l'actualité chimique

recherche – industrie – enseignement

Mensuel Janvier 2001

n° 1

DOSSIER : la chimie dans l'atmosphère

- F.A. Cotton : réflexion sur la chimie
- Compte rendu de SFC 2000

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

sfc société française de chimie

Nouveau catalogue AVOCADO 2000/2001 ! ! !

11 000 molécules organiques ou inorganiques pour la Recherche et le Développement.
Quantités disponibles : du gramme à la tonne (nous consulter).

Des livraisons très rapides (en 24 h) franco de port et d'emballage depuis notre stock en région Rhône-Alpes.

Des offres de prix pour des quantités spéciales ou en multipacks.

Contactez-nous ! ! !
Tél. : 0800 777 133
Fax : 0800 575 123

Nos laboratoires de recherche et de production sont situés en Angleterre.

Nos équipes de chimistes expérimentées sont prêtes à étudier toutes vos demandes en quantités semi-bulk et bulk.

AVOCADO vous offre également un service performant de synthèse à façon dans la plus grande confidentialité.

Contactez-nous ! ! !
Tél. : 0800 777 133
Fax : 0800 575 123

SOMMAIRE

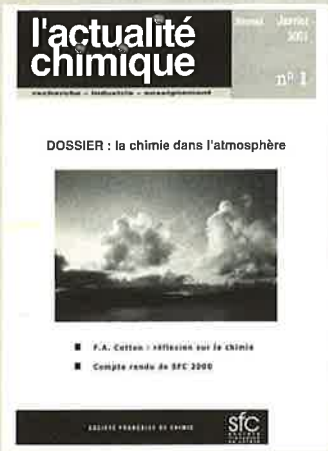


Illustration du dossier « La chimie dans l'atmosphère ». Voir p. 7. DR.

ÉDITORIAL

- Avec les vœux de la rédaction, par B. Sillion 2

RECHERCHE

- La chimie, aujourd'hui et demain, par F. Albert Cotton 3

Dossier : La chimie dans l'atmosphère

- **Introduction aux processus chimiques atmosphériques, par G. Mégie** 7
- **La réactivité chimique de l'atmosphère, par G. Poulet** 8
- **La modélisation des processus chimiques de la troposphère, par G. Scacchi, F. Battin-Leclerc** 12
- **Les processus multiphasiques, par P. Mirabel** 15

- La spectrométrie de masse par résonance cyclotron des ions : un bref historique, par A. G. Marshall 18

ENSEIGNEMENT

- Les bonnes pratiques de laboratoire aux travaux pratiques : pourquoi et comment ?, par C. Maechling, B. Spiess 23

HISTOIRE DE LA CHIMIE

- Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850), par D. Fauque 29

INFORMATIONS GÉNÉRALES 34

REVUES / LIVRES 41

MANIFESTATIONS

- Journées Matériaux polymères aromatiques et hétérocycliques. Présent et futur. Compte rendu de ces journées organisées par le CNRS et le GFP, Paris, 13-15 novembre 2000, par B. Sillion . 44
- Calendrier 48

ACTIVITÉS DE LA SFC 50

BOURSE DE L'EMPLOI 51

SFC 2000

- **Compte rendu** (encart au centre de la revue) ..... SFC 2000-1

sfc 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.

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. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, M. Carréga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-Cl. Daniel (GFP), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-S. Girardon (club de jeunes) ; J.-F. Gruson (IFP), P.-C. Lacaze (div. Chim. phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire), D. Vivien (div. Chim. solide).

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

Édition

Société Française de Chimie.
Directeur de la publication : François Mathey, 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 2000

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, 2000 - Tous droits réservés - Dépôt légal : janvier 2001

Index des annonceurs

Avocado ..... IIe de couv.
Cird-Galderma ..... p. 39
Flamel ..... IVe de couv.
Sedac ..... IIIe de couv.
Sanofi ..... p. 11.
Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes ..... SFC 2000-14.

Avec les vœux de la rédaction

Le premier article de cette nouvelle année est une réflexion sur le rôle de la chimie et sur son avenir dans un monde caractérisé par une évolution technologique de plus en plus rapide. F.A. Cotton, récipiendaire de la Médaille Lavoisier, a prononcé cette conférence à l'occasion du colloque de Rennes en septembre dernier. Il évoque le rôle de la chimie dans l'évolution des autres disciplines, son importance dans la vie quotidienne (ce que nous avions illustré dans le numéro réalisé en commun avec le CNRS en novembre 1999 à l'occasion de l'Année de la chimie) et, enfin, ce qui intéressera peut-être davantage les chercheurs, en analysant les problèmes qui se posent à la chimie considérée comme discipline. Il lance un cri d'alarme pour défendre la recherche fondamentale du domaine, selon lui en péril.

Les observations qui sont faites sur le mode de financement de la recherche aux États-Unis, justifié par l'application, sont, sans doute, transposables à ce qui se fait en France. Les commentaires sur les projets « conformes et corrects » et sur ceux qui « exagèrent sans vergogne l'impact que peut avoir leur recherche... » pour obtenir des financements sont valables chez nous. Cependant, F.A. Cotton souligne que les sciences de la vie, l'astronomie, la cosmologie bénéficient plus facilement de crédits et, au moins dans les deux derniers cas, la pression industrielle n'est pas en cause.

Alors, pourquoi est-ce si difficile de financer la recherche de base en chimie ? Cette science ne fait pas rêver ! Tout citoyen (contribuable et électeur...) qui a admiré un beau ciel s'est posé des questions sur l'explication du monde, il se sent concerné par le mystère de la vie et, même si la question ne lui est pas directement posée, il trouvera normal que la puissance publique consacre des moyens à la recherche dans ces domaines. Mystère et rêve sont peut-être les mots qui motivent le plus !

La chimie, science trop rationnelle, doit créer le langage qui parle à l'imaginaire et cela très tôt, en s'adressant aux enfants chez qui vie et rêve sont si liés. C'est peut-être la meilleure façon de changer son image.

Poursuivons notre sommaire :

Comment appréhender les innombrables réactions qui se produisent dans les différentes couches de l'atmosphère ? Comment se produit et se détruit l'ozone ? Que deviennent les composés organiques émis dans l'atmosphère par des processus naturels et industriels ? C'est pour répondre à ces questions que *L'Actualité Chimique* présente un dossier sur la chimie atmosphérique coordonné par Gérard Mégie dont nous saluons la récente nomination à la présidence du CNRS. On verra à la lecture du document la rigueur et la prudence dont les scientifiques doivent faire preuve dans ce domaine de la chimie des milieux complexes.

En écho à cette rigueur, il nous a semblé important de publier l'expérience pédagogique de la faculté de pharmacie de Strasbourg sur les « bonnes pratiques du laboratoire aux travaux pratiques » dont l'intérêt dépasse le cadre de la formation universitaire.

L'année 2001 verra se poursuivre l'évolution de *L'Actualité Chimique* vers la publication de plus de numéros spéciaux, avec la participation de sociétés autres que la SFC, afin de mieux couvrir les domaines pluridisciplinaires. En outre, nous avons en projet : une analyse des diverses filières d'enseignement en chimie, un effort pour la publication chaque mois d'une rubrique de brèves scientifiques et, bien entendu, des articles illustrant l'actualité, avec les avantages et inconvénients de la publication mensuelle. Mais nous verrons cela au fil de l'année que je souhaite à toute la communauté des chimistes, heureuse et pleine de succès.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

La chimie, aujourd'hui et demain

F. Albert Cotton* *professeur, directeur du Laboratory for Molecular*

Allocution présentée le 18 septembre 2000 par F.A. Cotton lorsqu'il reçut la médaille Lavoisier au Congrès SFC 2000 à Rennes.

C'est, pour moi, un très grand plaisir que d'être parmi vous aujourd'hui pour recevoir cette honorable distinction.

Lavoisier fut le père de la chimie moderne et sans sa contribution et sans celle des chimistes français à sa suite, la chimie ne serait pas ce qu'elle est aujourd'hui. Je voudrais rappeler quelques grands noms français qui ont marqué par leurs travaux la chimie d'hier : Lavoisier lui-même, Louis Pasteur, Achille Le Bel, Jacques Friedel, Henri Moissan, Pierre et Marie Curie, Victor Grignard, Paul Sabatier... A cette série d'illustres chercheurs, s'ajoutent, parmi nos contemporains, Jean-Marie Lehn dans le domaine de la chimie supramoléculaire, Anatole Abragham dans celui de la résonance magnétique et Henri Kagan pour ses études sur la catalyse asymétrique. Cette dernière énumération me permet sans aucun doute d'illustrer et de généraliser la prépondérance de la chimie française.

J'ai été honoré et heureux de me lier d'amitié avec un nombre croissant de chimistes français durant ces dernières décennies. Le fait de recevoir la médaille Lavoisier marque bien l'estime réciproque que les chimistes français et moi-même nous nous portons. J'apprécie donc beaucoup cette marque de reconnaissance.

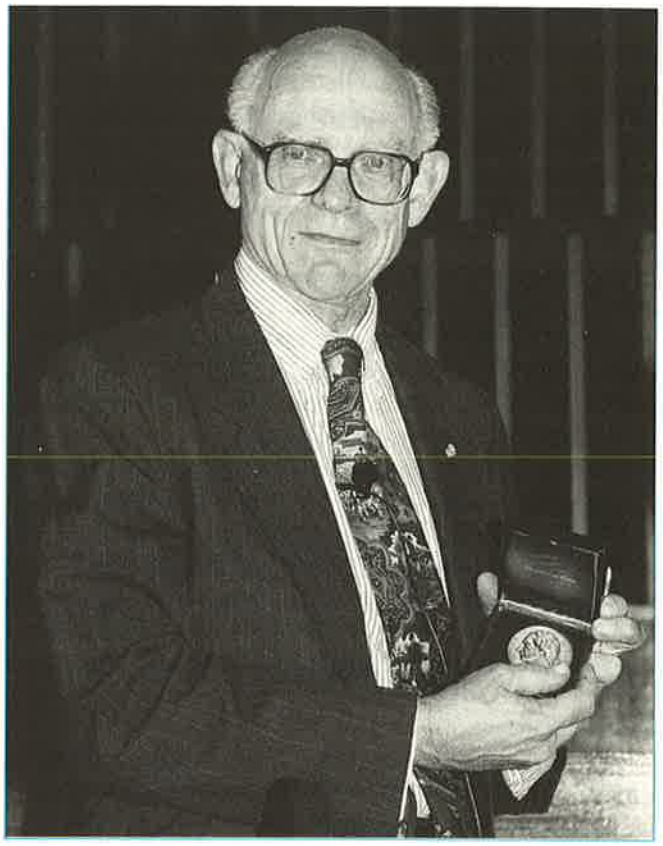
Je suis américain mais, enfouie au fond de moi, existe une facette française qui s'exprime à l'occasion.

Mon propos s'articulera autour de trois thèmes essentiels :

- Le premier concerne l'importance de la chimie dans de nombreuses disciplines scientifiques telles que la biologie, la médecine, la génétique, l'écologie, la physique des états condensés et, enfin la science des matériaux.
- Mon second thème expose le rôle central de la chimie dans les différents aspects de la vie quotidienne dans les pays développés.
- Dans le troisième thème, je préciserai en quoi la chimie n'est pas uniquement une science au service d'autres sciences, mais reste une discipline à part entière, ouverte sur d'exaltantes aventures intellectuelles et de nouveaux défis fondamentaux.

Permettez-moi d'aborder chacun de ces thèmes dans l'ordre que je viens d'annoncer.

* W.T. Doherty-Welch Foundation, Laboratory for Molecular, Texas A & M University, Department of Chemistry, PO Box 30012, College Station, TX 77842-3012, États-Unis. Fax : +1 (979) 845-9351.
E-mail : cotton@tamu.edu



F.A. Cotton vient de recevoir la médaille Lavoisier.

Tout d'abord, il y a les biologistes qui refusent qu'une approche réductrice de la biologie, tentant de ramener tout phénomène biologique à une série d'événements chimiques, puisse permettre une compréhension complète de la biologie. Et je pense qu'ils ont raison. Cependant, sans une connaissance des bases chimiques de la biologie, on ne peut espérer arriver à une compréhension totale des phénomènes biologiques. Bien entendu, il ne suffit pas de connaître l'intégralité des réactions chimiques à l'œuvre dans un système biologique pour rendre compte de ce système. De manière plus imagée, savoir qu'une maison est construite de briques et de poutres ne permet pas d'en connaître l'architecture, la répartition des pièces et leurs différentes fonctions. Nous devons savoir comment les choses s'ordonnent. Et la question de savoir comment les différents événements chimiques particuliers impliqués dans un système biolo-

gique interagissent reste une question de chimie. En d'autres termes, même si un ordinateur est plus qu'un assemblage de plusieurs processeurs, il est impossible de pouvoir écrire un logiciel sans connaître la nature de chaque processeur.

Parlons de la médecine maintenant. Peut-être ne devrais-je point la classer parmi les sciences, puisqu'elle est un art ! Cependant, à cette occasion, je me le permettrai. Que serait la médecine moderne sans la chimie ?

L'habileté d'un chirurgien serait inutile sans les antibiotiques, sans les médicaments contre le rejet des greffes, sans les prothèses synthétiques, et ainsi de suite. Pourquoi sommes-nous capables de contrôler une maladie et parfois de la guérir ? Principalement par l'utilisation de médicaments qui ont été préparés par des chimistes et qui n'existeraient point autrement.

Même les substances naturelles douées de propriétés thérapeutiques ont besoin de la main d'un chimiste. Ainsi en est-il de la pénicilline naturelle vis-à-vis de laquelle se développent, par mutation bactérienne, des résistances qui lui ôtent son efficacité. Mais les chimistes, qui ont appris à synthétiser la pénicilline, savent aussi en modifier la structure pour la rendre plus active vis-à-vis de ces bactéries résistantes.

La génétique ! Serait-il excessif de dire qu'elle n'est que chimie ? Probablement en effet. Cependant, c'est quand même de la chimie à 95 % ! Le code génétique, quant à lui, l'est à 100 % ! Sans la compréhension de l'ADN et du codage génétique, nous n'aurions pas avancé au-delà des observations empiriques de Gregor Mendel.

Dans le domaine des matériaux et des états condensés, nous sommes, là-encore, dans le « purement chimique » ! Les fullerènes et les nanotubules au carbone ont été découverts par des chimistes, de même que les polymères et les plastiques. L'étude des polymères naturels, des protéines et de l'ADN tombe maintenant dans le domaine de la chimie.

Sans entrer dans les détails, il est clair que la recherche en écologie dépend des merveilleux moyens analytiques conçus par les chimistes.

Je voudrais maintenant consacrer un instant à discuter de l'impact de la chimie sur notre vie quotidienne, spécialement dans les pays développés : elle y apparaît, sous bien des aspects, comme une science centrale. Par exemple, il serait tout bonnement impossible de construire une automobile sans utiliser les matériaux synthétiques élaborés par les chimistes. Et c'est aussi vrai pour les trains et les avions. La plupart des vêtements que nous portons sont, tout ou en partie, constitués de produits synthétiques. L'emballage, comme les maisons que nous habitons, bénéficient des commodités du plastique que les chimistes ont créé. De la brosse à cheveux du matin à la brosse à dent du soir, nous vivons des vies confortables et sûres grâce aux matériaux créés par les chimistes.

Même le monde des ordinateurs et de la communication n'existerait pas sans les semi-conducteurs, les substances phosphorescentes et magnétiques inventées par les chimistes.

Le troisième thème de mon exposé concerne la chimie proprement dite, indépendamment de son influence sur les autres sciences et de son importance technologique. La chimie reste, en effet, une merveilleuse aventure pour l'esprit humain et elle ne nous a pas encore livré tous ses secrets. Qu'il s'agisse du déroulement des réactions chimiques, de la composition et de la structure atomique et moléculaire de la matière, ou de la synthèse de nouvelles molécules, notre compréhension de ces processus demeure extrêmement incomplète. La plupart des questions auxquelles nous avons réussi à répondre en suscitent de nouvelles bien plus subtiles.

Une des raisons pour laquelle je trouve la chimie si fascinante tient au fait qu'elle diffère des autres sciences par l'effort créatif qu'elle nécessite ou permet. La chimie, comme les mathématiques et la musique, autorise la création d'objets que l'on ne peut rencontrer dans la nature. Comme l'a dit Marcelin Berthelot, il y a de cela un siècle, « *la chimie crée son objet* ». Je crois que le nombre de composés découverts dans des laboratoires est bien supérieur à ceux inventoriés dans la nature. En effet, les chimistes élaborent plus d'un million de nouvelles molécules chaque année et la cadence de ces découvertes ne cesse de croître. Néanmoins, nous devons poursuivre l'exploration de la nature pour y découvrir les trésors toujours cachés dans le monde du vivant.

Maintenant, je voudrais vous faire part de mon inquiétude en ce qui concerne la manière dont la recherche vraiment fondamentale est financièrement soutenue de nos jours. Avant de poursuivre, je préciserai ce que j'entends par recherche vraiment fondamentale. C'est une recherche dont le seul but est la connaissance du fonctionnement de la nature, et ceci indépendamment d'éventuelles applications pratiques que permettraient ces découvertes. Cela ne veut pas dire, bien entendu, que des connaissances fondamentales ne puissent, quelquefois, être issues d'une recherche appliquée. Mais exiger que la recherche soit toujours orientée vers des applications pratiques, retardera considérablement le développement de nouvelles connaissances fondamentales.

