).
Gaudemer A., Quels savoirs enseigner dans les lycées. Colloque sur l'enseignement de la chimie, Bordeaux (7, p. 11).
Gavach C., voir Savall A. (10, p. 3).
Genet M., La découverte des rayons uraniques : un petit pas pour Henri Becquerel, mais un grand pas pour la science (1, p. 34).
Gorgues A., Comment améliorer l'insertion socioprofessionnelle des docteurs ? Une expérience vécue, les Doctoriales 97, Angers, 14-19 sept. 1997 (11-12, p. 32).
Grenier-Loustalot M.-F., Le dopage des sportifs. Techniques de dosages et préparation d'échantillons : état de l'art actuel, développements futurs (11-12, p. 3).
Guery J., voir Picot A. (1, p. 7).
Guibert de A., Stockage électrochimique de l'énergie. Nouveaux besoins, nouveaux systèmes (3, p. 15).
Guillaume H., Innovation et recherche technologique : les conclusions de la mission confiée à Henri Guillaume. Rapport de mission sur la technologie et l'innovation (6, p. 5).
Guisnet M., Procédés sélectifs et propres de production d'alkylaromatiques sur zéolithes (4, p. 9).
Hoff M., voir Cheymol N. (2, p. 10)/(2, p. 18).
Innocent C., voir Savall A. (10, p. 3).
Jouffret F., voir Madec P.-J. (1, p. 23).
Jud J.M., voir Marzouk H. (10, p. 37).
Julia M., Bilans et perspectives (1, p. 2)/voir Bernier J.-C. (3, p. 3)/Henri Normant (1907-1997) (3, p. 54)/Passage de témoin à la rédaction (7, p. 2).
Jutand A., voir Amatore C. (8-9, p. 43).
Kagan H., Vladimir Prelog (1906-1998) (7, p. 32).
Labbé P., voir Moutet J.-C. (8-9, p. 63).
Lambert J.-F., voir Lepetit Ch. (2, p. 4).
Lamotte A., La chimie et la police scientifique (11-12, p. 14).
Lamy C., voir Moutet J.-C. (8-9, p. 63).
Lapicque F., voir Savall A. (10, p. 3).
Lavery R., voir Markovitsi D. (11-12, p. 26).
Lavorel O., voir Marzouk H. (10, p. 37).
Lefour J.-M., voir Gaudemer A. (7, p. 11).
Léger J.-M., voir Moutet J.-C. (8-9, p. 63).
Le Guillanton G., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Lepetit Ch., Chimie de coordination et catalyse hétérogène (2, p. 4).
Leray N., voir Gaudemer A. (7, p. 11).
Livage J., Jean Rouxel (1935-1998), (5, p. 41)
Lombard A., Le brevet pour l'innovation. Synthèse du rapport Lombard (7, p. 17).
Louvet B., Les écoles de chimie et l'attente de l'industrie (5, p. 24)/L'industrie chimique française renoue avec la croissance, conférence de presse (6, p. 25).

Madec P.-J., Une nouvelle voie de synthèse des polyamides (1, p. 23).
Majoral J.-P., voir Verpeaux J.N. (1, p. 19).
Marendaz J.-L., Dangers du diméthylmercure (4, p. 25).
Markovitsi D., Réflexions sur la chimie physique (11-12, p. 26).
Marzouk H., Expériences industrielles récentes en électrosynthèse organique (10, p. 37).
Medebielle M., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Mestre M., voir Marzouk H. (10, p. 37).
Métivier H., Que deviennent les radionucléides chez l'homme et dans son environnement ? (2, p. 24).
Mézl V.A., Identification rapide des isomères stéréochimiques (7, p. 15).
Minoux J., Les sociétés savantes en France (4, p. 6).
Moinet C., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Moiroux J., voir Moutet J.-C. (8-9, p. 63)/voir Comtat M. (10, p. 74).
Mordenti L., Vers une meilleure concertation entre la recherche académique et l'industrie... (3, p. 4).
Mousset G., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Mousty Ch., voir Thomalla M. (10, p. 57).
Moutet J.-C., Matériaux moléculaires d'électrode : catalyse et analyse (8-9, p. 63).
Nedelec J.-Y., voir Simonet J. (8-9, p. 4)/voir Thomalla M. (10, p. 57).
Nicole J., voir Thomalla M. (10, p. 57).
Nigretto J.-M., voir Comtat M. (10, p. 74).
Oliva P., La chimie et la communication (5, p. 31).
Ourisson G., Faut-il faire de la chimie ? (5, p. 33).
Pacault A., Pour éviter que l'Université ne forme que des instruits incultes (1, p. 31).
Paioni R., Le rôle de la chimie moderne dans l'industrie des sciences de la vie (5, p. 12).
Percheron-Guégan A., voir Tarascon J.-M. (3, p. 12).
Périchon J., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Petit M., Le changement climatique d'origine humaine (4, p. 29).
Picot A., Un prix Nobel pour les prions. Des agents transmissibles non conventionnels, encore bien mystérieux (1, p. 7)/Le mercure et ses composés. De la spéciation à la toxicité (4, p. 16).
Pinson J., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Porcher P., Intérêt et applications de la sous-couche « f ». Résumé de la 3e Conférence internationale sur les éléments « f » (ICFE3), Paris, 14-18 septembre 1997 (2, p. 37).
Potier P., Sir Derek Barton (1918-1998). Directeur de l'ICSN (1979-1986) (6, p. 38).
Pouilloux Y., Catalyse et lipochimie. Nouveaux développements de composés d'origine végétale pour des applications non alimentaires (11-12, p. 22).
Proust N., voir Picot A (4, p. 16).
Rebouillat S., Foresee concept and young chemists industrial training. The « 4C » skill balance and the « intrapreneur » (5, p. 23).
Rigaud J.-L., Une membrane photosynthétique artificielle (7, p. 36).
Rocquet F., Le recrutement et le management des jeunes chimistes (5, p. 21).
Rouxel J., Chimie des solides : une autre chimie (3, p. 5).
Sablé E., voir Marzouk H. (10, p. 37).
Savall A., L'électrochimie organique, une discipline en développement (8-9, p. 2)/Les outils électrochimiques : électrodes, réacteurs, membranes (10, p. 3)/voir Thomalla M. (10, p. 57).
Schapira J.-P., Systèmes innovants de traitement des déchets nucléaires à vie longue (6, p. 19).
Schorsch G., Les protéines ont les honneurs des prix Nobel 1997 (1, p. 4)/Leçons d'une enquête (2, p.2)/Les congrès mondiaux de l'émulsion : une initiative et une expérience française intéressantes, Bordeaux, 23-26 septembre 1997 (2, p. 32)/Voir Mordenti L. (3, p. 4)/De l'enseignement à l'éducation... tout au long de la vie (3, p. 38)/Sociétés savantes ? (4, p. 2)/Comment élever le « chimiste nouveau » (5, p. 2)/Comment cultiver le goût d'entreprendre en France (6, p. 2).
Sicard Ph., Chimie et science de la vie (5, p. 16).
Sillion B., Réflexions sur L'Actualité Chimique (11-12, p. 2).
Simonet J., Électroactivité des molécules organiques. Principales réactions de conversion de fonctions et application à la synthèse électrochimique (8-9, p. 4).
Tarascon J.-M., Matériaux d'électrodes pour accumulateurs électrochimiques plus performants. Un défi scientifique et économique (3, p. 12).
Thiébault A., voir Simonet J. (8-9, p. 4).
Thomalla M., Les nouvelles voies de l'électrochimie (10, p. 57).
Thouin L., voir Amatore C. (8-9, p. 43).
Trévin S., voir Marzouk H. (10, p. 37).
Valentin G., voir Savall A. (10, p. 3).
Vaudano P., voir Marzouk H. (10, p. 37).
Verpeaux J.-N., SFC 97 : compte rendu de la division Chimie organique, Bordeaux, 7-12 septembre 1997 (1, p. 19)/ voir Amatore C. (8-9, p. 43).
Viel C., voir Fournier P. (11-12, p. 37).
Vignais P.M., voir Vignais P.V. (1, p. 5).
Vignais P.V., Le prix Nobel de chimie 1997 (2, p. 5).
Vivien D., Robert Collongues (1924-1998) (7, p. 33).
Wilhelm A.-M., voir Thomalla M. (10, p. 57).
Wolf G.R., L'industrie chimique européenne face à la mondialisation (5, p. 5).
Wu (T.K. (P.), Chemical industry globalisation. Asia-Pacific emergence (5, p. 8).