En ce qui concerne le financement de la recherche, mon expérience s'appuie seulement sur la situation américaine. Je crois cependant que les choses sont très similaires au Royaume-Uni ainsi qu'en Europe continentale. Pendant une période d'environ 30 ans, la recherche scientifique (par rapport à la recherche technologique) a connu un « âge d'or » aux États-Unis. Cela a commencé peu de temps après le décollage de « Spoutnik » en 1957 et s'est à peu près terminé lors de la dissolution du bloc soviétique. Cette concordance temporelle suggère que la guerre froide était en fait le moteur de cet âge d'or ! Mais les choses n'étaient pas aussi simples : la compétition militaire avec l'Union soviétique aurait dû promouvoir la seule recherche militaire. Bien entendu, les budgets pour la recherche militaire furent augmentés durant cette période. Mais de manière surprenante, il en fut de même pour la recherche fondamentale en mathématiques et dans les sciences physiques. Pourquoi ?

Je ne peux répondre à cette question, mais il me vient à l'esprit les réflexions suivantes : pour une raison quelconque, il est possible que le public non scientifique et les politiciens aient été, à cette époque, prêts à accepter l'idée que toute découverte fondamentale soit susceptible de

retombées technologiques. De ce fait, la recherche fondamentale méritait d'être soutenue. Je pense même que, dans une faible mesure, il pouvait y avoir un idéal posant la connaissance fondamentale en elle-même comme un objectif digne, juste et apprécié, objectif qu'une société prospère pouvait se permettre au même titre que les musées, les poètes et les orchestres symphoniques ! Mais, par dessus tout, je pense qu'à cette époque, compte tenu des montants faramineux investis dans la recherche technologique, peu de gens se souciait des modiques sommes attribuées à la recherche « inutile », c'est-à-dire fondamentale. Cela n'avait pas bien grande importance de toute façon.

Pendant cet âge d'or pour la recherche fondamentale, la science, au sens large, était une valeur populaire. De nos jours, le public semble s'être détourné de la science au profit de mythes préscientifiques tels que l'astrologie par exemple. En ce qui concerne la chimie en particulier, le public ne semble pas réaliser que bien des aspects de la vie de tous les jours dépendent très largement des matériaux et médicaments préparés par des chimistes. Plus encore, le public se focalise sur des problèmes de pollution relativement mineurs causés, non par la chimie en elle-même, mais par des industriels avides et irresponsables et des gouvernements corrompus et incompétents.

Dans les sciences de la vie, il existe toujours un soutien financier important. Ceci est dû simplement au fait que, dans l'esprit d'un public non scientifique, la recherche fondamentale dans les sciences de la vie est souvent associée aux bénéfices que ces découvertes peuvent avoir pour la santé des individus.

Un autre type de science fondamentale reste, de façon surprenante, encore prospère : il s'agit de l'astronomie et de la cosmologie. Il est clair, cependant, qu'en dépit des découvertes qui peuvent être faites dans ce domaine, telles que l'expansion ou la contraction de l'univers, la présence d'eau sous la surface de Mars ou encore l'existence des trous noirs, la vie humaine sur terre n'en sera pas bouleversée. Néanmoins, d'importantes sommes d'argent sont dépensées pour clarifier ce type de questions sans que le public s'y oppose ou s'en offusque. En fait, ce type de recherche est même activement encouragé par le public.

Hélas ! La chimie ne semble pas susciter une telle fascination sur l'imaginaire collectif ! Au contraire, il est impossible, de nos jours, d'obtenir un soutien financier pour un projet de recherche fondamentale, à moins que celui-ci ait été déguisé pendant sa conception comme un projet aux ambitions technologiques. Un chimiste qui, aujourd'hui, soumet un projet de recherche, sans mentionner comment la société bénéficiera de cette recherche d'une manière évidente, a peu de chance d'être financé. La simple recherche de réponses à des questions pertinentes, ou issues de défis scientifiques, est rarement considérée comme digne de financement.

Nous avons tous réagi à cette situation d'une manière ou d'une autre. Les plus chanceux sont ceux dont les vrais intérêts fondamentaux ont des liens directs et naturels avec des applications technologiques. Les financements peuvent être obtenus sans modifications des projets de recherches ni publicités cyniques et trompeuses. Il y a donc tous les autres qui modifient leurs projets et les présentent aux agences de financement en exagérant sans vergogne l'impact que peut avoir leur recherche sur des développements technologiques supposés. Enfin, il y a ceux qui abandonnent purement et simplement leur sujet de prédilection et construisent des projets de recherche « conformes et corrects », susceptibles d'attirer les bonnes grâces des organismes de financement. Le chimiste, dont les thèmes de recherche ne peuvent être associés à des applications technologiques à court terme, et qui est trop honnête pour inventer cyniquement une relation fictive entre son projet réel et des applications technologiques, ne recevra probablement pas de subventions.

Je ne pense pas que cet état des choses puisse se poursuivre plus longtemps sans dommages irréparables pour l'entreprise scientifique. J'ai vu bien des jeunes chercheurs, en demande d'emploi dans notre département, proposer des projets de recherche qui, à mon goût, étaient simplement de la recherche industrielle. Avant même de commencer leur carrière académique, ils ont déjà cessé de se poser des questions fondamentales de chimie. A la place de cela, ils présentent des projets de recherches conçus pour attirer des financements et ceci dans un climat dénué de sympathie vis-à-vis de ceux qui ne pensent pas en terme d'applications. Ceux qui réussissent, entraînent les prochaines générations de jeunes chimistes à suivre le même chemin : favoriser les sciences appliquées sans se soucier des questions fondamentales.

La science sera corrompue comme le furent les arts sous Hitler et Staline. Tout comme quelques artistes satisfaisaient alors ces dirigeants sans goût, seule la recherche susceptible de rapporter du « fric » sera soutenue par nos agences gouvernementales. Les bons projets de recherche devraient être financés indépendamment de leur lien direct avec la technologie ou la santé. Après tout, la recherche sur les lasers n'a pas été financée dans l'espoir de fabriquer des lecteurs de CD ou de faire de la chirurgie ophtalmique. Le concept de l'effet laser fut simplement une idée scientifique intéressante que des gens compétents ont décidé de poursuivre. Plus tard et de manière imprévue, l'application des connaissances scientifiques ainsi acquises fut mise en œuvre.

Je voudrais maintenant présenter une liste de défis fondamentaux qui méritent notre attention présente. Cette liste a été établie par mon ami et ancien élève Stephen J. Lippard, directeur du département de chimie au MIT (Massachusetts Institute of Technology).

- Nous souhaitons créer des entités chimiques qui comprennent un grand nombre d'éléments identiques arrangés de telle sorte que ces entités se comportent comme des récepteurs pour certaines unités liantes ou bien même comme des ligands.

- Nous souhaitons faire des molécules qui « s'autorépliquent » ainsi que des réactions qui s'autocorrigent. A cette dernière catégorie s'ajoutent aussi des réactions catalytiques dans lesquelles des erreurs introduites dans le produit seraient éliminées ou corrigées.

- Nous souhaitons comprendre suffisamment bien la nature d'une nouvelle transformation chimique donnée ou désirée afin de pouvoir concevoir, de manière rationnelle, un catalyseur pour cette réaction.

- Nous souhaitons explorer les phénomènes chimiques se déroulant à différentes interfaces et nous souhaitons contrôler la stéréochimie de catalyseurs hétérogènes.

- Nous souhaitons assurer l'arrimage des supramolécules afin d'en maintenir l'intégrité et d'en atténuer la labilité, tout en conservant des sites pour la catalyse de réactions chimiques et sans interférer avec la libération du produit.

- Nous souhaitons utiliser des moyens de synthèse en parallèle et automatisés, ainsi que des méthodes de chimie combinatoire pour améliorer les réactions chimiques de manière évolutive.

- Nous souhaitons contrôler le sens et l'orientation d'approche d'une molécule réagissant avec une autre.

- Nous souhaitons comprendre les mouvements internes des molécules de sorte qu'une courte excitation par un rayonnement électromagnétique puisse être utilisée pour dissocier spécifiquement et de façon synchrone une certaine liaison dans la molécule.

- Nous souhaitons comprendre la structure et la dynamique des interactions intermoléculaires afin d'être capables de prédire et de contrôler les propriétés d'un ensemble moléculaire.

- Nous souhaitons concevoir des réactifs ainsi que des chemins réactionnels pour casser des liaisons jugées inertes au préalable.

- Nous souhaitons trouver des moyens permettant de convertir des produits naturels abondants en de petits éléments de construction moléculaire utiles et vice versa.

- Nous souhaitons développer l'art de faire des réactions chimiques sans solvant.

- Nous souhaitons créer des réactifs qui modifient une partie d'une molécule sans avoir à protéger et plus tard à « déprotéger » d'autres sites réactifs de la molécule que nous voulons garder intacte.

- Nous souhaitons créer des produits chimiques ainsi que des procédés qui n'entraînent pas la génération de produits dangereux et qui utilisent des ressources renouvelables.

- Nous souhaitons comprendre et maîtriser les propriétés de composés de taille intermédiaire (de un à cent nanomètres) entre l'état moléculaire et l'état solide.

- Nous souhaitons inspecter la chimie d'une molécule unique isolée afin de comparer ses propriétés avec celles d'un ensemble de cette même molécule dans différents solvants.

- Nous souhaitons créer des molécules qui s'assemblent spontanément pour former des structures supramoléculaires, des solides, dont les propriétés surpassent celles d'un ensemble de ces mêmes molécules.

- Nous souhaitons apprendre à faire croître des solides moléculaires cristallins à composition variable dans lesquels peuvent être incorporés des composés invités afin d'améliorer les propriétés chimiques et physiques du solide.

- Nous souhaitons découvrir de nouvelles compositions de la matière telles que de nouveaux assemblages d'éléments chimiques ou de particules élémentaires.

- Nous souhaitons maîtriser la chimie d'espèces piégées afin de relâcher ces mêmes espèces dans un gaz, un liquide ou un solide, et ceci sous l'influence d'un produit chimique ou d'un champ magnétique ou électrique.

- Nous souhaitons comprendre et utiliser la chimie, les propriétés énergétiques et la spectroscopie des espèces radicalaires.

- Nous souhaitons développer de nouvelles approches théoriques qui permettent de comprendre les liaisons chimiques et les réactions. Nous souhaitons aussi être capables de comparer ces théories à des résultats expérimentaux.

En conclusion, je voudrais résumer les points suivants. Tout d'abord, la chimie est importante car beaucoup de sciences en dépendent. Dans certains cas, ces sciences, comme nous le savons maintenant, ne pourraient exister sans leurs fondements chimiques. Une deuxième raison rend la chimie importante : c'est le fait que la majorité des produits manufacturés de nos jours, dont nous dépendons tous et que nous considérons comme banals, sont le produit direct de la chimie. Enfin, il est essentiel que la chimie soit reconnue comme une science majeure et à part entière. Il est aussi important de noter que cette discipline réserve encore bien des questions auxquelles une réponse doit être apportée. Alors qu'à l'heure actuelle le soutien à la recherche appliquée est élevé, la nécessité et l'importance de continuer à soutenir la recherche fondamentale ne semblent pas être entièrement acceptées. Je pense que nous autres, les chimistes, devrions travailler dur pour que la recherche fondamentale en chimie soit reconnue et soutenue financièrement.

Encore une fois, je tiens à remercier la Société Française de Chimie pour l'honneur qu'elle me fait aujourd'hui. Je veux aussi exprimer mes vœux très sincères à la communauté des chimistes français pour la vigueur de leur chimie aussi bien fondamentale qu'appliquée.

Introduction aux processus chimiques atmosphériques

Gérard Mégie* *professeur, président du CNRS*

L'équilibre naturel de l'environnement terrestre résulte d'échanges permanents d'énergie et de matière entre l'atmosphère, les océans et la biosphère. Cet équilibre est dynamique et non statique et, depuis la formation de la Terre, il y a quatre milliards et demi d'années, la composition chimique de l'atmosphère a continûment changé à l'échelle des temps géologiques, passant d'une atmosphère originelle essentiellement réductrice, au mélange azote moléculaire (78 %)-oxygène moléculaire (21 %) qui caractérise l'atmosphère actuelle. L'apparition de la vie sur la Terre est d'ailleurs directement liée à ce caractère oxydant de l'atmosphère terrestre, qui constitue un fait unique dans l'ensemble des planètes du système solaire.

L'équilibre physico-chimique de l'atmosphère peut être décrit à partir de la notion de cycle. Les constituants majoritaires comme l'azote et l'oxygène, et à un degré moindre la vapeur d'eau, mais aussi minoritaires, en ce sens que leur concentration relative ne dépasse pas quelques millièmes voire quelques millionièmes de l'abondance totale, comme le gaz carbonique (350 ppm), le méthane (1,75 ppm), les oxydes d'azote (0,3 ppm), trouvent leur source à la surface de la Terre. Ils sont émis vers l'atmosphère par des processus physiques ou biologiques, et diffusent vers les altitudes supérieures, conséquence du brassage permanent horizontal et vertical des masses d'air. Sous l'influence du rayonnement solaire se produisent alors des interactions chimiques qui conduisent à une différenciation en fonction de l'altitude de la composition en constituants minoritaires, marquée par la formation de constituants réactifs, espèces radicalaires et oxydées, et de constituants plus stables, le plus souvent sous forme d'acides. Ces derniers constituent la dernière étape du cycle atmosphérique en étant éliminés de l'atmosphère par dépôt et destruction à la surface, ou, du fait de leur solubilité, par lessivage par les pluies. Cette compétition permanente entre mécanismes de photodissociation, de plus en plus intenses au fur et à mesure que l'on s'élève en altitude, et mécanismes d'oxydation qui, eux diminuent en fonction du contenu en oxygène de l'air caractérise les équilibres chimiques de l'atmosphère. Ceux-ci sont parfaitement illustrés par l'étude d'un constituant particulier, l'ozone, qui est formé par interaction photochimique directement dans l'atmosphère. Ainsi, dans la stratosphère[1] où réside 90 % de l'ozone, c'est le rayonnement solaire qui, en dissociant l'oxygène moléculaire, conduit à la formation d'ozone. Dans la troposphère[2], ce sont les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en présence d'oxydes d'azote et d'un rayonnement solaire moins intense qui conduisent principalement à la formation chimique des 10 % restant.

Jusqu'au début du XXe siècle, l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère, que les archives glaciaires et sédimentaires permettent de relier aux grandes oscillations climatiques, trouve son origine dans des phénomènes naturels. L'explosion démographique, le développement des activités industrielles et agricoles, la multiplication des moyens de transport ont entraîné au cours des cinquante dernières années un changement profond de notre environnement, traduit notamment par une modification de la composition chimique de l'atmosphère. En ce qui concerne l'ozone, celle-ci se traduit par une diminution des concentrations observées dans la stratosphère à des échelles de temps décennales, liées à la destruction catalytique par les composés chlorés d'origine anthropique. En revanche, dans la troposphère, l'augmentation des concentrations en hydrocarbures et oxydes d'azote ont conduit à une augmentation d'un facteur 4 des concentrations d'ozone à la surface dans l'hémisphère Nord et aux phénomènes de pollution oxydante qui atteignent maintenant la plupart des agglomérations urbaines.

Les trois parties qui suivent ont pour but de mettre en évidence le fonctionnement de la machine chimique atmosphérique qui tire son énergie de la source solaire et son efficacité des cycles catalytiques. Le premier article introduit les grands principes de la chimie atmosphérique - photodissociation, oxydation, cycles catalytiques - explicités par référence au cas de l'ozone. Le second traite de la complexité des schémas chimiques, en particulier lorsqu'il s'agit de traiter des mécanismes en atmosphère polluée, et fait le lien avec la chimie de la combustion. Le troisième est lui consacré aux processus de chimie multiphasiques, dont l'importance sera illustrée par les mécanismes de destruction de l'ozone stratosphérique dans les régions polaires.

* Institut Pierre Simon Laplace, Service d'Aéronomie CNRS, Université Pierre et Marie Curie, B 102, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.39.83. Fax : 01.44.27.37.76.
E-mail : gerard.megie@aero.jussieu.fr

Notes

1 Stratosphère : région de l'atmosphère entre la troposphère et la mésosphère, qui est épaisse d'une quarantaine de km.

2 Troposphère : région de l'atmosphère la plus voisine du sol, dont l'épaisseur augmente du pôle (8 km) à l'équateur (17 km).

La réactivité chimique de l'atmosphère

Gilles Poulet* *professeur*

Le rayonnement solaire et la photodissociation des gaz traces

On peut considérer l'atmosphère terrestre comme un gigantesque réacteur dans lequel l'énergie solaire va non seulement gouverner les processus dynamiques, mais également initier de multiples transformations chimiques, dites photochimiques. Si l'intensité totale moyenne du rayonnement solaire arrivant à l'extérieur de l'atmosphère est relativement constante (bien que des fluctuations existent), c'est le flux solaire qui est utilisé dans les calculs photochimiques.

Ce flux varie avec l'altitude et la longueur d'onde. Arrivant aux confins de l'atmosphère, le flux solaire correspond approximativement à l'émission d'un corps noir à une température d'environ 6 000 K. L'absorption ou la diffusion des photons solaires par les constituants atmosphériques modifie la distribution spectrale de ce flux. Ainsi, en traversant l'atmosphère, le flux solaire est atténué par la présence de l'oxygène, de l'ozone, de la vapeur d'eau, etc. qui absorbent les photons solaires dans différentes régions spectrales. Le flux est également atténué par la diffusion, en particulier celle due à la présence de l'aérosol atmosphérique. Et c'est ainsi que, dans la basse atmosphère, seul le rayonnement de longueur d'onde supérieure à environ 300 nm parviendra et sera « actif » pour produire des réactions photochimiques : on parle de « flux actinique ».