Articles

A l'interface recherche/industrie

•Innovation et recherche technologique : les conclusions de la mission confiée à Henri Guillaume. Rapport de mission sur la technologie et l'innovation, par H. Guillaume (6, p. 5).
•Discours aux Assises de l'innovation, Paris, 12 mai 1998 : Les 10 commandements de l'innovation ou comment « passer d'un colbertisme à un keynesianisme éclairé », par C. Allègre (6, p. 10).

Éditorial

•Bilans et perspectives, par M. Julia (1, p. 2).
•Leçons d'une enquête, par G. Schorsch (2, p. 2).
•Une expérience à poursuivre ? par J.-Cl. Bernier, M. Julia (3, p. 3).
•Sociétés savantes ?, par G. Schorsch (4, p. 1).
•Comment élever le « chimiste nouveau », par G. Schorsch (5, p. 2).
•Comment cultiver le goût d'entreprendre en France, par G. Schorsch (6, p. 2).
•Passage de témoin à la Rédaction, par M. Julia (7, p. 2).
•L'électrochimie organique, une discipline en développement, par André Savall (8-9, p. 2).
•Réflexions sur L'Actualité Chimique, par B. Sillion (11-12, p. 2).

Électrochimie organique

•Électrochimie 1998, introduction, par C. Bailleux (8-9, p. 3).
•Électroactivité des molécules organiques. Principales réactions de conversion de fonctions et application à la synthèse électrochimique, par Jacques Simonet (coordonnateur), Patrick Baroux, Claude Biran, Catherine Combellas, Élisabeth Dunach, Bruno Fabre, Georges Le Guillanton, Maurice Medebielle, Claude Moinet, Guy Mousset, Jean-Yves Nedelec, Jacques Périchon, Jean Pinson, André Thiébault (8-9, p. 4).
•Électrochimie moléculaire et réactivité organique et organométallique, par Christian Amatore (coordonnateur), Anny Jutand, Laurent Thouin, Jean-Noël Verpeaux (8-9, p. 43).
•Matériaux moléculaires d'électrode : catalyse et analyse, par Jean-Claude Moutet (coordonnateur), Fethi Bedioui, Christian Bourdillon, Chantal Degrand, Jacques Devynck, Pierre Labbé, Claude Lamy, Jean-Michel Léger, Jacques Moiroux (8-9, P. 63).
•Les outils électrochimiques : électrodes, réacteurs, membranes, par André Savall (coordonnateur), El Mustapha Belgsir,

Patrick Cognet, Claude Gavach, Christophe Innocent, François Lapicque, Gérard Valentin (10, p. 3).
•Expériences industrielles récentes en électrosynthèse organique, par Hatem Marzouk (coordonnateur), Jean-François Fauvarque, Jean-Marc Jud, Olivier Lavorel, Muriel Mestre, Érick Sablé, Stéphane Trévin, Pierre Vaudano (10, p. 37).
•Les nouvelles voies de l'électrochimie, par Marc Thomalla (coordonnateur), Noureddine Belhadj Tahar, Patrick Cognet, Christos Comninellis, Henri Delmas, Christian Feasson, Didier Gandini, Christine Mousty, Jean-Yves Nedelec, Jacques Nicole, André Savall, Anne-Marie Wilhelm (10, p. 57).
•Quelques aspects de la bioélectrochimie, par Maurice Comtat (coordonnateur), Christian Amatore, Régine Basséguy, Alain Bergel, Pierre Bianco, Karine Délécouls, Hélène Durliat, J.-M. Nigretto, Jacques Moiroux (10, p. 74).

Enseignement
•Pour éviter que l'Université ne forme que des instruits incultes, par A. Pacault (1, p. 31).
•La « microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale, par N. Cheymol, R.-E. Eastes, M. Hoff (2, p. 10).
•Expérience en version « microchimie ». Addition d'un organocuprate sur une énone, par N. Cheymol, R.-E. Eastes, M. Hoff (2, p. 18).
•Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 9 : Chimie industrielle (fin) (2, p. 22).
•De l'enseignement à l'éducation... tout au long de la vie, par G. Schorsch (3, p. 38).
•Un exemple de synthèse multiétape en version semi-micro aux Olympiades internationales de chimie, par N. Cheymol, R.-E. Eastes (4, p. 31).
•Les composés méso en stéréoisomérie, un vrai problème d'enseignement, par R. Barlet (6, p. 34).
•Quels savoirs enseigner dans les lycées. Colloque sur l'enseignement de la chimie, Bordeaux, par A. Gaudemer, J. Delaire, D. Fauque, J.-M. Lefour, N. Leray (7, p. 11).
•Identification rapide des isomères stéréochimiques, par V.A. Mézl (7, p. 15).
•Les Doctoriales. Comment améliorer l'insertion socioprofessionnelle des docteurs ? Une expérience vécue, les Doctoriales 97, Angers, 14-19 septembre 1997, par A. Gorgues (11-12, p. 32).

Fiches catalyse
•N° 43 : Spectroscopie infrarouge in situ. Sites actifs et intermédiaires réactionnels en catalyse hétérogène (4, p. 47).

Histoire de la chimie
•La découverte des rayons uraniques : un petit pas pour Henri Becquerel, mais un grand pas pour la science, par M. Genet (1, p. 34).
•Chimie et chimistes dans l'Expédition d'Égypte (1798-1801), par P. Fournier, C. Viel, J. Fournier (11-12, p. 37).
•Le retour de l'hypothèse radiative de Jean Perrin, par X. Bataille, G. Bram, A. Fuchs (11-12, p. 47).

Hygiène/sécurité/environnement
•Que deviennent les radionucléides chez l'homme et dans son environnement ?, par H. Métivier (2, p. 24).
•Le mercure et ses composés. De la spéciation à la toxicité, par A. Picot, N. Proust (4, p. 16).
•Dangers du diméthylmercure, par J.L. Marendaz (4, p. 25).
•Diesel et santé (11-12, p. 35).

Industrie
•Une nouvelle voie de synthèse des polyamides, par P.-J. Madec, F. Jouffret (1, p. 23).
•Sciences de la vie et spécialités chimiques. Stratégies de redéploiement, par P. Desmarescaux (3, p. 36).
•L'industrie chimique française renoue avec la croissance, conférence de presse, par B. Louvet (6, p. 25).
•Les industries chimiques du Nord de la France, par J. Fournier (11-12, p. 29).

Informations générales
•Une membrane photosynthétique artificielle, par J.-L. Rigaud (7, p. 36).

Kyoto
•Kyoto : un affrontement entre économie et écologie, par P. Chemillier (4, p. 27).
•Le changement climatique d'origine humaine, par M. Petit (4, p. 29).