Ce flux actinique dépend évidemment de l'angle zénithal (inclinaison solaire par rapport à la verticale), ainsi que du pouvoir réfléchissant de la surface terrestre, appelé albedo, dont la grandeur dépend du type de surface (océans, sols nus ou couverts, etc.) et dont la valeur moyenne globale est de 0,30.

Finalement, on peut calculer la distribution spectrale de ce flux actinique, pour différentes altitudes, comme l'illustre la *figure 1*. Cette distribution du flux solaire permet d'expliquer toutes les réactions chimiques intervenant dans les différentes couches de l'atmosphère. Ainsi, la forte absorption du rayonnement solaire est essentiellement due à l'oxygène et à l'ozone (par O_2 pour des longueurs d'onde inférieures à 200 nm et par O_3 pour celles inférieures à 300 nm), ce qui a les conséquences suivantes :

1) aux basses altitudes, le rayonnement ultraviolet est totalement filtré par l'ozone et seuls les photons de faible énergie ($\lambda > 300$ nm) pourront initier des réactions chimiques dans la troposphère, telles celles qui conduisent à la production d'ozone lors des « pics » de pollution urbaine ;

2) dans la stratosphère, un certain fléchissement autour de 200 nm de l'absorption par l'oxygène et l'ozone entraîne la pénétration de photons de forte énergie jusqu'à 20 km d'altitude, ce qui va provoquer toute la chimie de l'ozone stratosphérique, et en particulier sa destruction par les composés d'origine anthropique.

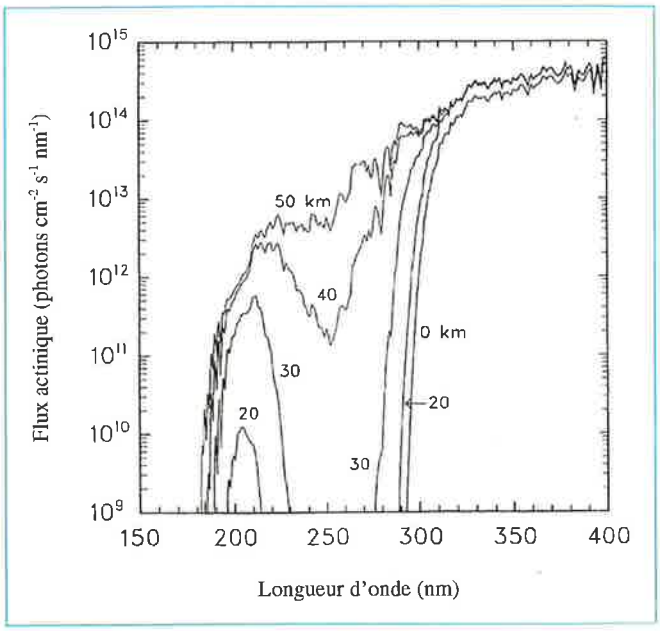


Figure 1 - Distribution spectrale du flux solaire lors de sa pénétration dans l'atmosphère (de 50 km à 0 km d'altitude).

Les principaux mécanismes chimiques atmosphériques présentés plus loin résultent de la photodissociation (ou photolyse) d'un certain nombre de molécules, relativement peu nombreuses par rapport à la multitude des gaz traces présents dans l'atmosphère. Ces molécules « photo-actives » possèdent des spectres d'absorption caractéristiques à partir desquels on peut calculer la vitesse de la réaction de photolyse. Par exemple, pour la molécule d'ozone (dont le maximum d'absorption est autour de 250 nm, dans le domaine dit « des bandes de Hartley »), la réaction de photolyse : $O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$ produit des espèces dont la notation spectroscopique indique qu'elles sont dans des états excités. La vitesse de cette réaction s'exprime simplement : $-d[O_3]/dt = j\,[O_3]$, où le coefficient de photodissociation j, exprimé en s^{-1}, peut être calculé par l'intégration suivante : $j = \sum \sigma(\lambda).\Phi(\lambda).I(\lambda)\,\delta\lambda$.

* Université d'Orléans, LPCE CNRS, 3A, avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2. Tél. : 02.38.25.52.62. Fax : 02.38.49.46.72.
E-mail : poulet@cnrs-orleans.fr

Dans cette expression, $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption de la molécule d'ozone (connue expérimentalement), $\Phi(\lambda)$ est appelé le rendement quantique de photodissociation (nombre de molécules dissociées par photon absorbé) et $I(\lambda)$ est l'intensité du flux actinique à l'altitude considérée. Pour O_3, la valeur du rendement quantique, voisine de 1 jusqu'à 290 nm, chute à une valeur nulle aux plus grandes longueurs d'ondes. Toutefois, des expériences récentes en laboratoire ont montré que cette valeur n'était pas complètement nulle au-delà de 290 nm, c'est-à-dire que la dissociation de O_3 produisant des atomes d'oxygène excités n'est pas négligeable dans ce domaine spectral, ce qui a un impact significatif sur la photochimie de la basse atmosphère.

Une autre molécule atmosphérique photochimiquement active est le dioxyde d'azote dont la photodissociation produit des atomes d'oxygène dans l'état fondamental :

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P).$$

Ce processus, très important pour la chimie atmosphérique, est très efficace au-delà de 300 nm (donc dans la troposphère) et jusqu'à 400 nm (longueur d'onde au-delà de laquelle le rendement quantique de cette réaction devient nul). La formation de l'oxygène atomique $O(^3P)$ est instantanément suivie dans l'atmosphère de la réaction trimoléculaire :

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \text{ (où } M = O_2 \text{ et } N_2)$$

C'est pourquoi, en milieu pollué où sont présentes de fortes concentrations d'oxydes d'azote, la photodissociation de NO_2 sera la source d'ozone. Ceci est développé plus loin.

Le formaldéhyde (HCHO) et l'acide nitreux (HONO) sont deux autres molécules qui se photodissocient dans la troposphère, la première possédant deux voies réactionnelles :

$$H_2CO + h\nu \rightarrow HCO + H \text{ et } H_2CO + h\nu \rightarrow H_2 + CO,$$

et l'autre pouvant être une source additionnelle de OH :

$$HONO + h\nu \rightarrow OH + NO.$$

Enfin, dans la stratosphère, donc dans la région spectrale voisine de 200 nm, d'autres molécules peuvent subir des réactions de photodissociation, comme les molécules de chlorofluorocarbures, ce qui produira des atomes de chlore initiant la destruction de l'ozone (décrite plus loin).

La conséquence commune de toutes ces réactions photochimiques est la production de fragments moléculaires, atomes ou radicaux libres, espèces éminemment réactives et responsables de toute la chimie atmosphérique. L'espèce clé de cette chimie est le radical libre OH, qui est majoritairement produit à la suite de la réaction de photolyse de l'ozone. En effet, les atomes d'oxygène excités, $O(^1D)$, vont instantanément réagir avec des molécules de vapeur d'eau atmosphérique pour produire des radicaux OH. En fait, cette réaction est en compétition avec un processus de désexcitation ramenant une fraction des atomes d'oxygène excités à l'état fondamental, $O(^3P)$:

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\,OH$$

$$O(^1D) + M \text{ (} M = O_2 \text{ et } N_2) \rightarrow O(^3P) + M$$

Les radicaux OH ainsi formés réagissent très rapidement avec d'autres molécules, ce qui confère à ces radicaux des concentrations dans l'atmosphère excessivement faibles (des fractions de ppt ou de 10^{-12}), concentrations que l'on peut facilement estimer par application du principe de l'état quasi stationnaire, classique en cinétique chimique. Par ailleurs, nombre de mécanismes chimiques dans l'atmosphère, engendrés par les réactions de ces radicaux libres, seront de nature cyclique : en effet, agissant en catalyseurs de ces mécanismes en chaînes, les radicaux sont régénérés dans des étapes de propagation avant d'être piégés, par une étape de terminaison de chaîne, sous forme de molécules plus ou moins stables, appelées réservoirs. C'est pourquoi les espèces chimiques atmosphériques sont habituellement réparties, à l'intérieur de chaque famille, entre espèces actives et espèces réservoirs. Ces réservoirs sont définitifs si la molécule stable est éliminée de l'atmosphère (par exemple, par dissolution dans une gouttelette d'eau), ou temporaires si la molécule relargue, au bout d'un certain temps, le radical libre. Des exemples de cycles catalytiques sont donnés plus loin.

L'oxydation dans la troposphère « naturelle »

Les radicaux OH, dont on vient de voir le mode de production atmosphérique, vont réagir dans la troposphère non polluée, c'est-à-dire loin des sources d'émissions anthropiques, avec des espèces traces atmosphériques. Ce sont essentiellement les réactions avec CO et CH_4 (respectivement à 75 et 25 % environ) qui « consommeront » OH :

$$OH + CO \rightarrow H + CO_2$$

$$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$$

Ces étapes constituent par ailleurs l'initiation de l'oxydation du monoxyde de carbone et du méthane, dont le mécanisme se poursuit en produisant d'autres radicaux libres, les radicaux peroxyles (RO_2, R = H ou CH_3) :

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

$$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$$

En atmosphère « propre », ces nouveaux radicaux vont réagir entre eux pour produire des espèces moléculaires plus stables :

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$$

Les radicaux HO_x ($HO_x = OH + HO_2$) peuvent également être interconvertis par la réaction :

$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2\,O_2$$

Ainsi, en présence du flux solaire, la concentration diurne à l'état stationnaire des radicaux OH en troposphère non polluée peut être calculée à partir des concentrations des gaz traces moléculaires ci-dessus et des paramètres cinétiques des réactions concernées. La valeur obtenue par ce simple calcul, $[OH] \approx 1 \times 10^6$ molécule cm^{-3}, a été vérifiée par des mesures directes actuellement possibles des radicaux OH dans la troposphère (par des techniques d'absorption ou de fluorescence, par exemple).

Puisque les radicaux OH sont très réactifs, ils vont également initier l'oxydation de la majorité des composés organiques volatils (COV) présents dans l'atmosphère. La connaissance de la constante de vitesse (k) de la réaction initiale : OH + COV → produits, permet de déterminer la durée de vie atmosphérique de ces COV : $\tau = 1/\,k \times [OH]$. Ces durées de vie varient de quelques heures (pour l'α-pinène, émis par la végétation) à quelques années (environ 10 pour

le méthane). Une telle variation est directement liée à la variation de la réactivité chimique des COV vis-à-vis de OH, elle-même dépendant de la structure moléculaire des COV : ainsi la réaction d'abstraction par OH d'un atome d'hydrogène des molécules d'hydrocarbures saturés sera lente, alors que l'addition de OH sur un COV possédant une double liaison ou un noyau aromatique sera rapide.

La teneur moyenne en radicaux HO_x de la troposphère dépend donc du flux radiatif solaire (par la photolyse de O_3) et du contenu de la troposphère en CH_4, CO et autres COV. La répartition du méthane, du fait de sa grande durée de vie, est homogène dans l'atmosphère : il n'y a pas de disparité entre les deux hémisphères. Le contenu actuel de l'atmosphère en méthane est de 1,7 ppm, alors qu'il était de 0,7 ppm avant l'ère industrielle. Cette accumulation (de 1% en moyenne par an) résulte des sources anthropiques croissantes (par les ruminants, par les rizières, par les feux de biomasse, etc.). Pour le monoxyde de carbone et un grand nombre de COV aux durées de vie chimiques plus courtes, il n'y a pas d'homogénéisation par la dynamique des masses d'air atmosphérique. Ainsi CO, qui possède également une large part d'émissions d'origine anthropique, sera plus abondant dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud (typiquement d'un facteur 2).

Si CH_4 et CO régulent globalement la teneur atmosphérique en radicaux OH, d'autres sources ont été récemment suggérées dans la haute troposphère, en particulier aux latitudes tropicales où la convection rapide peut introduire des COV à relativement courtes durées de vie. Ainsi, des teneurs inattendues en COV oxygénés (tels que l'acétone) ont été mesurées dans cette haute troposphère où les processus photochimiques subis par ces composés conduisent à une source additionnelle importante de radicaux HO_x. Ceci a pour conséquence d'agir sur la concentration d'ozone dans la haute troposphère. Or, les calculs de transfert radiatif, appliqués à l'évaluation du rôle de l'ozone comme gaz à effet de serre, montrent une très grande sensibilité à la concentration de O_3 dans cette région de l'atmosphère.

La chimie de l'ozone stratosphérique

Dans la plus haute atmosphère (stratosphère), l'ozone joue également un rôle primordial. Sa concentration stationnaire résulte de la photodissociation de l'oxygène et de trois autres réactions :

$$O_2 + h\nu\ (\lambda < 242\ \text{nm}) \rightarrow O + O$$
$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M\ \ (M = O_2 \text{ ou } N_2)$$
$$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$$
$$O + O_3 \rightarrow 2\,O_2$$

La couche d'ozone résulte donc d'un équilibre entre ses réactions de formation et de disparition. A partir de ce mécanisme (cycle de Chapman proposé en 1930) et utilisé dans les modèles prenant en compte la chimie et le transport, les concentrations calculées pour l'ozone sont supérieures aux valeurs mesurées. D'autres processus de disparition de l'ozone doivent donc être considérés. Ce sont des cycles catalytiques que l'on peut schématiser ainsi :

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2$$
$$XO + O \rightarrow X + O_2$$

Bilan :

$$O + O_3 \rightarrow 2\,O_2$$

Les espèces actives X et XO, qui sont les catalyseurs de ces cycles, sont essentiellement OH (et HO_2), NO (et NO_2), Cl et Br (et ClO et BrO). Les précurseurs de ces espèces X et XO sont majoritairement transportés dans la stratosphère à partir de la troposphère. Pour OH, la source est essentiellement la réaction de $O(^1D)$ avec la vapeur d'eau, bien que celle-ci soit présente à des teneurs très faibles dans la stratosphère, milieu extrêmement déshydraté (on admet que la moitié de la teneur en eau de la stratosphère provient indirectement de l'oxydation du méthane). Pour les NO_x, c'est le protoxyde d'azote N_2O qui, par réaction avec $O(^1D)$, est la source majeure de NO.

Enfin, pour les espèces halogénées, ce sont les dérivés chlorés et chlorofluorés du méthane, CH_3Cl, CCl_4, CF_2Cl_2 et $CFCl_3$ qui seront sources de Cl et le bromure de méthyle CH_3Br et les dérivés bromofluorés, tels que CF_3Br, qui seront sources de Br. Pour chaque cycle, les espèces vont se répartir entre leurs formes actives et leurs réservoirs. A titre d'exemple, considérons le cycle des halogènes. Les atomes Cl sont donc produits dans la stratosphère par photodissociation autour de 200 nm des espèces sources principales (voir le début de l'article), CCl_4 et les CFC : CF_2Cl_2 et $CFCl_3$, qui sont intégralement transportées dans la stratosphère en l'absence de puits troposphérique (une faible fraction de CH_3Cl atteint la stratosphère du fait de sa réaction avec OH dans la troposphère). Le cycle suivant prend alors place :

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$$

Bilan :

$$O + O_3 \rightarrow 2\,O_2$$

Les principales espèces réservoirs de Cl et ClO sont HCl et $ClONO_2$ produites par les réactions :

$$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$$
$$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$$

A côté du chlore, du brome actif est également produit sous forme d'atomes de brome par la photodissociation de CF_3Br et d'autres dérivés bromofluorés, ainsi que par l'oxydation de CH_3Br initiée par le radical OH. Les dérivés bromofluorés (Halons) utilisés comme agents extincteurs sont intégralement transportés dans la stratosphère tandis que CH_3Br ne l'est que partiellement. Ce dernier composé possède des sources anthropiques, étant utilisé comme agent de fumigation des sols. Les espèces Br et BrO, ainsi produites dans la stratosphère, vont catalyser des cycles de destruction de l'ozone semblables à ceux du chlore. Toutefois, bien que le brome et le chlore appartiennent à la même famille chimique, leur réactivité est différente et les cycles initiés par Br seront beaucoup plus longs que ceux du chlore. Ceci est principalement dû à l'absence de piègeage de Br par CH_4, contrairement à Cl. Il en résulte que l'efficacité du brome à détruire l'ozone est 50 à 100 fois supérieure à celle du chlore, par unité moléculaire. Heureusement, le contenu en brome de la stratosphère est notablement plus faible que celui en chlore (actuellement, la charge en brome de la stratosphère est d'environ 15 pptv (ou 15 mm^3/m^3), celle en chlore de 3,5 ppbv (ou 3,5 cm^3/m^3)).

Des cycles catalytiques similaires existent dans la stratosphère pour les autres espèces HO_x et NO_x. Des cycles mixtes sont également à considérer, où interviennent à la fois des espèces de deux familles (par exemple celle des ClO_x et celle des NO_x). Ainsi, en prenant en compte tous les cycles catalytiques ainsi que les concentrations mesurées des espèces sources de X et XO, on reconstitue correctement les profils verticaux de l'ozone stratosphérique. L'importance relative de chacun des cycles initiés par les différentes espèces est fonction de l'altitude. Mais ce sont les cycles catalysés par les halogènes qui ont principalement conduit à la diminution de la couche d'ozone, du fait de l'accroissement de la concentration atmosphérique des précurseurs. Cette chimie simplifiée est celle qui se produit dans la stratosphère dite globale dont on sait que la teneur en ozone a diminué significativement depuis que la charge en chlore a augmenté. Ainsi, la diminution d'ozone par décennie est comprise entre 2 et 6 %, suivant les bandes de latitudes considérées.