Le jeune chimiste et l'industrie en mutation (175e anniversaire de l'ENSCMu)
•Introduction, par A.E. Fischli (5, p. 4).
•La mutation de l'industrie
- L'industrie chimique européenne face à la mondialisation, par G.R. Wolf (5, p. 5).
- Chemical industry globalisation. Asia-Pacific emergence, par T.K. (P.) Wu (5, p. 8).
- Le rôle de la chimie moderne dans l'industrie des sciences de la vie, par R. Paioni (5, p. 12).
- Chimie et science de la vie, par Ph. Sicard (5, p. 16).
•L'adaptation des jeunes
- Les marchés de la chimie et les attentes vis-à-vis des jeunes chimistes, par J.-Cl. Bravard (5, p. 19).
- Le recrutement et le management des jeunes chimistes, par F. Rocquet (5, p. 21).
- Foresee concept and young chemists industrial training. The « 4C » skill balance and the « intrapreneur »par S. Rebouillat (5, p. 23).
- Les écoles de chimie et l'attente de l'industrie, par B. Louvet (5, p. 24).
- La chimie et la communication, par P. Oliva (5, p. 31).
- Faut-il faire de la chimie ?, par G. Ourisson (5, p. 33).
•La formation des chimistes : table ronde, p. 34.

Les brevets
•Le brevet pour l'innovation. Synthèse du rapport Lombard, par A. Lombard (7, p. 17).
•Protéger l'innovation lors d'un transfert de technologie, par G. Duquenoy (7, p. 24).
•Les brevets en France : quelques statistiques et commentaires (7, p. 31).

Les prix Nobel 1997
•Les protéines ont les honneurs des prix Nobel 1997, par G. Schorsch (1, p. 4).
•Le prix Nobel de chimie 1997, par P.V. Vignais, P.M. Vignais (1, p. 5).
•Un prix Nobel pour les prions. Des agents transmissibles non conventionnels, encore bien mystérieux, par A. Picot, J. Guery (1, p. 7).

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

Manifestations
•Les congrès mondiaux de l'émulsion : une initiative et une expérience française intéressantes, Bordeaux, 23-26 septembre 1997, par G. Schorsch (2, p. 32).
•Intérêt et applications de la sous-couche « f ». Résumé de la 3e Conférence intern. sur les éléments « f » (ICFE3), Paris, 14-18 sept. 1997, par P. Porcher (2, p. 37).
•Choix de solvants pour l'extraction, la purification et l'analyse de résidus de pesticides, Angers, 6-9 octobre 1997, par J. Fournier (2, p. 38).
•Le 28e Congrès du Groupe Français des Pesticides, par J. Fournier (7, p. 40).
•Les 15e Journées françaises de spectrométrie de masse, par M. Becchi (11-12, p. 55).

Nécrologie
•Henri Normant (1907-1997), par M. Julia (3, p. 56).
•Jean-Claude Martin nous a quittés, par G. Descotes (3, p. 56).

•Jean Rouxel (1935-1998) (5, p. 41).
•Sir Derek Barton (1918-1998). Directeur de l'ICSN, par P. Potier (6, p. 38).
•Vladimir Prelog (1906-1998), par H. Kagan (7, p. 32).
•Robert Collongues (1924-1998), par D. Vivien (7, p. 33).

Recherche
•SFC 97 : compte rendu de la division Chimie organique, Bordeaux, 7-12 septembre 1997, par J.-N. Verpeaux, J. Dunoguès, P. Coutrot, J.-P. Majoral (1, p. 19).
•SFC 97 : compte rendu de la division Matériaux polymères et élastomères, Bordeaux, 7-12 septembre 1997.
- En interaction avec la division Chimie organique, par M. Fontanille (1, p. 21).
- En interaction avec les divisions Catalyse, Chimie de coordination, Chimie organique, par A. Deffieux (1, p. 21).
•Chimie de coordination et catalyse hétérogène, par Ch. Lepetit, J.-F. Lambert, M. Che (2, p. 4).
•Vers une meilleure concertation entre la recherche académique et l'industrie..., par L. Mordenti, G. Schorsch (3, p. 4).
•Chimie des solides : une autre chimie, par J. Rouxel (3, p. 5).
•Les matériaux d'électrodes
- Matériaux d'électrodes pour accumulateurs électrochimiques plus performants. Un défi scientifique et économique, par J.-M. Tarascon, A. Percheron-Guégan (3, p. 12).
- Stockage électrochimique de l'énergie. Nouveaux besoins, nouveaux systèmes, par A. de Guibert (3, p. 15).
•Les matériaux lasers
- L'état solide, source de lumière laser, par G. Boulon (3, p. 18).
•Ciments et bétons
- Ciment et béton : des matériaux à hautes performances, par P. Boch (3, p. 23).
- La prise du ciment, par J. Baron (3, p. 26).
•Méthodologie de choix
- La sélection des matériaux et des procédés. Méthodes rationnelles d'aide au choix, par Y. Brechet (3, p. 30).
- Logiciels d'aide à la sélection des matériaux et des procédés. Du laboratoire à l'entreprise, par D. Bassetti (3, p. 34).
•Procédés sélectifs et propres de production d'alkylaromatiques sur zéolithes, par M. Guisnet (4, p. 9).
•Vous avez dit : génie des procédés en 1998 ?, par J.-Cl. Charpentier (6, p. 14).
•Systèmes innovants de traitement des déchets nucléaires à vie longue, par J.-P. Schapira (6, p. 19).
•Membranes inorganiques : exercice académique ou réalité industrielle, par L. Cot (7, p. 3).
•Le dopage des sportifs. Techniques de dosages et préparation d'échantillons : état de l'art actuel, développements futurs, par M.-F. Grenier-Loustalot (11-12, p. 3).
•Un ligand « non innocent » en chimie de coordination : la famille des dithiolènes, par M. Fourmigué, B. Domercq (11-12, p. 9).
•La chimie et la police scientifique, par A. Lamotte (11-12, p. 14).
•Catalyse et lipochimie. Nouveaux développements de composés d'origine végétale pour des applications non alimentaires, par Y. Pouilloux, J. Barrault (11-12, p. 22).
•Réflexions sur la chimie physique, par D. Markovitsi, R. Lavery (11-12, p. 26).

BOURSE DE L'EMPLOI

OFFRES

97245 - PROPOSITION DE THESE EN CHIMIE ORGANIQUE OU CHIMIE DE COORDINATION

(Bourse de la CEE réservée aux membres de la CEE non français)

Sujet : Élaboration et caractérisation de nouveaux composés présentant une transition de spin.

Lieu : Laboratoire des sciences moléculaires, ICMCB - UPR 9048 (dirigé par le professeur Olivier Kahn), Bordeaux.

- **Contacter Jean-François Letard, chargé de recherche, CNRS, UPR 9048, Laboratoire des sciences moléculaires, Château Brivazac, av. du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac.**
Tél. : 05.56.84.26.78. Fax : 05.56.84.26.49
E-mail : letard@chimsol.icmcb.u-bordeaux.fr

97246/247 - PROFESSEURS DE CHIMIE

Le département de chimie moléculaire de l'université de Rennes I recherche, pour la rentrée 1999, deux professeurs avec les profils suivants :

97246 :
• **Recherche** : électrosynthèse
• **Enseignement** : physicochimie des solutions

97247 :
• **Recherche** : matériaux moléculaires /polymères conducteurs
• **Enseignement** : chimie moléculaire

- **CV et lettre de motivation sont à adresser au Dr M. Vaultier, UMR 6510, Campus de Beaulieu, avenue du général Leclerc, 35042 Rennes Cedex.**
Tél. : 02.99.28.62.74. Fax : 02.99.28.69.55.
E-mail : Michel.Vaultier@univ-rennes1.fr