Des disparitions d'ozone plus marquées se produisent dans la stratosphère polaire qui est le siège des fameux « trous d'ozone », observés d'abord dans l'Antarctique, depuis une vingtaine d'années. Ces phénomènes n'ont pu être interprétés par la simple prise en compte de la chimie radicalaire en phase gazeuse résumée ci-dessus. En effet, l'existence de nuages stratosphériques polaires provoque une chimie hétérogène qui aura pour conséquence, entre autres, de modifier la nature des réservoirs des composés chlorés. Ceci est détaillé plus loin. Il en résulte une photochimie particulière qui, lors du printemps polaire, va provoquer une augmentation spectaculaire de la concentration des radicaux ClO. Et une destruction massive de l'ozone va alors se produire, jusqu'à une disparition totale à certaines altitudes. Là encore, ce sont des mécanismes cycliques en phase gazeuse initiés par les radicaux ClO (et différents de ceux décrits plus haut) qui vont prendre place. Il s'agit d'une part du cycle suivant (dit du dimère de ClO) qui explique environ 70 % de la perte d'ozone :

$$ClO + ClO + M \rightarrow ClOOCl + M$$
$$ClOOCl + h\nu \rightarrow 2\,Cl + O_2$$
$$2 \times (Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2)$$

Bilan :

$$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$$

La part restante de la perte d'ozone provient du cycle couplant le chlore et le brome :

$$ClO + BrO \rightarrow Cl + Br + O_2$$
$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$
$$Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$$

Bilan :

$$2\,O_3 \rightarrow 3\,O_2$$

Conclusion

On constate donc que les transformations chimiques se produisant dans n'importe quelle partie de l'atmosphère mettent systématiquement en jeu des radicaux libres, catalyseurs de multiples cycles conduisant, par exemple, à l'oxydation des COV dans la troposphère ou à la destruction de l'ozone dans la stratosphère. Le rayonnement solaire est à l'origine de la production de ces radicaux. Pour mieux comprendre cette photochimie, il faut d'une part étudier la réactivité de ces radicaux (en particulier ceux provenant des molécules plus complexes présentes dans la troposphère, comme les COV oxygénés ou aromatiques) et, d'autre part, mesurer plus systématiquement leurs concentrations atmosphériques. Ceci est possible grâce aux études en laboratoire (couplées à des calculs de chimie théorique) et aux mesures *in situ* - actuellement en plein développement - de ces espèces dont la teneur dans l'atmosphère est extrêmement faible.

SANOFI-SYNTHELABO
www.sanofi-synthelabo.fr

La modélisation des processus chimiques de la troposphère

Gérard Scacchi* *professeur,* **Frédérique Battin-Leclerc**** *chargée de recherche CNRS*

Mécanismes de formation des polluants issus des procédés de combustion

La prédiction de l'évolution des constituants atmosphériques requiert, en plus de la compréhension des phénomènes de transport (échanges verticaux et horizontaux) et de déposition (sèche et humide), une description détaillée de la chimie mise en œuvre. Dans la troposphère, la formation d'ozone et des autres oxydants implique des mécanismes chimiques complexes qui mettent en jeu les radiations solaires, les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures (le méthane et les composés organiques volatils (COV)). Notons que, durant le siècle dernier, les niveaux de méthane, des hydrocarbures et de CO se sont accrus d'environ 0,5 à 2 % par an et que les émissions de NO_x ont été multipliées par 7. Le méthane est principalement émis par les rizières, les ruminants, les décharges à ordures et les pertes des installations gazières et, en zone rurale, les COV ont une origine essentiellement naturelle à partir de la végétation. Mais en zone urbaine, les émissions de NO_x, CO et COV résultent principalement de la combustion des combustibles fossiles dans les moteurs à combustion interne. La production de NO est essentiellement due aux réactions entre azote et oxygène par les processus suivants, où interviennent atomes et radicaux libres :

$$O + N_2 \leftrightarrow NO + N \quad (1)$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O \quad (2)$$

$$N + OH^{\cdot} \leftrightarrow NO + H^{\cdot} \quad (3)$$

mais est aussi favorisée par la présence, dans les carburants, de composés organiques par la réaction :

$$CH + N_2 \leftrightarrow HCN + N \quad (4)$$

suivie des réactions (2) et (3), qui permet d'expliquer la rapide production de NO dans les fronts de flamme. Les COV proviennent de la fraction de carburant imparfaitement brûlée qui est émise à l'échappement du moteur. CO est, lui, un important intermédiaire de la combustion des composés organiques. Les réactions suivantes montrent comment il est formé lors de la combustion d'une substance organique notée RH (pour mettre en évidence l'existence d'un atome d'hydrogène susceptible d'être arraché par le radical libre $OH^{\cdot}$). Par souci de clarté, on présente le cas de l'oxydation d'un hydrocarbure léger, le propane, C_3H_8.

$$\underset{(RH)}{C_3H_8} + OH^{\cdot} \rightarrow \underset{(R^{\cdot})}{{}^{\cdot}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + H_2O \quad (5)$$

$$\underset{(R^{\cdot})}{{}^{\cdot}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + O_2 \leftrightarrow \underset{(RO_2^{\cdot})}{{}^{\cdot}OOCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \text{ (radical peroxy)} \quad \text{(température < 800 K)} \quad (6)$$

$${}^{\cdot}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_3^{\cdot} \quad \text{(température > 800 K)} \quad (7)$$

$$\underset{(RO_2^{\cdot})}{{}^{\cdot}OOCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \leftrightarrow \underset{({}^{\cdot}QOOH)}{HOOC^{\cdot}H\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \quad (8)$$

$$HOOC^{\cdot}H\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \rightarrow OH^{\cdot} + O{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \text{ (aldéhyde)} \quad (9)$$

$$O{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + OH^{\cdot} \rightarrow CH_3CH_2C^{\cdot}{=}O + H_2O \quad (10)$$

$$CH_3CH_2C^{\cdot}{=}O \rightarrow \mathbf{CO} + C_2H_5^{\cdot} \quad (11)$$

Ces réactions ne représentent, en fait, qu'une des multiples voies d'oxydation (partielle) du propane. Il existe, en effet, deux types de radicaux $R^{\cdot}$ et $RO_2^{\cdot}$, cinq radicaux isomères ${}^{\cdot}QOOH$ obtenus par isomérisation des radicaux $RO_2^{\cdot}$ et donc plusieurs chemins parallèles de décomposition des radicaux ${}^{\cdot}QOOH$. Le chemin présenté ci-dessus est le seul conduisant à un aldéhyde. Celui-ci, attaqué par $^{\cdot}OH$, conduit, finalement, à la formation de CO. On remarquera que, même pour un hydrocarbure léger comme le propane, le mécanisme complet de combustion est déjà fort complexe (plusieurs centaines de processus élémentaires). Il n'est donc pas surprenant que l'oxydation d'alcanes lourds fasse intervenir des milliers de réactions (≈ 7 900 pour le n-décane $C_{10}H_{22}$). On constatera, dans la suite du texte, que les réactions précédentes ont des points communs avec celles impliquées dans l'oxydation troposphérique des composés organiques.

Oxydation troposphérique des composés organiques en atmophère polluée

Comme on l'a vu dans l'article précédent, les radiations solaires ultraviolettes (UV) conduisent à la photodissociation de l'ozone et à la formation d'atomes d'oxygène excités (O^1D), précurseurs des radicaux hydroxyles ($^{\cdot}OH$). Ces radicaux sont à la base de la dégradation de la majorité des molécules organiques présentes, par le mécanisme suivant, également schématisé sur la *figure 1* :

ENSIC, Département de chimie physique des réactions, 1, rue Grandville, 54000 Nancy.
* Tél. : 03.83.17.50.06. Fax : 03.83.37.81.20.
E-mail : Gerard.Scacchi@ensic.inpl-nancy.fr
** Tél. : 03.83.17.51.25. Fax : 03.83.37.81.20.
E-mail : Frederique.Battin-Leclerc@ensic.inpl-nancy.fr

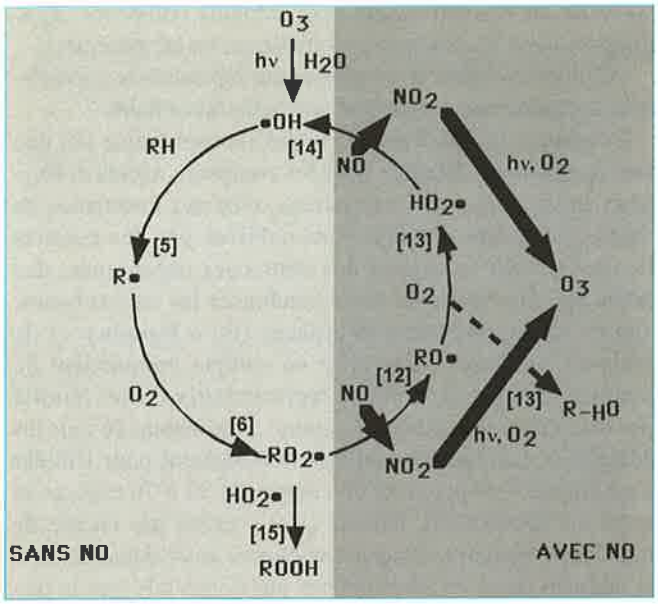


Figure 1 - La formation d'ozone lors de l'oxydation troposphérique des composés organiques.

$$RH + \cdot\underline{OH} \rightarrow R\cdot + H_2O \quad (5)$$

$$R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot \quad (6)$$

$$RO_2\cdot + NO \rightarrow RO\cdot + \mathbf{NO_2} \quad (12)$$

$$RO\cdot + O_2 \rightarrow R_{-H}O \text{ (composés oxygénés)} + HO_2\cdot \quad (13)$$

$$HO_2\cdot + NO \rightarrow \cdot\underline{OH} + \mathbf{NO_2} \quad (14)$$

$$RO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow ROOH + O_2 \quad (15)$$

$$RO_2\cdot + NO_2 \rightarrow RO_2NO_2 \quad (16)$$

On notera que les processus (5) et (6) sont communs aux mécanismes de combustion et d'oxydation troposphérique.

Ce mécanisme très simplifié de la dégradation oxydante diurne des composés organiques permet de faire un certain nombre de constatations :

• Comme on l'a vu dans l'article précédent, dans le cas de l'oxydation du méthane en atmosphère non polluée (concentration d'oxyde d'azote très faible), on observe la formation, par la réaction (15), de composés hydroperoxydes stables qui peuvent se dissoudre dans les nuages. En considérant les processus présentés dans l'article précédent, on obtient les bilans suivants (en présence de rayonnement UV) :

$$RH + O_3 + CO = ROOH + CO_2$$

ou

$$RH + 2\,O_3 = ROOH + 2\,O_2$$

qui traduisent donc une consommation d'ozone.

• En revanche, en zone polluée, lorsque la concentration d'oxyde d'azote est importante, la réaction (12) devient plus rapide que la réaction (15). Dans ce cas, pour chaque molécule organique consommée, on observe la formation de deux molécules de dioxyde d'azote (NO_2) selon la stoechiométrie

$$RH + 2\,O_2 + 2\,NO = R_{-H}O + H_2O + 2\,NO_2$$

(somme des processus (5), (6), (12), (13) et (14)).

Comme on l'a vu, les molécules de NO_2 sont rapidement photodissociées en présence de radiations solaires visibles ($\lambda < 420$ nm) et conduisent à la formation d'atomes d'oxygène (O^3P), puis d'ozone par réaction avec l'oxygène moléculaire selon les réactions suivantes :

$$\mathbf{NO_2} + h\nu \rightarrow NO + O^3P \quad (17)$$

$$O_2 + O^3P \rightarrow \mathbf{O_3} \quad (18)$$

• Comme le montre la *figure 1*, les radicaux hydroxyles sont régénérés dans ce mécanisme qui constitue donc un cycle catalytique dont le bilan est donné par l'équation globale suivante (somme des processus (5), (6), (12), (13), (14), (17) et (18)) :

$$RH + 4\,O_2 = R_{-H}O + H_2O + 2\,O_3$$

(en présence de rayonnement visible)
qui conduit à une formation d'ozone.

• Parmi les produits d'oxydation formés, on trouve le monoxyde de carbone qui peut réagir par les réactions suivantes :

$$CO + \cdot\underline{OH} \rightarrow H\cdot + CO_2 \quad (19)$$

$$H\cdot + O_2 \rightarrow HO_2\cdot \quad (20)$$

On notera que ces processus sont à l'origine de la formation des radicaux $HO_2\cdot$ en atmosphère propre (*cf.* article précédent) et conduisent, dans ce cas, à une consommation d'ozone, alors qu'en présence de NO, ils aboutissent, au contraire à la formation d'ozone (processus (14), (17) et (18)).

• Les composés oxygénés formés sont principalement des composés carbonylés (aldéhydes, cétones) qui, par photolyse ou par réaction avec les radicaux hydroxyles, vont d'abord conduire à des radicaux acyles de type R-C·=O. Ces radicaux réagissent, selon le mécanisme précédent, par des voies multiples conduisant à des produits très variés. En particulier, leur oxydation en radicaux peroxyacyles (R-CO-OO·), réagissant ensuite par la réaction (16), peut conduire à la formation des nitrates de peroxyacyle, dont l'exemple le plus simple est le nitrate de peroxyacétyle (de formule : CH_3-C(=O)-O-O-NO_2) dérivé de l'acétaldéhyde. Ce composé, appelé communément PAN, est un lacrymogène puissant qui est caractéristique des brouillards photochimiques.

• De façon surprenante, en présence de fortes concentrations d'oxyde d'azote, il y a disparition d'ozone. Ceci est dû, pour partie, à la réaction (21) :

$$O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2 \quad (21)$$

Ce phénomène est illustré par la *figure 2*, qui présente des courbes iso-concentrations maximum d'ozone, calculées par

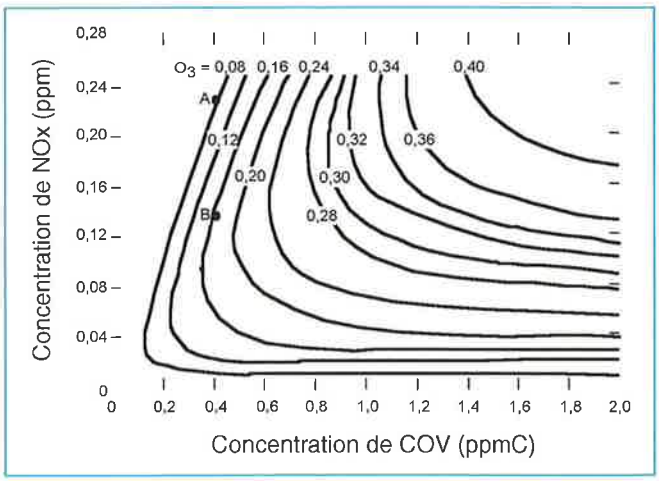


Figure 2 - Courbes iso-concentrations maximum d'ozone, en ppm, calculées par modélisation, en fonction des teneurs en NO_x et en COV pour une agglomération (d'après « Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère », rapport n° 30, Académie des sciences, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 1993).

modélisation, en fonction des teneurs en NO_x et en COV pour une agglomération. On constate que, par exemple, pour une concentration relativement faible en COV (400 ppb), une variation de la concentration de NO_x de 240 ppb (point A) à 120 ppb (point B), soit une diminution de 50 %, entraîne une augmentation de 100 % du maximum de concentration d'ozone qui passe de 80 à 160 ppb. Ainsi, les maximums de concentration d'ozone ne sont pas observés dans les centres urbains (où la concentration de NO est importante), mais plutôt dans les zones périphériques, à l'intérieur d'un panache dont la position dépend des conditions météorologiques. Dans le cas de l'agglomération parisienne, par exemple, les plus fortes concentrations d'ozone (jusqu'à 150 ppb) sont fréquemment observées au-dessus de la forêt de Rambouillet.

La chimie des oxydes d'azote est très complexe car elle met en jeu plusieurs autres composés azotés, tels les radicaux $NO_3^{\cdot}$ qui, durant la nuit, ont un rôle similaire à celui des radicaux hydroxyles pour initier les dégradations oxydantes, ou HNO_3 qui contribue, avec H_2SO_4, à l'accroissement de l'acidité des précipitations, phénomène appelé « pluies acides ». La principale source d'acide nitrique dans la troposphère est la réaction de NO_2 avec les radicaux $^{\cdot}OH$, mais il existe une contribution significative des réactions des radicaux $NO_3^{\cdot}$ avec les composés organiques durant la nuit. Les radicaux $NO_3^{\cdot}$, formés par réaction entre NO_2 et l'ozone, sont, en effet, facilement photolysables ($\lambda < 670$ nm) et, de ce fait, leur concentration n'est importante que la nuit.

Ce qui précède donne un aperçu de la complexité des mécanismes en chimie troposphérique et de l'équilibre subtil entre formation et disparition pour certaines espèces, en particulier pour l'ozone.