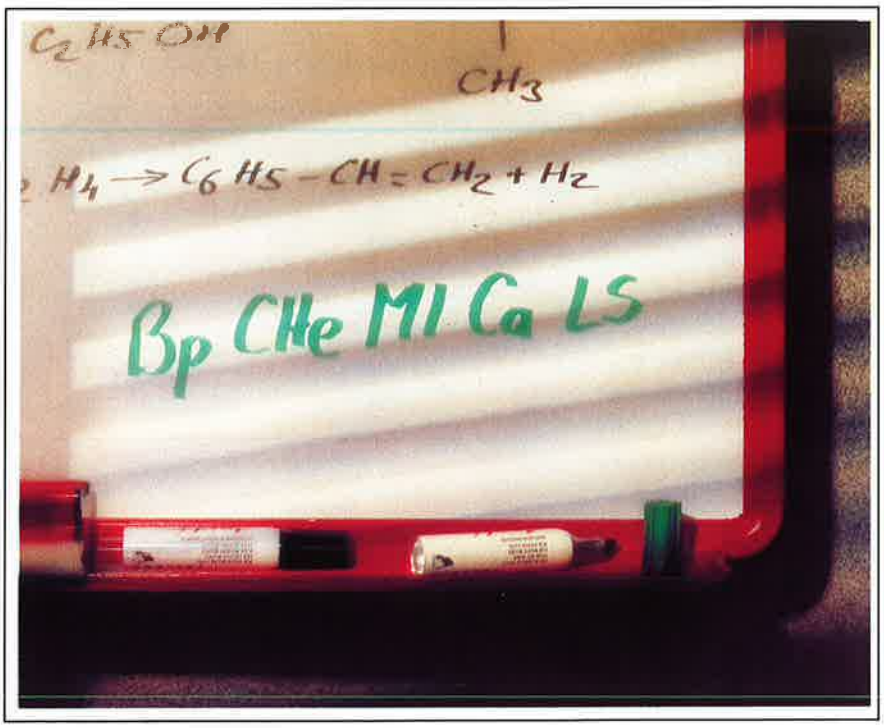
97248 - CHEF D'ATELIER LIQUIDES

Le candidat, à l'interface entre l'atelier, la maintenance et la logistique, sera responsable de l'atelier au quotidien, et animera une équipe de 15 personnes.

• Formation : ingénieur chimiste
• 5 à 6 ans d'expérience de la gestion d'un service de production
• Anglais opérationnel
• Poste basé à Sens (89)

- **Envoyer lettre de motivation et CV à la SFC qui transmettra.**

Contact : Bourse de l'emploi, Évelyne Girard ou Roselyne Messal, SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01.40.46.71.63/64. Confidentialité assurée.



Pour obtenir le meilleur coefficient de réussite, certaines formules sont plus efficaces que d'autres.

Le choix d'une entreprise conditionne tout plan de carrière.

Avec BP Chemicals, vous poussez la porte du monde en rejoignant la filiale d'un groupe international dont les ambitions n'ont pas d'autres frontières... que les vôtres. Vous travaillerez en partenariat actif sur des projets communs où vous seront confiés recherches, fabrications, études, développements...

Du recrutement aux produits, mais aussi en matière d'Hygiène, de Sécurité et d'Environnement, au-delà d'un état d'esprit, c'est toute la culture de BP Chemicals qui tend vers cet objectif essentiel : la Qualité Totale.

Pour réaliser ces ambitions, BP Chemicals recherche des ingénieurs chimistes et généralistes, spécialistes en génie chimique, des ingénieurs commerciaux qui soient à l'image des produits du groupe : performants.