Problèmes posés lors des modélisations de la qualité de l'air

Pour obtenir un modèle complet de la chimie gouvernant la qualité de l'air d'une zone spécifique, il faut écrire les réactions de dégradation pour tous les COV émis dans cette zone, ainsi que pour tous les composés formés par ces dégradations. On obtient ainsi rapidement des modèles de grande taille, contenant un nombre considérable d'espèces et de réactions. Un mécanisme détaillé de la dégradation oxydante des COV pourrait contenir plus de 20 000 réactions et plusieurs milliers de réactifs et produits.

Comme on l'a vu précédemment, les modélisations en chimie atmosphérique et en combustion sont basées sur les réactions des mêmes espèces (réactions (5) et (6) par exemple) mais dans des domaines de température différents. En effet, les radicaux peroxy ($RO_2^{\cdot}$) sont des composés clés de la chimie dans les moteurs et les réactions induites par ces espèces sont responsables de l'apparition d'auto-inflammations et, en particulier, du phénomène de cliquetis. Cette part de chimie commune fait que ces deux types de modélisations sont confrontés aux deux mêmes problèmes importants :

- Comment modéliser des réactions chimiques pour lesquelles il y a un manque d'informations cinétiques et mécanistiques ? (on connaît mal les mécanismes de dégradation oxydante ou de combustion pour certains composés organiques comme les composés aromatiques ou biogéniques).

- Comment obtenir des modèles qui représentent correctement la chimie tout en gardant une taille raisonnable ?

La plupart des modèles de chimie atmosphérique ont une base de réactions détaillée pour les composés azotés et oxygénés inorganiques (14 composés), avec des constantes de vitesse provenant d'évaluations publiées par des comités d'experts. Pour la chimie des composés organiques, des méthodes sont utilisées pour condenser les mécanismes, comme le regroupement d'espèces (ou « lumping ») de structure similaire, ou la prise en compte uniquement de quelques composés modèles représentatifs d'une famille (par exemple, l'acétaldéhyde comme représentant de tous les aldéhydes). Les modèles utilisés actuellement pour simuler la qualité de l'air prennent en compte de 30 à 70 espèces et de 80 à 250 réactions. Notons qu'il n'existe pas encore de modèles de moteurs utilisant une chimie aussi détaillée, tout en incluant aussi les phénomènes physiques tels que la turbulence.

Bien entendu, la plupart de ces modèles atmosphériques ne sont plus basés uniquement sur des réactions élémentaires, mais sur des réactions très globalisées dont les paramètres doivent être ajustés. Cet ajustement s'effectue par comparaison entre les résultats simulés et des résultats expérimentaux obtenus en chambre de simulation atmosphérique, un équipement permettant de reproduire artificiellement les conditions de l'atmosphère, mais en s'affranchissant des phénomènes de transport. Une telle chambre peut se composer d'un sac en Teflon éclairé par une lampe simulant le rayonnement solaire et rempli d'air contenant des quantités initiales connues de NO_x et de COV, ainsi que d'un dispositif permettant d'analyser l'air au cours de l'expérience. Il existe également des chambres de simulation de grand volume et à irradiation naturelle telles que celles de 204 m^3 récemment installées à Valence (Espagne) dans le cadre d'une collaboration européenne.

Conclusion

De grands progrès ont été réalisés durant ces dernières années dans la compréhension de la chimie de la dégradation des composés organiques émis dans la troposphère et les modèles actuels peuvent prévoir assez correctement les maximums locaux d'ozone et la formation des autres composés oxydants. Mais les incertitudes liées à ces modèles (réactions pas ou mal connues, réduction des mécanismes trop importante, incertitudes des mesures en chambres de simulation...) rendent encore difficile leur utilisation pour prévoir une stratégie de contrôle de l'ozone troposphérique, par exemple pour prédire l'effet de la réduction de l'émission de certains COV. Enfin, il a été montré que la prise en compte du rôle de la chimie hétérogène (à la surface de l'aérosol atmosphérique) ou multiphasique (dans la phase aqueuse atmosphérique : nuages, pluies) était nécessaire dans ces modèles. C'est pourquoi des recherches actives sont menées actuellement dans ce domaine (*cf.* article de Ph. Mirabel).

Les processus multiphasiques

Philippe Mirabel* professeur

L'atmosphère est généralement considérée comme étant un milieu gazeux et, de ce fait, il n'est pas surprenant que son étude ait surtout concerné les sources, puits et transformations photochimiques des innombrables gaz qui y sont présents à l'état de traces. Bien sûr, la présence de matière condensée sous forme d'hydrométéores (gouttelettes ou cristaux de glace en suspension dans les brouillards et les nuages) est facilement notable, mais ces mêmes hydrométéores ont surtout été étudiés sous leur aspect microphysique (formation des gouttelettes, déclenchement de la pluie, etc.) et beaucoup moins pour leur participation à la chimie atmosphérique. Sans doute plus méconnu est le rôle que peuvent jouer les aérosols atmosphériques, particules en suspension dans l'atmosphère, et dont la concentration extrêmement faible (rapport de mélange volume des particules/volume d'air $\approx 10^{-10}$), ne laisse pas supposer qu'ils peuvent jouer un rôle considérable dans l'équilibre radiatif et physico-chimique de l'atmosphère. Encore une fois, c'est pour leur influence sur la microphysique de formation ou de transformation des hydrométéores (ils portent alors le nom de noyaux de condensation, noyaux glaçogènes, etc.) que leur étude a commencé et, dès 1881, Aitken, un pionnier de la physique atmosphérique affirmait : « *Without the dust particles in the atmosphere, there will be no haze, no fog, no clouds and therefore probably no rain* ». On pourrait d'ailleurs rajouter « aucune vie sur la terre », du moins sous la forme que nous connaissons à l'heure actuelle. En effet, en l'absence de certaines catégories d'aérosols, les propriétés de l'eau dans l'atmosphère seraient considérablement modifiées, la température de congélation passant à environ - 41 °C. Comme nous venons de l'indiquer, les « particules » dans l'atmosphère sont surtout connues pour le rôle qu'elles jouent en facilitant les transitions de phase de l'eau atmosphérique. Par contre, leur influence sur la chimie est un sujet d'étude récent. D'abord jugés peu efficaces (par manque de surfaces ou de volumes disponibles pour les réactions hétérogènes), puis trop compliqués (mélanges d'aérosols aux multiples propriétés mal définies), les processus hétérogènes ont vu leur rôle devenir prépondérant lorsqu'il a fallu, par exemple, expliquer la formation du « trou d'ozone » stratosphérique.

La matière condensée dans l'atmosphère

Le terme très général de matière condensée recouvre en fait une très large variété de particules, liquides ou solides, qui diffèrent par leur taille, morphologie, composition chimique, origine, etc. Ces particules se distinguent aussi par leurs qualificatifs qui diffèrent en général selon le champ d'application (aérosol, noyaux d'Aitken, noyau de condensation, aérosol ultrafin, mode nucléation, hydrométéores, poussières, fumées, suies, etc.).

De plus, la matière condensée comprend des particules dont la taille s'étend sur plusieurs ordres de grandeur (*tableau I*), depuis les particules ultrafines (de quelques nanomètres) jusqu'aux particules constitutives des nuages ou brouillards (liquide surfondu ou non, solide) et dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de microns (mais plus de 90 % des aérosols en suspension dans l'atmosphère ont des dimensions inférieures à 0,1 µm) (*figure 1*). Ici réside déjà une des difficultés majeures puisqu'il n'existe aucune technique propre à caractériser complètement la taille, la forme et la surface de cet aérosol. De plus, les modes de production sont eux-mêmes très variés (volcanisme, érosion, embruns marins, combustions, conversion gaz-particules, condensation, congélation, etc.), ce qui influe énormément sur leurs propriétés physiques, sur leurs compositions chimiques et donc sur leur réactivité (*tableau II*). Chaque particule est donc une entité unique, difficile à caractériser complètement.

Il existe toutefois des circonstances où l'aérosol est relativement bien caractérisé, c'est le cas notamment de l'aérosol sulfaté stratosphérique ou encore de l'aérosol marin (troposphérique). Pour illustrer l'importance des réactions hétérogènes sur les aérosols, nous prendrons comme exemple l'explication de la formation du « trou d'ozone ».

Tableau I - Diamètres et rapports volumiques (gaz/matière condensée) typiques des aérosols présents dans la troposphère et la stratosphère.

Particules	Diamètres (µm)	Rapport volumique
Troposphère		
Noyaux de condensation	0,001-0,1	
Brouillards	1-50	10^{-7}-10^{-6}
Nuages	1-50	10^{-7}-10^{-6}
Aérosols marins	5-10	10^{-10}
Précipitations	10- 1000	$> 10^{-6}$
Combustions	0,001-1	
Émissions industrielles	3-100	
Poussières	10-100	
Stratosphère		
Couche de Junge	0,01-0,3	10^{-14}
Éruptions volcaniques	0,01-0,3	10^{-13}-10^{-12}
Nuages polaires	0,1-8	10^{-13}-10^{-10}

* Université Louis Pasteur, Centre de géochimie de la surface, 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg. Tél. : 03.88.35.86.98. Fax : 03.88.36.72.35. E-mail : mirabel@illite.u-strasbg.fr

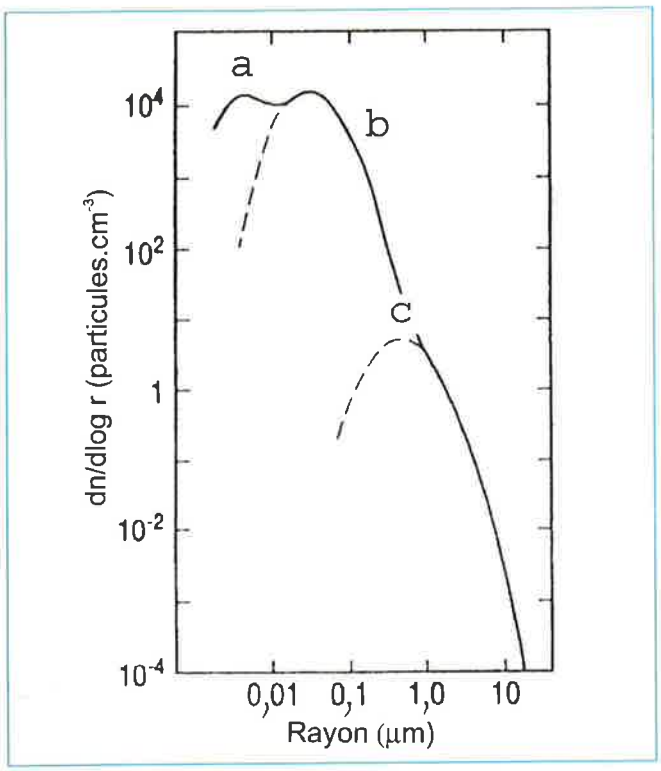


Figure 1 - Distribution en taille de l'aérosol atmosphérique. La partie a de la courbe correspond au mode nucléation, c'est-à-dire à la génération de l'aérosol par transition gaz/particule ; la partie b correspond au mode accumulation dû à la coagulation du mode précédent ; la partie c correspond à l'émission directe dans l'atmosphère de « grosses » particules (érosion, volcanisme, etc.).

Tableau II - Estimation des émissions annuelles de matière particulaire dans l'atmosphère.

	Émissions annuelles estimées (Tg/an)
Sources naturelles	
Érosion des sols	50-250
Combustion de la biomasse (feux de forêt, savane, etc.)	1-50
Aérosol marin (principalement NaCl)	300
Éruptions volcaniques	25-150
Aérosol secondaire*	345-1100
Sources anthropiques	
Combustion et processus industriels	13
Émissions non industrielles	110-370
Transports	1,3

* L'aérosol primaire est celui qui est émis directement dans l'atmophère. L'aérosol secondaire se forme lui dans l'atmosphère, généralement à partir de précurseurs gazeux.

L'aérosol stratosphérique

Dès 1971, la présence d'un aérosol submicronique ($r < 0,3$ µm, rayon moyen 0,06 µm, concentration 1 à 10/cm^3) a été notée dans la stratosphère. Sa composition, déterminée à partir de ballons sondes a révélé la présence d'une solution d'eau-acide sulfurique dont la composition massique en acide varie de 60 à 80 % environ selon la température. Cet aérosol, omniprésent dans la basse stratosphère et dont la concentration peut être grandement affectée par les éruptions volcaniques, se forme probablement par co-condensation (nucléation binaire) des vapeurs d'acide sulfurique et d'eau, l'acide lui-même résultant de l'oxydation de SO_2 rejeté par les volcans ou par oxydation de composés soufrés émis par le milieu marin (OCS en particulier). La présence de cet aérosol permet l'hydrolyse du pentaoxyde de diazote N_2O_5 formé par réaction entre NO_2 et le radical NO_3. N_2O_5 qui est une molécule relativement peu réactive dans la stratosphère (elle finit par se redécomposer en NO_2 et NO_3) joue le rôle de molécule réservoir pour les NO_x. Toutefois, en présence d'aérosols, l'hydrolyse se produit formant de l'acide nitrique qui reste piégé dans l'aérosol :

$$N_2O_5 + H_2O(\text{aéro.}) \rightarrow 2\ HNO_3(\text{aéro.})$$

L'inclusion de cette réaction capitale dans les modèles, qui avait été ignorée lors des premières évaluations de l'effet d'une flotte de supersoniques sur la couche d'ozone, réduit très sensiblement leur impact lorsqu'elle est prise en compte.

En 1979, un satellite d'observation (SAM II) chargé d'étudier l'aérosol stratosphérique révèle, en plus de l'aérosol sulfaté habituel, la présence d'« aérosols » beaucoup plus massifs. Ceux-ci, jusqu'alors inconnus, semblent se développer particulièrement au-dessus de l'Antarctique, durant l'hiver austral. Un nom est alors attribué à ces aérosols : nuages polaires stratosphériques (polar stratospheric clouds ou PSC) qui vont jouer un rôle éminent dans la destruction de l'ozone polaire.

Le « trou » d'ozone et les PSC

Cette expression familière se réfère à des diminutions importantes des concentrations en ozone qui ont été observées pour la première fois au début des années 80 au-dessus du continent antarctique, à la fin de l'hiver austral. Cette destruction massive qui touche surtout les couches entre 10 et 20 km d'altitude où se trouve en temps normal le maximum d'ozone (*figure 2*), peut atteindre 95 % de la quantité totale d'ozone. L'endroit de cette découverte était assez surprenant, et on se serait davantage attendu à ces destructions à des latitudes plus moyennes. Ce phénomène, que les modèles de l'époque basés uniquement sur les réactions chimiques en phase gazeuse ne pouvaient en aucun cas expliquer, a été le point de départ d'une intense activité scientifique, dont les résultats soulignent encore une fois l'importance des réactions hétérogènes dans la stratosphère.

En comparant les pressions des vapeurs d'eau et d'acide nitrique dans la stratosphère polaire au diagramme de phase liquide-vapeur du système H_2O-HNO_3 à basse température (190-195 K), Crutzen et Arnold (1987) ont montré que ces conditions étaient compatibles avec la formation d'une solution de composition HNO_3-$(H_2O)_3$ correspondant au trihydrate d'acide. Une fois formée, cette solution devenue célèbre sous le nom de NAT (nitric acid trihydrate) ou de PSC de type I gèle et procure les surfaces nécessaires aux réactions chimiques hétérogènes. Si la température se refroidit encore un peu (188-190 K), la formation de glace pure peut se produire, conduisant à des PSC dits de type II. La situation réelle est bien sûr un peu plus compliquée et, par

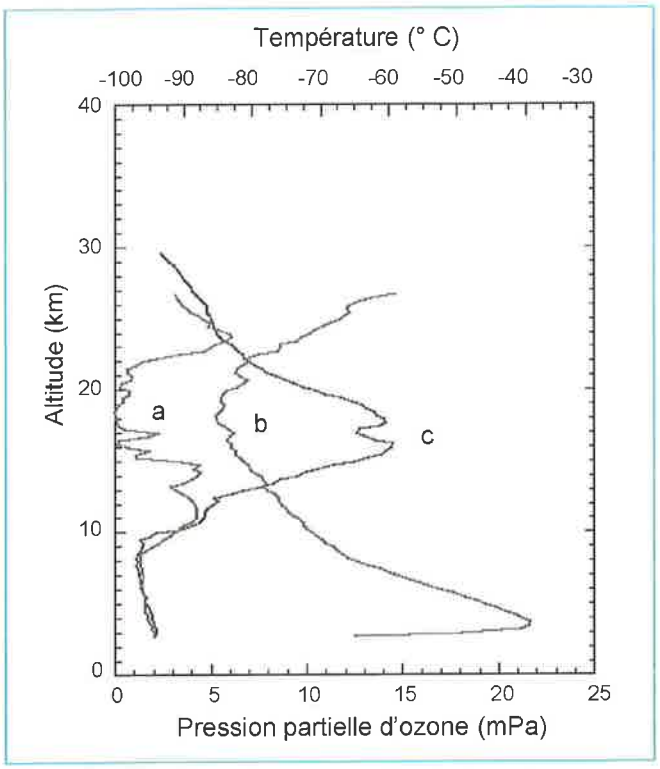


Figure 2 - Distribution verticale de l'ozone (courbe a) et de la température (courbe b) au-dessus de l'Antarctique le 1er octobre 1999. Pour comparaison, la courbe c montre la concentration d'ozone avant la formation du « trou » (28 juillet 1999).

exemple, les PSC de type I ont eux-mêmes été divisés en deux sous-groupes. Le mode de formation et la détermination exacte de la composition de ces particules fait toujours l'objet d'intenses observations scientifiques.

Une fois ces PSC formés, toute une chimie hétérogène particulièrement efficace va pouvoir se développer, dont la première étape est l'adsorption de HCl par les surfaces ainsi créées.

Cette étape est suivie par :

$$HCl(s) + ClONO_2 \rightarrow Cl_2 + HNO_3(s)$$

Cette réaction produit Cl_2 qui, rapidement photolysable, produit des atomes de chlore. L'acide nitrique lui, reste dans la glace et de cette manière contribue également à la destruction de l'ozone en soustrayant des NO_x du système qui pourraient autrement réagir avec ClO pour former la molécule réservoir $ClONO_2$ rendant le chlore de cette molécule temporairement « inactif ».

La réaction globale peut se schématiser de la façon suivante :

$$HCl(s) + ClONO_2 \rightarrow Cl_2 + HNO_3(s)$$
$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$$
$$2[Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2]$$
$$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$$

$$HCl(s) + NO_2 + 2O_3 \rightarrow ClO + HNO_3(s) + 2O_2$$

D'autres réactions peuvent également se produire en présence de « surfaces » :

$$ClONO_2(g) + H_2O(s) \rightarrow HOCl(g) + HNO_3(s),$$

produisant HOCl qui, par photolyse, va produire des atomes de chlore :

$$HOCl + h\nu\ (\lambda < 450\ nm) \rightarrow OH + Cl$$

HOCl peut également réagir avec les surfaces en produisant du chlore moléculaire susceptible lui aussi de se dissocier par photolyse :

$$HOCl + HCl(s) \rightarrow Cl_2 + H_2O$$

sans oublier N_2O_5 qui peut convertir HCl en chlore actif :

$$N_2O_5 + HCl(s) \rightarrow ClNO_2 + HNO_3(s)$$

car le chlorure de nitrile $ClNO_2$ lui-même est aisément photolysable, produisant à nouveau des atomes de chlore.

Toutes ces réactions hétérogènes conduisent donc au relargage dans la phase gazeuse d'un excès d'espèces Cl/ClO particulièrement actives vis-à-vis de la destruction de l'ozone stratosphérique (*cf.* le paragraphe : la chimie de l'ozone stratosphérique). La formation du « trou » d'ozone est donc la résultante de deux conditions : des températures très basses, plus basses qu'une température seuil d'environ 195 K permettant aux transitions de phase de se produire et de former les PSC, et des radiations solaires suffisantes pour initier la photochimie. L'Antarctique bénéficie d'un climat tout à fait favorable à la formation des PSC. En hiver, des vents violents tournent avec une grande régularité autour de ce continent en formant un « vortex » ou tourbillon qui isole les masses d'air qui peuvent alors atteindre des températures très basses, de l'ordre de 183 K. Ces températures sont tout à fait favorables à la formation de nuages polaires stratosphériques stables. Au-dessus du pôle Sud, la destruction massive d'ozone n'intervient donc qu'au début du mois d'octobre, quand la lumière solaire réapparaît après 6 mois de nuit permanente. Tout s'enchaîne alors rapidement et la concentration en ozone stratosphérique peut baisser de 2 % par jour. En particulier, la perte peut atteindre plus de 95 % à des altitudes comprises entre 16 et 21 km. Quelques semaines plus tard, des masses d'air chaud remontant en force des tropiques viennent mettre fin à ce cycle destructeur et le « trou » d'ozone se dilue aux latitudes moyennes.

La situation est pour le moment moins dramatique dans le vortex arctique au-dessus du pôle Nord où la réduction cumulée d'ozone a varié entre 5 % et 32 % durant les sept derniers hivers. Les situations météorologiques hivernales des deux régions polaires sont en effet très différentes. La présence de la Scandinavie perturbe le développement du vortex polaire au-dessus de l'Arctique, ce qui conduit à des températures hivernales moyennes moins basses (10 K plus élevées en moyenne). Les destructions d'ozone y sont donc moins massives. Toutefois, durant l'hiver 1999-2000, des destructions importantes d'ozone ont été observées, très certainement liées au fait que les hivers arctiques ont actuellement tendance à se refroidir.

Enfin, il semble nécessaire de rappeler que la formation du « trou » d'ozone n'est qu'un exemple choisi pour illustrer l'importance des réactions hétérogènes. Beaucoup d'autres processus se manifestent qui influencent la chimie atmosphérique, surtout dans nos régions tempérées. On pourrait en particulier citer le rôle des nuages dans le transport et la redistribution des composés minoritaires. En effet, la phase liquide constitue souvent un puits pour les espèces solubles (HCHO, H_2O_2, radicaux OH, HO_2 par exemple). En conséquence, des réactions importantes en phase gazeuse peuvent être modifiées, voire inhibées en présence de phase liquide.

La spectrométrie de masse par résonance cyclotron des ions : un bref historique

Alan G. Marshall* *PhD professeur, directeur du programme ICR au National High Magnetic Field Laboratories*

Summary : ***Ion cyclotron resonance mass spectrometry : a brief history***

This translation of the Alan Marshall chapter : « Ion cyclotron resonance mass spectrometry : a brief history », Encyclopedia of NMR, *1996, describes the analogy between nuclear magnetic resonance (NMR) and ion cyclotron resonance (ICR). The author shows how the research environment of a NMR laboratory led Melvin Comisarow and himself to the discovery of Fourier transform ICR (FT-ICR) mass spectrometry. The historical aspects of ICR evolution is related. An overview of the basic principles of ICR and FT-ICR spectrometries, as well as their recent developments, is given.*

Mots clés : ***Résonance cyclotron des ions, résonance magnétique nucléaire, transformée de Fourier, spectrométrie de masse.***
Key-words : *Ion cyclotron resonance, nuclear magnetic resonance, Fourier transform, mass spectrometry.*

Le chapitre d'Alan G. Marshall : « Ion cyclotron resonance mass spectrometry : a brief history », *Encyclopedia of NMR*, D. M. Grant & R. K. Harris eds., Wiley, London, 1996, p. 186-189, a été traduit par le professeur J.-F. Gal**.

Note du traducteur : La traduction suit au plus près le texte anglais, afin de garder au mieux l'esprit et la lettre du texte initial. Dans la même optique, la terminologie anglo-américaine a parfois été conservée, quand elle est utilisée couramment dans la littérature francophone ou qu'elle est difficile à traduire. Des notes ont été rajoutées quand cela a été jugé nécessaire.

Comment un spectroscopiste RMN peut-il aboutir à la spectrométrie de masse ? Quand j'ai rejoint le groupe de recherche de John Baldeschwieler à Stanford en 1965, il venait juste d'acquérir le premier spectromètre de masse par résonance cyclotron des ions (ICR) construit par Varian. Il réalisa que la détection par oscillateur marginal de l'absorption, à fréquence constante, par balayage du champ magnétique, pourrait être appliquée à la fois en RMN et en ICR. Son intention initiale était d'appliquer à l'ICR les techniques de double résonance de RMN (voir plus loin), techniques sur lesquelles il avait écrit récemment une mise au point détaillée [1]. Ma propre recherche de thèse commença avec les analyses expérimentales et théoriques des noyaux d'halogénures possédant un moment quadripolaire, en tant que sondes de l'accessibilité et de la flexibilité de sites spécifiques marqués au mercure sur la chymotrypsine [2-3]. Cependant, une fois immergé dans un groupe de recherche peuplé de plusieurs spectrométristes ICR, je remarquais

Le professeur Alan Marshall est le co-inventeur de la résonance cyclotron des ions par transformée de Fourier (FT-ICR) avec le professeur Melvin Comisarow. Ils ont obtenu en 1995 le « Frank H. Field and Joel L. Franklin Award » pour leurs éminents travaux en spectrométrie de masse. Le professeur Marshall a reçu de nombreuses distinctions à titre personnel, parmi lesquelles nous citerons les plus récentes : « Distinguished Contribution Award » de l'American Society for Mass Spectrometry en 1999, et la Médaille Thomson de l'International Mass Spectrometry Society en 2000. Il est actuellement directeur du « Ion Cyclotron Resonance Program » au National High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee, Floride (États-Unis) et enseigne au département de Chimie de l'université d'État de Floride.

Reproduced by permission of John Wiley and Sons Limited
* Florida State University, Tallahassee, Floride, Etats-Unis.
** Université de Nice-Sophia Antipolis, CMOM, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 04.92.07.61.10. Fax : 04.92.07.61.11.
E-mail : Jean-François.Gal@unice.fr

rapidement des parallèles entre les deux techniques, et devins capable de montrer comment extraire les constantes de vitesse de réactions ion/molécule à partir de la forme des raies ICR [4-5].

Melvin Comisarow se joignit au groupe de Baldeschwieler comme postdoc pendant ma dernière année de doctorat. Je partis pour un poste d'enseignant à l'University of British Columbia en 1969, et Comisarow me rejoignit deux ans plus tard (également en tant que professeur). Mel passa les deux années suivantes à construire un spectromètre ICR à onde continue et, en 1973, nous collaborions à l'invention et à la mise en pratique de l'ICR à transformée de Fourier (voir ci-dessous). Je gardais un rôle actif en RMN jusqu'à la fin des années 1980 [6], puis me concentrais exclusivement sur la spectrométrie de masse FT-ICR.

L'excitation pulsée, couplée au traitement par transformée de Fourier, n'est pas le seul point commun de la RMN et de l'ICR. En fait, on peut trouver des analogues en ICR des phénomènes RMN suivants : précession de Larmor, T_1, T_2, référentiel tournant, mise en rotation de l'échantillon, verrouillage de spin (spin lock, dit aussi polarisation croisée), passage rapide adiabatique, équations de Bloch, impulsion 180°, cohérences à double- et mutiple-quantum, mise en forme des impulsions d'onde d'excitation, RMN par corrélation, excitation/détection par bobinages simples ou croisés, « shimming » (réglage) en B_0 ou en B_1, échange chimique, transfert de polarisation, effet Overhauser nucléaire, codage en phase par délai temporel, NOESY à deux dimensions, bruit T_1, excitation de Hadamard, cyclage de phase, excitation/détection dipolaire ou en quadrature, bandes de rotation, écho de spin, mode dispersion ou absorption, divers effets de couplage de mode, détection directe ou hétérodyne, découplage, « spin tickling », double résonance, CIDNP laser. Enfin, quoique l'on analyse habituellement l'ICR de façon classique, on peut aussi utiliser un formalisme basé sur les quanta d'énergie cyclotron. Je présenterai maintenant une brève introduction historique de l'ICR, avec l'espoir de faire apparaître au moins une partie de son héritage commun avec la RMN.

En l'absence de champ électrique, un ion de masse m et de charge q se déplaçant à la vitesse v dans un plan perpendiculaire à un champ magnétique statique $\boldsymbol{B}$, exécute un mouvement circulaire de rayon r à une fréquence « cyclotron » ω_c :

$$\omega_c = v/r = q\boldsymbol{B}/m \text{ (unités SI)} \qquad (1)$$

La première des nombreuses méthodes et utilisations astucieuses pour l'excitation et la détection d'un tel mouvement fut l'invention et le développement de l'accélérateur cyclotron par Lawrence et Livingston, au début des années 1930 [7]. Les ions étaient accélérés par des impulsions de champ électrique, synchronisées de façon à coïncider avec le passage (deux fois par orbite cyclotron) d'un paquet d'ions entre les deux électrodes en forme de D[1] (*figure 1*, à gauche). L'histoire du développement du cyclotron est résumée dans un livre récent [8].

Le premier cyclotron « chimique » conçu pour détecter (plutôt que de simplement accélérer) les ions en fonction de leur rapport masse/charge m/z (m = masse de l'ion, z = nombre de charges élémentaires par ion) fut l'omégatron

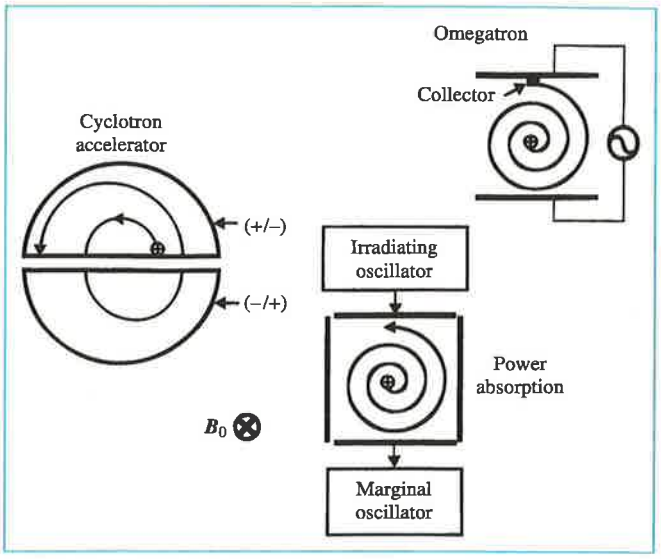


Figure 1 - Représentations schématiques du principe de fonctionnement de trois systèmes ou instruments basés sur le principe du cyclotron.
A gauche : l'accélérateur cyclotron ; chaque fois qu'un ion passe entre les deux électrodes en forme de D, une impulsion de champ électrique (produite en appliquant une haute tension alternative aux électrodes) accélère l'ion qui, en entrant dans l'autre électrode en D, se « déplace » à la même fréquence cyclotron, mais sur un rayon cyclotron plus grand.
En haut à droite : omégatron, dans lequel les ions sont continuellement accélérés sur des rayons cyclotron plus grands, jusqu'à ce qu'ils atteignent un collecteur.
En bas à droite : mesure en puissance d'absorption (avec un oscillateur marginal) simultanément à l'excitation ; un spectre de masse est obtenu en faisant varier lentement le champ magnétique à fréquence d'excitation/détection fixe.

développé par Sommer et Hipple vers 1950 (voir *figure 1* en haut à droite)[2]. Leur appareil utilisait l'excitation résonnante produite par l'application de façon *continue* (plutôt que pulsée) d'un voltage différentiel entre deux électrodes planes et opposées, afin d'exciter les ions sur des orbites de rayon croissant (c'est-à-dire une trajectoire en spirale) ; les ions excités en résonance étaient détectés par le courant produit quand les ions frappaient le collecteur. Un faible potentiel continu était aussi appliqué pour éviter que les ions ne s'échappent le long de la direction de $\boldsymbol{B}$.

L'innovation majeure qui suivit fut, par analogie avec la RMN, la détection du mouvement des ions par l'utilisation de l'oscillateur marginal pour mesurer l'*absorption de puissance pendant l'excitation* (voir *figure 1* en bas), basée sur le balayage lent de l'intensité du champ magnétique appliqué, la fréquence d'excitation/détection étant fixe. Cette idée semble avoir été développée indépendamment par Leont'ev en Russie en tant que mesure de l'intensité du champ magnétique [9], et par Wobshall aux États-Unis en tant que spectromètre de masse [10-11]. Dans la première version commerciale développée par Llwellyn, un voltage continu supplémentaire était appliqué afin d'induire une dérive des ions hors de la région d'ionisation (où la présence du faisceau continu d'électrons rend impraticable les tentatives d'exciter et de détecter directement les ions) vers une seconde région pour l'excitation et la détection par résonance cyclotron [12]. Il est intéressant de signaler qu'à cette époque, dans un article largement inconnu de beaucoup de chercheurs du domaine, Genequand concevait et démontrait l'excitation par une paire de plaques (électrodes planes)

parallèles opposées et la détection simultanée sur une paire de plaques opposées, orthogonales aux précédentes, dans le même esprit que l'excitation et la détection par bobines croisées en RMN à onde continue dans les années 1960 [13][3].

On pourrait dire que les applications « chimiques » de l'ICR ont débuté par l'introduction de ce que le groupe de Stanford appela « double résonance » (aussi par analogie avec la RMN), par laquelle l'ion « parent » de valeur de *m/z* donné était excité à plus haute énergie cinétique, en produisant ainsi des réactions ion/molécule qui étaient rendues observables par détection d'un changement dans l'abondance des ions « produits » d'une valeur de *m/z* différente [14]. Cette approche, maintenant généralement connue sous le nom de « MS/MS » ou spectrométrie de masse en tandem [15], est l'un des outils analytiques les plus puissants pour l'analyse des mélanges, la détermination de la structure des ions, et l'identification des chemins réactionnels ion/molécule, des cinétiques, des équilibres et de leurs caractéristiques énergétiques.

Comme pour la RMN du carbone 13, le progrès qui a permis l'application de l'ICR à une vaste gamme d'applications fut l'introduction par Comisarow et Marshall en 1974 de l'excitation pulsée [16] et balayée en fréquence [17][4], suivie d'une détection en large bande du signal transitoire induit (voir *figure 2*), suivie de la transformation de Fourier (FT) pour produire le spectre de masse complet dans un temps précédemment nécessaire pour enregistrer un seul pic [18]. L'expérience par FT rendait possible l'obtention d'un spectre de masse complet en ≈ 1 s, à comparer avec ≈ 1/2 h avec les instruments à balayage de champ. Une séquence typique d'événements expérimentaux, destinés à l'étude des réactions ion/molécule, est montrée *figure 3*, en même temps que les noms plus familiers donnés aux expériences en phase condensée. Parce que le champ magnétique était maintenant statique plutôt que balayé, l'homogénéité était très améliorée, et parce que les ions détectés se déplaçaient en cercle (comme pour l'échantillon tournant en RMN [19]) plutôt qu'en spirale (comme dans les instruments à onde continue), le pouvoir de résolution était amélioré (jusque par un facteur 10^6).