BP CHEMICALS S.N.C.
Tour Neptune
92086 PARIS LA DEFENSE CEDEX

BP CHEMICALS

L'ÉLECTROSYNTHÈSE ORGANIQUE
RÉGION PAR RÉGION

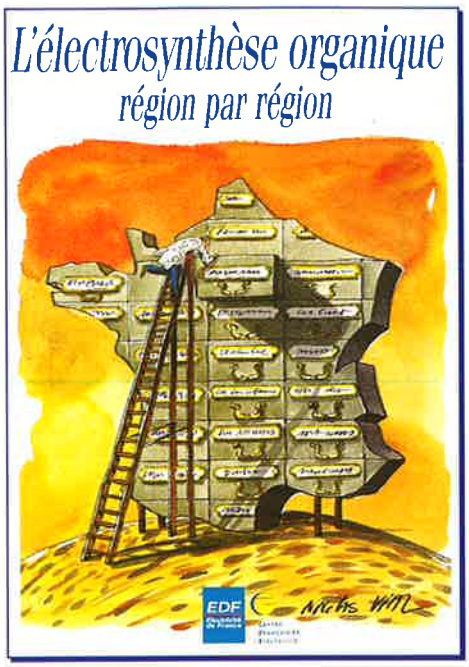
Ce guide consacré à l'électrosynthèse organique, s'adresse principalement aux responsables des entreprises du secteur de la chimie fine et de la pharmacie.

Son objectif est de faciliter le contact entre les industriels, les structures d'électrochimie telles que les laboratoires, et les constructeurs. Tous les niveaux de recherche peuvent être envisagés, tant en recherche fondamentale qu'en travaux de laboratoire, ou pour la mise au point d'unité pilote ou de fabrication.

Ces travaux peuvent permettre de tester un chemin réactionnel, que ce soit pour fabriquer un produit existant de façon plus propre et moins coûteuse ou pour élaborer un nouveau produit.

Les procédés électrochimiques évitent notamment la génération de polluants chimiques supplémentaires et la manipulation de quantités importantes de réactifs oxydants ou réducteurs dangereux.

Ce document a été réalisé grâce au concours actif de l'équipe Électricité et procédés industriels du département Systèmes énergétiques d'EDF.

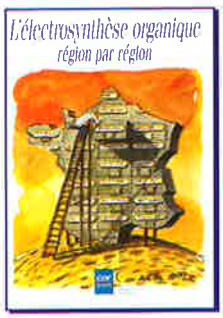


Prix : 90 F TTC ou 13,85 Euros

Réf. GEDO : 1.47.B.01/98

1.47.7.01/98 (Réf. bon de commande)

⇨ BON DE COMMANDE « L'ÉLECTROSYNTHÈSE ORGANIQUE »



Pour EDF, merci de bien vouloir commander sur GEDO (3614 EGID) avec la référence 1.47.B.01/98.

NOM : ..... **PRÉNOM :** .....

❑ INDUSTRIEL ❑ INGÉNIEUR ❑ CONSTRUCTEUR ❑ ENSEIGNANT ❑ ORGANISME PUBLIC

❑ AUTRES (à préciser) :

ÉTABLISSEMENT : .....

ADRESSE : .....

CODE POSTAL : ..... VILLE : ..... PAYS : .....

TÉL. : ..... FAX : ..... e-mail : .....

Désire recevoir ..... exemplaire(s) de l'ouvrage : « L'ÉLECTROSYNTHÈSE ORGANIQUE - RÉGION PAR RÉGION ».

90 F TTC (*) x ..... = ... FRANCS TTC

soit

13,85 EUROS x ..... = ... EUROS (1 EURO = 6,50 F)

(*) Prix de vente en France : 90 F TTC franco de port. (*) prix de vente à l'étranger : 90 F HT franco de port.

Foreign companies : please indicate your VAT number (EEC member countries) : .....

CONDITIONS DE PAIEMENT :

❑ par chèque à l'ordre du CFE (à joindre ***obligatoirement*** à la commande).

❑ par carte bancaire CB, VISA, EUROCARD ou MASTERCARD n° ⊔⊔⊔⊔ ⊔⊔⊔⊔ ⊔⊔⊔⊔ ⊔⊔⊔⊔ Date d'expiraion ⊔⊔⊔⊔

Fait à :..... le : .....

Signature (***obligatoire***) :

CENTRE FRANÇAIS DE L'ELECTRICITE

Cet ouvrage est disponible à la LIBRAIRIE ESPACE ELEC
CNIT BP 4 - 92053 PARIS-LA-DÉFENSE - Tél. 01.41.26.57.47 - Fax : 01.41.26.57.58
Site Internet : http://www.espace-elec.com/cfe