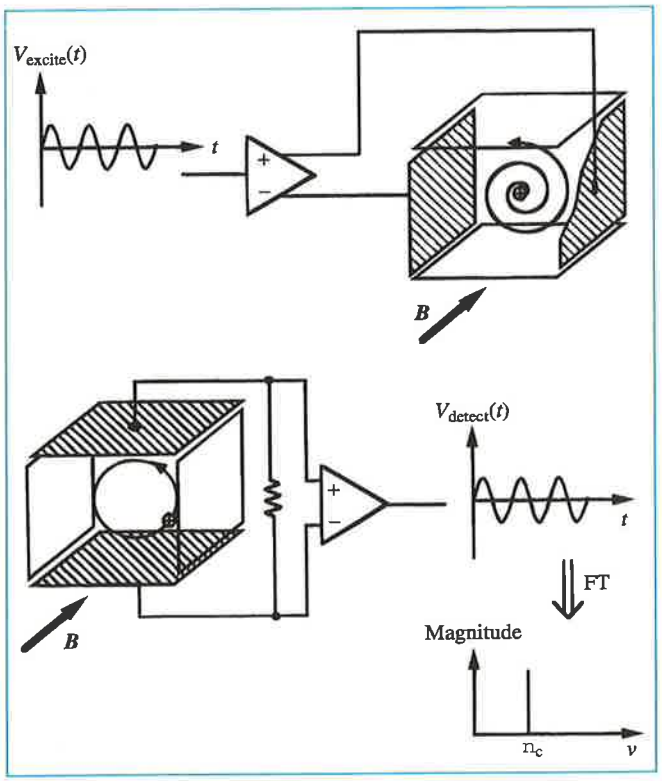


Figure 2 - Représentation schématique du principe d'un spectromètre de masse FT-ICR.
En haut : un petit paquet d'ions est excité sur un rayon cyclotron particulier. En bas : l'excitation est arrêtée, et le paquet d'ions en orbite induit un déplacement de charges sur les plaques du détecteur ; ce courant (signal dans le domaine temporel) est converti en voltage, qui est numérisé et traité par transformée de Fourier, produisant un spectre (domaine des fréquences) qui est alors converti en un spectre de masse.

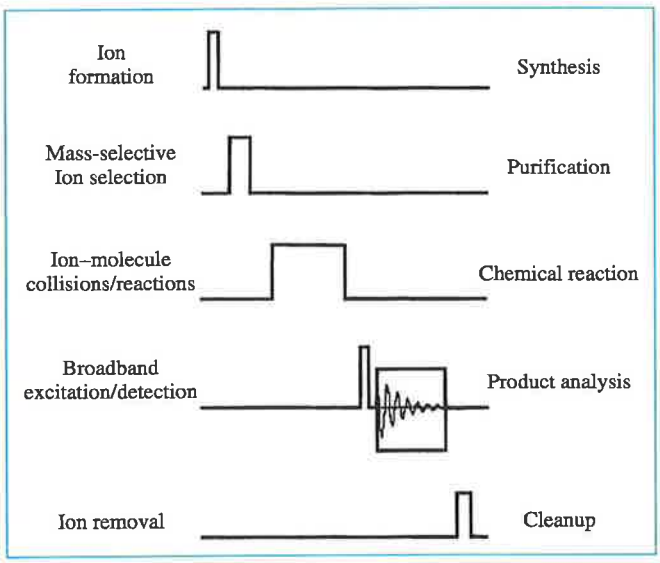


Figure 3 - Séquence généralisée d'événements expérimentaux pour l'étude des réactions ion/molécule (gauche), correspondant à des manipulations chimiques en phase condensée (droite).
Formation des ions = synthèse ; sélection des ions = purification ; réaction ou collisions ion/molécule = réaction chimique ; excitation/détection en bande large = analyse ; élimination des ions = nettoyage.

Puisque la largeur de raie FT-ICR dans le domaine des fréquences varie en proportion directe de la fréquence de collision ion/molécule neutre [20] (qui dépend directement de la pression), l'excitation/détection s'effectue mieux à basse pression (≤ 10^{-8} torr)[5]. Cependant, beaucoup de méthodes d'ionisation des molécules neutres requièrent une haute pression (jusqu'à la pression atmosphérique de ≈ 760 torr dans certains cas). Dans de tels cas, il s'est avéré utile d'effectuer l'ionisation et les fonctions d'excitation/détection dans des chambres séparées par une « limite de conductance », c'est-à-dire avec un petit orifice (2 à 3 mm de diamètre) permettant le passage des ions. Les chambres peuvent être toutes deux immergées dans le champ magnétique intense (« double piège » ou « double cellule » de Littlejohn et Ghaderi [21]), ou la source d'ionisation peut être en dehors de l'aimant, avec un guidage des ions vers la région d'excitation/détection par un guide radiofréquences (RF) [22] ou des lentilles électrostatiques [23-25] ou comme un faisceau hautement collimaté produit par l'expansion d'un jet supersonique [26]. Les sources d'ions internes et externes ont permis l'analyse de masse FT-ICR à partir de pratiquement toutes les techniques : ionisation électronique, ionisation chimique, ionisation/désorption laser (assistée par matrice ou non), désorption de

champ, faisceau de neutres rapides, décharge luminescente (glow discharge), FAB (fast atom bombardment), désorption/ionisation plasma par le ^{252}Cf, dissociation induite par collision avec une surface (surface-induced dissociation), « fast ion bombardment »[6], électronébulisation (electrospray) [27].

Les performances optimales en ICR demandent un champ électrostatique et un champ RF uniforme. Le champ électrostatique de « piégeage » peut être soit « shimmé » à zéro par l'utilisation d'écrans[7] mis à la masse [28], soit être amené à une symétrie quadripolaire quasi parfaite par des électrodes segmentées [29]. Le champ électrique RF peut être « shimmé » de façon à obtenir une uniformité quasi parfaite à l'aide d'électrodes circulaires (gard rings) [30-32]. Il est aussi possible de linéariser *à la fois* l'excitation et la détection (élimination des harmoniques et des bandes latérales) avec le même arrangement d'électrodes segmentées [33].

A la différence de la RMN, la détection ICR (même sans le shim RF) est sensiblement linéaire (l'amplitude de la réponse est proportionnelle à l'amplitude de l'excitation) ; Marshall *et al.* purent donc montrer qu'il était possible de synthétiser tout profil d'excitation en fonction de la fréquence, en effectuant une transformée de Fourier inverse discrète pour générer la forme d'onde correspondante dans le domaine temporel (stored-waveform inverse FT ou Swift [34]). L'excitation Swift permet une excitation et une éjection (en excitant les ions à une énergie telle que les ions frappent les parois de la cellule et sont neutralisés), par exemple pour l'isolement d'ions de valeur(s) de m/z donnée(s) à partir d'un mélange, ou même pour des expériences à deux dimensions (Hadamard/FT [35] ou FT/FT [36]) par des expériences multiplexées à la fois par rapport aux masses des ions parents et produits.

L'ajout d'un potentiel de piégeage électrostatique (typiquement quadripolaire), pour confiner les ions et empêcher leur fuite le long la direction de $\boldsymbol{B}$, déplace la fréquence cyclotron et introduit deux mouvements supplémentaires des ions : la rotation magnétron et l'oscillation de piégeage [37]. Une foule de configurations de pièges ioniques [27] et de modes d'opérations [38] a été proposée, afin de sélectionner des combinaisons particulières ou individuelles de ces fréquences de mouvement des ions. Par exemple, il est possible de piéger simultanément des ions positifs et négatifs [39-40], et de les distinguer par une excitation en quadrature polarisée circulairement [41]. L'innovation récente sans doute la plus utile est l'excitation RF quadripolaire résonnante, qui, par l'effet d'amortissement des collisions ion/molécules neutres, « rétrécit » efficacement le nuage d'ions en un « petit paquet » au centre du piège [42-43], produisant de cette façon des améliorations de plusieurs ordres de grandeur du rapport signal/bruit et du pouvoir de résolution, ainsi qu'une meilleure efficacité des mesures multiples sur les mêmes ions (« ion remesurement »[8]), de la MS/MS, et de l'injection externe des ions.

Parce que le temps de relaxation en ICR (analogue au T_2 en RMN) varie en fonction inverse de la pression, il est possible d'obtenir par FT-ICR un pouvoir de résolution extrêmement élevé lors de l'acquisition, pendant plusieurs secondes ou plus longtemps, d'un signal transitoire ICR dans le domaine temporel : par exemple, des pouvoirs de résolution de $m/\Delta m = 400\,000\,000$ à $m/z = 18$ (H_2O^+) [44] et $m/\Delta m = 2\,000\,000$ pour les ions de l'ubiquitine de masse 8 565 Da [45] ont été rapportés. Une plus haute précision est même possible pour les doublets de masses très proches, comme dans une récente détermination FT-ICR de la masse de $^{20}Ne^+$ avec une exactitude du ppb [46].

Enfin, quoique la limite de détection, à température ambiante, en FT-ICR en mode large bande est d'environ 150 ions [47], il est possible de détecter *un seul ion* multichargé (par exemple une molécule d'ADN de 100 000 000 Da). Mieux encore, les techniques de pièges de Penning basées sur la détection par Squid à 4,2 K, peuvent détecter un ion monochargé individuel [48].

Ce résumé a pour but de fournir un bref exposé général du développement de la résonance cyclotron des ions jusqu'à son état actuel. Plus de 160 systèmes FT-ICR[9] ont été installés dans le monde, et ce nombre s'accroît rapidement, avec la démonstration de la détection et du séquençage de l'ADN et de protéines de 30 000 Da ou plus [49]. Pour plus de détails et d'exemples, le lecteur peut se reporter à d'autres mises au point sur les premiers développements des instruments à onde continue et balayage de champ magnétique [50-52], sur les premiers développements de la FT-ICR [53], ainsi qu'à de nombreux résumés récents du vaste potentiel de la FT-ICR/MS pour les applications chimiques, biologiques et analytiques [27, 54-68].

Remerciements

L'auteur de l'article (Alan G. Marshall) remercie S. Guan pour ses utiles commentaires et discussions.

Travail soutenu par la NSF, le NIH, et le National High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee, Floride et l'université d'État de Floride.

Le traducteur remercie l'auteur, ainsi que l'éditeur John Wiley, pour la permission de reproduire le contenu de cet article.

Notes du traducteur

1 Appelées « dees ».
2 Voir [30].
3 Voir aussi : J.-F. Gal, A Historical Note on an Unrecognized Early Stage of the Development of Fast Scanning ICR Spectrometers : the Resotron, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1996**, *157/158*, p. 1-4.
4 « Chirp » : terme utilisé en technique radar pour une courte impulsion de radiofréquence, de fréquence rapidement variable, qui est assimilée à un bref chant d'oiseau, *chirp* en anglais.
5 1 torr = 1,33 mbar = 133 Pa.
6 Dit aussi « Liquid SIMS » = désorption/ionisation sur matrice liquide, analogue au FAB, mais utilisant un faisceau d'ions, Cs^+ en particulier.
7 Sous forme de grille = screens.
8 Signifie que l'on effectue plusieurs mesures sur le même paquet d'ions, sans détruire ceux-ci à la fin d'une séquence classique, telle que <ionisation-excitation-détection-« quench »>, puis nouveau cycle... ; dans le mode « remesurement », la séquence devient <ionisation-excitation-détection-recentrage des ions>... grâce à l'« axialisation » = remettre les ions dans l'axe du piège par le champ RF quadripolaire, transformation du mouvement magnétron en mouvement cyclotron, amorti ensuite par collision.
9 Environ 300 en 2000.

Références

[1] Baldeschwieler J.D., Randall E.W., *Chem. Rev.*, **1963**, *63*, p. 81.
[2] Marshall A.G., *Biochemistry*, **1968**, *7*, p. 2450.
[3] Marshall A.G., *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, p. 2527.
[4] Marshall A.G., Buttrill Jr. S.E., *J. Chem. Phys.*, **1970**, *52*, p. 2752.
[5] Marshall A.G., *J. Chem. Phys.*, **1971**, *55*, p. 1343.
[6] Marshall A.G., Wu J., *Biological Magnetic Resonance*, ed. L.J. Berliner and J. Reuben, Academic Press, New York, **1990**, vol. *9*, p. 55-118.
[7] Lawrence E.O., Livingston M.S., *Phys. Rev.*, **1932**, *40*, p. 19.
[8] Heilbron J.L., Seidel R.W., *Lawrence and His Laboratory : A History of the Lawrence Berkeley Laboratory*, University of California Press, Berkeley, CA, **1989**, vol. *1*.
[9] Leont'ev N.I., *Instrum. Exp. Tech USSR.*, **1960**, *2*, p. 275.
[10] Wobschall D., Graham Jr. J.R., Malone D.P., *Phys. Rev.*, **1963**, *131*, p. 1565.
[11] Wobschall D., *Rev. Sci Instrum.*, **1965**, *36*, p. 466.
[12] Llewellyn P.M., US Pat. 3 390 265 (25 June, **1969**).
[13] Genequand P.P., *Z. Angew. Math. Phys.*, **1971**, *22*, p. 951.
[14] Anders L.R., Beauchamp J.L., Dunbar R.C., Baldeschwieler J.D., *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, p. 1062.
[15] McLafferty F.W. (ed.), *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley, New York, **1983**.
[16] Comisarow M.B., Marshall A.G., *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *25*, p. 282.
[17] Comisarow M.B., Marshall A.G., *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *26*, p. 489.
[18] Comisarow M.B., Marshall A.G., US Pat. 3 937 955 (14 February, **1976**).
[19] Comisarow M.B., *Adv. Mass Spectrom.*, **1978**, *7*, p. 1042.
[20] Marshall A.G., Comisarow M.B., Parisod G., *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, p. 4434.
[21] Littlejohn D.P., Ghaderi S., US Pat. 4 581 533 (8 April, **1986**).
[22] McIver Jr. R.T., US Pat. 4 523 235 (13 August, **1985**).
[23] Smalley R.E., *Anal. Instrum.*, **1988**, *17*, p. 1.
[24] Kofel P., McMahon T.B., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **1990**, *98*,p. 1.
[25] Limbach P.A., Marshall A.G., Wang M., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **1993**, *125*, p. 135.
[26] Maruyama S., Anderson L.R., Smalley R.E., *Rev. Sci. Instrum.*, **1990**, *61*, p. 3686.
[27] Marshall A.G., Schweikhard L., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **1992**, *119*, p. 37.
[28] Wang M., Marshall A.G., *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, p. 1288.
[29] Kim H.S., Chen R., Marshall A.G., in « Proc. 41st Am. Soc. Mass Spectrom. Ann. Conf. Mass Spectrom. Allied Topics », Am. Soc. Mass Spectrom., San Francisco, CA, **1993**, p. 448a,b.
[30] Sommer H., Thomas H.A., Hipple J.A., *Phys. Rev.*, **1951**, *82*, p. 697.
[31] Wang M., Marshall A.G., *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, p. 515.
[32] Hanson C.D., Castro M.E., Kerley E.L., Russell D.H., *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, p. 520.
[33] Grosshans P.B., Chen R., Marshall A.G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **1994**, *139*, p. 169.
[34] Marshall A.G., Wang T.-C. L., Ricca T.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, p. 7893.
[35] Williams E.R., Loh S.Y., McLafferty F.W., Cody R.B., *Anal. Chem.*, **1990**, *62*, p. 698.
[36] Ross III C.W., Guan S., Grosshans P.B., Ricca T.L., Marshall A.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 7854.
[37] Brown L.S., Gabrielse G., *Rev. Mod. Phys.*, **1986**, *58*, p. 233.
[38] Schweikhard L., Marshall A.G., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1993**, *4*, p. 433.
[39] Gorshkov M.V., Guan S., Marshall A.G., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1992**, *6*, p. 166.
[40] Wang Y., Wanczek K.-P., *Rev. Sci. Instrum.*, **1993**, *64*, p. 883.
[41] Guan S., Gorshkov M.V., Marshall A.G., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *198*, p. 143.
[42] Savard G., Becker S., Bollen G., Kluge H.-J., Moore R.B., Otto T., Schweikhard L., Stolzenberg H., Wiess U., *Phys. Lett. A*, **1991**, *158*, p. 247.
[43] Schweikhard L., Guan S., Marshall A.G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **1992**, *120*, p. 71.
[44] Laukien F., in « Proc. 35th Am. Soc. Mass Spectrom. Conf. Mass Spectrom. Allied Topics », Am. Soc. Mass Spectrom., Denver, CO, **1987**, p. 781-782.
[45] Beu S.C., Senko M.W., Quinn J.P., Wampler II F.M., McLafferty F.W., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1993**, *4*, p. 557.
[46] Gorshkov M.V., Guan S., Marshall A.G., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, **1993**, *128*, p. 47.
[47] Limbach P.A., Grosshans P.B., Marshall A.G., *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, p. 135.
[48] Weisskoff R.M., Lafyatis G.P., Boyce K.R., Cornell E.A., Flanagan Jr. R.W., Pritchard D.E., *J. Appl. Phys.*, **1988**, *63*, p. 4599.
[49] Senko M.W., Beu S.C., McLafferty F.W., *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, p. 415.
[50] Baldeschwieler J.D., *Science*, **1968**, *159*, p. 263.
[51] Beauchamp J.L., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1971**, *22*, p. 527.
[52] Lehman T.A., Bursey M.M., *Ion Cyclotron Resonance Spectrometry*, John Wiley, New York, **1976**.
[53] Marshall A.G., *Acc. Chem. Res.*, **1985**, *18*, p. 316.
[54] Lubman D.M. (ed.), *Lasers in Mass Spectrometry*, Oxford University Press, New York, **1990**.
[55] Nibbering N.M.M., *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, p.279.
[56] Freiser B.S., in « Bonding Energetics in Organometallic Compounds », *Am. Chem. Soc., Symposium Series*, **1990**, *428*, p. 55.
[57] Marshall A.G., Grosshans P.B., *Anal. Chem.*, **1991**, *63*, p. 215A.
[58] Asamoto B., Dunbar R.C., Analytical Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, VCH, New York, **1991**.
[59] Nuwaysir L.M., Wilkins C.L., in « Proc. SPIE Appl. Spectrosc. Mater. Sci. », Int. Soc. Opt. Eng., Bellingham, WA, **1991**, p. 112-123.
[60] Campana J.E., in « Proc. SPIE Appl. Spectrosc. Mater. Sci. », Int. Soc. Opt. Eng., Bellingham, WA, **1991**, p. 138-149.
[61] Dunbar R.C., *Mass Spectrom. Rev.*, **1992**, *11*, p. 309.
[62] Köster C., Kahr M.S., Castoro J.A., Wilkins C.L., *Mass Spectrom. Rev.*, **1992**, *11*, p. 495.
[63] Speir J.P., Gorman G.S., Amster I.J., *Mass Spectrometry in the Biological Sciences : A Tutorial*, ed. M.L. Gross, Kluwer, Dordrecht, **1992**, p. 199-212.
[64] Stirk K.M., Kiminkinen L.K.M., Kenttämaa H.I., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, p. 1649.
[65] Nibbering N.M.M., *Analyst*, **1992**, *117*, p. 289.
[66] Jacoby C.B., Holliman C.L., Gross M.L., *Mass Spectrometry in the Biological Sciences : A Tutorial*, ed. M.L. Gross, Kluwer, Dordrecht, **1992**, p. 93-116.
[67] Buchanan M.V., Hettich R.L., *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, p. 245A.
[68] Brenna J.T., Creasy W.R., Zimmerman J.A., *ACS Symp. Ser.*, **1993**, *236*, p. 129.

Compléments bibliographiques

Les lecteurs intéressés par les débuts de la spectrométrie FT-ICR peuvent lire :

- Comisarow M.B., Marshall A.G., The early development of Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) spectroscopy, *J. Mass Spectrom.*, **1996**, *31*, p. 581-585.
- Marshall A.G., Milestones in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Technique Development, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200* (sous presse), cet article fait le point sur les développements de la technique depuis 1974.
- Pour une introduction assez complète aux principes de la spectrométrie FT-ICR, voir aussi : Marshall A.G., Hendrickson C.L., Jackson G.S., Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry : A Primer, *Mass Spectrom. Rev.*, **1998**, *17*, p. 1-35.

Les bonnes pratiques de laboratoire aux travaux pratiques : pourquoi et comment ?

Clarisse Maechling* *maître de conférences,* **Bernard Spiess*** *professeur*

Summary : ***Good laboratory practices in the practical work : how and why ?***

The article reports the main reasons for which the good laboratory practices (GLP) were introduced in the practicals at the Faculty of Pharmacy of Strasbourg as well as the academic mode of organisation of these GLP. Among them the health and safety rules, the qualification of the equipment and the writing of the laboratory notebook were especially considered. Also, the appraisal after one year of implementation is reported.

Mots clés : ***Bonnes pratiques de laboratoire, BPL, travaux pratiques, hygiène et sécurité, qualification des équipements, cahiers de laboratoire.***

Key-words : *Good laboratory practices, GLP, safety rules, equipment qualification, laboratory notebook.*

Au cours de cette dernière décennie, devant une concurrence mondiale de plus en plus forte et la nécessité de satisfaire le client à tout prix, tant au niveau du coût, de la qualité des produits que des services qui y sont associés, l'entreprise moderne, quel que soit son domaine d'activité, s'est vue contrainte de mettre en œuvre les concepts de qualité et d'assurance de la qualité. Le marché du travail s'est donc ouvert aux spécialistes de la qualitologie plus précisément chargés de la mise en application de ces concepts et du suivi de la qualité dans l'entreprise. Des formations ont fleuri de toutes parts assurant un nombre suffisant de qualitologues avertis. Néanmoins, dans l'entreprise, la qualité est l'affaire de tous, et la grande majorité des jeunes diplômés issus de nos universités découvrent le monde de la qualité et ses exigences lors des premiers jours d'un stage ou d'un emploi. En général, la surprise des nouveaux arrivants est grande face à la découverte de l'ampleur du système qualité, autant qu'est grande celle de l'employeur devant l'ignorance de la jeune recrue des notions élémentaires d'un tel système.

Les facultés de pharmacie comptent parmi les formations universitaires à visée professionnelle. Elles forment des étudiants à la délivrance des médicaments, mais également à de nombreux emplois des secteurs de la biologie et de l'industrie pharmaceutique. Ces dernières années, il est apparu que la grande majorité des sujets de stage proposés aux étudiants de l'option industrie avait trait à l'assurance de la qualité. Sur la base de ce constat et de la perception de la réalité du monde de l'entreprise, il nous a paru indispensable d'intégrer les notions de qualité dans le cursus des études de pharmacie. Dans un premier temps, un cours de qualitologie de 25 heures a été proposé dans l'option industrie, qui énonçait les grands principes et fournissait quelques bases théoriques. Ce cours, à l'adresse d'une partie des étudiants seulement, souffrait d'être coupé des réalités du terrain, terrain où la recherche de la qualité est une démarche se vivant au quotidien. L'introduction des bonnes pratiques de laboratoire (BPL) aux travaux pratiques a donc semblé être le meilleur moyen de sensibiliser tous les étudiants à un système d'organisation permettant d'accéder à la qualité, organisation aujourd'hui incontournable dans l'entreprise ou les laboratoires.

Cet article a pour objet de relater le cheminement de la mise en place des BPL dans l'ensemble des TP de la faculté de pharmacie de Strasbourg, de décrire le mode d'organisation et les points essentiels qui ont été considérés, d'en faire apparaître l'impact tant auprès des étudiants que des enseignants afin d'encourager d'autres unités d'enseignement à entreprendre une démarche semblable.

Élaborer un système compris et accepté par tous

Les BPL ne représentent qu'un aspect d'une démarche d'assurance de la qualité, mais supposent néanmoins la mise en place d'un « système », donc d'un ensemble cohérent d'éléments qui permettront d'assurer son bon fonctionnement mais surtout sa pérennité. Dans le domaine pharmaceutique, des règles de bonnes pratiques de laboratoire ont été proposées il y a déjà une dizaine d'années par une commission SFSTP (Société Française des Sciences et Techniques Pharmaceutiques) [1]. Ces règles doivent permettre de garantir la valeur scientifique des études de laboratoire destinées à définir les propriétés des produits pharmaceutiques. Le lecteur se reportera aux références [1-3] pour en apprécier le

* Laboratoire de pharmacochimie moléculaire, UMR 7081 du CNRS, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Faculté de Pharmacie, 74, route du Rhin, 67401 Illkirch Cedex.
Tél. : 03.88.67.69.18. Fax : 03.88.67.47.94.
E-mail : spiess@pharma.u-strasbg.fr

contenu dans son détail. Nous ne rappellerons ici que la définition des BPL qui inclut en substance tous les éléments de ces règles. *Les BPL forment un système de garantie de qualité portant sur le mode d'organisation des études ayant trait à la santé et à l'environnement et sur les conditions dans lesquelles ces études sont planifiées, réalisées, contrôlées, enregistrées, archivées et diffusées.*

Cette définition a servi de base de réflexion lors d'une première réunion rassemblant la grande majorité des enseignants de TP. Au-delà du commentaire des différents aspects de cette définition, les enjeux pédagogiques ont été évoqués, de même que le mode d'organisation et les différentes responsabilités. Dans un premier temps, un atelier d'organisation générale s'est vu confier le soin de la rédaction du document définissant l'élaboration et la gestion des procédures tandis que des ateliers d'application auraient à réfléchir sur :

- les questions d'hygiène et de sécurité,
- la tenue d'un cahier de laboratoire,
- la maintenance et la qualification des équipements.

Au cours de l'année 1998-1999, 13 réunions ont été nécessaires pour aboutir à un mode d'organisation permettant d'envisager, dès la rentrée 1999, un ensemble d'actions de sensibilisation des étudiants aux BPL.

L'analyse de cette période de mise en œuvre du projet BPL appelle les commentaires suivants :

- Les objectifs des BPL que nous nous sommes fixés sont d'ordre pédagogique et donc très éloignés des objectifs affichés dans les laboratoires pharmaceutiques. De plus, les moyens dont nous disposions sont sans commune mesure avec ceux de l'industrie. En conséquence, les règles des BPL nous servant de guide, elles se devaient d'être adaptées à nos objectifs et transposées à un usage académique. Beaucoup étaient à inventer et le postulat de départ était de travailler dans « un esprit BPL » plutôt que de reprendre à la lettre les directives officielles.

L'attitude des enseignants concernés n'était pas homogène, allant d'une observation condescendante à un engouement sans réserves. D'une manière générale, ceux ayant déjà une expérience d'assurance de la qualité y étaient largement favorables, ceux totalement ignorants de ces questions pouvaient se montrer, au départ, plus réfractaires notamment par crainte des dérives « paperassières ». La grande majorité des enseignants a néanmoins fait preuve d'un intérêt marqué et accepté de participer à ce projet.

Un point particulièrement positif de l'avis de la plupart des intéressés a résidé dans les liens et la communication entre les enseignants de disciplines diverses qu'a permis la mise en place d'un tel projet.

Les procédures nécessaires et suffisantes

Dans un système d'assurance de la qualité, il est nécessaire de disposer de documents permettant de s'assurer que les opérations courantes sont menées de manière à remplir les objectifs que l'on s'est fixés. Pour ne pas aboutir à un système par trop complexe et trop paperassier, il convient de limiter ces documents à ceux réellement indispensables.

Un premier document décrit les règles d'élaboration et de gestion des procédures émises par la faculté de pharmacie afin de garantir leur homogénéité et leur maîtrise. Ces règles précisent la forme mais également la stratégie à mettre en œuvre pour leur rédaction. Ainsi, une procédure-projet est écrite par un rédacteur après concertation la plus large possible avec les utilisateurs. Elle doit respecter **l'esprit** des BPL mais également être adaptée à un **objectif pédagogique** précis. Une codification des documents, de même qu'une classification en organisation générale, mode opératoire et hygiène et sécurité, en facilite la gestion.

Hygiène et sécurité : une priorité pour étudiants et enseignants

Il va de soi que les étudiants doivent être placés dans des conditions optimales de sécurité lors du déroulement des enseignements pratiques. Cela suppose une sensibilisation appuyée à ces problèmes par la mise en place, là-encore, de règles connues et appliquées par tous. Ainsi, le document HS.AB.XXX.001.03, relatif à l'hygiène et la sécurité aux travaux pratiques, stipule qu'« *un texte général indiquant les règles d'hygiène et de sécurité à respecter au cours des séances de travaux pratiques sera distribué à la rentrée de chaque année universitaire à tous les étudiants. A la fin de ce texte se trouve un talon que tous les étudiants doivent remplir, signer et remettre à la scolarité dans un délai de 8 jours après la distribution. Ce texte sera également affiché dans toutes les salles de travaux pratiques. Les règles propres aux manipulations d'une série de travaux pratiques seront décrites en début de chaque polycopié* ». Il est demandé de la même façon aux étudiants de signifier en séance de TP qu'ils ont pris connaissance de ces règles particulières.

Par ailleurs, les enseignants veilleront à « *informer les étudiants, avant les travaux pratiques ou au début de la première séance de travaux pratiques, de l'emplacement des principaux dispositifs de sécurité dont les salles de travaux pratiques sont équipées (sirènes d'alarme, portes de sortie, extincteurs, couvertures anti-feu, douches de sécurité, lavabos permettant de rincer les parties du corps éventuellement contaminées ou blessées, armoire à pharmacie, vanne de coupure générale du gaz dans la salle, affichage hygiène et sécurité, téléphone, registre de sécurité...), ainsi que de la localisation et du fonctionnement de l'infirmerie* ».

Enfin, certaines dispositions complémentaires attirent l'attention des enseignants sur les points suivants :

« *- bon état de propreté des salles,*

- portes ouvertes durant les séances de TP,

- dispositifs de sécurité en bon état de fonctionnement,

- présence de tous les dispositifs de sécurité nécessaires au bon déroulement des travaux pratiques (notamment : poubelles à verre, bidons de récupération de solvants organiques usagés, documents indiquant la toxicité des produits et réactifs utilisés),

- armoires à pharmacie approvisionnées en produits non périmés,

- sorbonnes en fonctionnement durant les travaux pratiques,

- arrivée générale de gaz de la salle coupée lors de la fermeture de la salle ».

Depuis la rentrée universitaire 2000, les précédents points d'hygiène et de sécurité ont été complétés par des mesures relatives à l'étiquetage des substances et préparations chimiques utilisées dans les travaux pratiques. « *Cet étiquetage a pour but de clairement identifier la nature et la composition des substances ou des préparations utilisées, mais également de renseigner le manipulateur sur leur dangerosité éventuelle, et de donner des conseils de prudence quant à leur utilisation* » (HS.AB.XXX.002.01). Ainsi, une étiquette comprendra (*figure 1*) :

- le nom de la substance ou la composition de la solution,
- un symbole d'indication de danger,
- une phrase de risque,
- les conseils de prudence,
- le nom du préparateur, la date de préparation, la date de péremption,
- un code de référence.

Figure 1 - Réactifs étiquetés selon les règles décrites dans le document, HS.ABXXX.002.01. TP de toxicologie, 4e année.

Les étudiants accueillent dans l'ensemble très favorablement cette sensibilisation à l'hygiène et la sécurité et se plient sans trop de récriminations aux contraintes qui leur sont imposées. Ceci en raison sans doute de toutes les explications qui nécessairement accompagnent l'application de ces mesures et de la participation effective réclamée aux étudiants eux-mêmes. Il leur est, en effet, demandé d'exercer leur vigilance, de faire part de leurs remarques sur les questions de sécurité et à l'extrême de refuser de faire un TP s'ils estiment que ce TP présente un grave risque pour eux ou leurs camarades. De même, ils peuvent être exclus d'un TP en cas de manquement aux règles élémentaires de sécurité.

Des TP sur des matériels et appareils qualifiés

Il est d'une grande évidence qu'une étude, au sens des BPL, ne peut être menée à bien que si l'ensemble des matériels et équipements permettant de réaliser cette étude fonctionnent correctement. Comment peut-on, de la même façon, noter un résultat d'expérience de TP sans être assuré que l'appareillage utilisé fournit les performances attendues ? C'est cette question, à laquelle les étudiants sont particulièrement sensibles, qui nous a incités à prévoir la qualification régulière des équipements de TP. La démarche a été facilitée par une précédente réorganisation de tous les TP de chimie et de physique autour d'une « salle d'instrumentation » mettant en commun l'ensemble du parc des appareils de TP de la faculté.

Dans un premier temps, un document décrivant le contenu et la gestion du « dossier » associé à chaque appareil ou instrument utilisé aux TP a été établi. Ce dossier se doit d'inclure une fiche signalétique de l'appareil, son mode d'emploi, la description des opérations de maintenance et des tests de performances, un cahier de vie, la désignation des responsables d'appareils. Élaborer de tels dossiers pour un nombre conséquent d'équipements constitue une lourde tâche qui ne peut être confiée aux seuls enseignants. Dès le départ, il avait été convenu que l'ensemble des acteurs, aussi bien enseignants qu'étudiants, devaient prendre une part active à la mise en place du projet et à son fonctionnement ultérieur. Il a donc été demandé aux étudiants suivant le cours de qualitologie de se charger, par binôme et sous la direction de l'enseignant responsable, de la rédaction d'un dossier d'appareil. Deux ans après qu'il fut décidé de qualifier les équipements, un dossier de ce type est associé à la quasi-totalité des appareils. Pour illustrer le propos, les équipements contrôlés sont énumérés dans le *tableau I* et un extrait de dossier est présenté sur la *figure 2*.

Tableau I - Liste des appareils de TP faisant l'objet d'une qualification des performances.

Type d'appareillage	Nombre d'appareils contrôlés
Appareil d'essai de dissolution Sotax AT7	1
Balance analytique I	10
Balance analytique II	6
Balances semi analytiques	8
Centrifugeuses	2
Chromatographes en phase gaz I	2
Chromatographes en phase gaz II	2
Chromatographes en phase gaz III	1
Chromatographes en phase liquide haute performance I	2
Chromatographes en phase liquide haute performance II	1
Chromatographes en phase liquide haute performance III	1
Conductimètres I	1
Conductimètres II	1
Évaporateurs rotatifs	12
Micropipettes	130
Microscopes	60
pH-mètre/électrodes	6
Point de fusion	4
Rhéoviscosimètre HAAKE VT 550	1
Spectromètre d'absorption atomique	1
Spectrophotomètres de fluorescence I	1
Spectrophotomètres de fluorescence II	1
Spectrophotomètres infrarouge	1
Spectrophotomètres infrarouge à transformée de Fourier	1
Spectrophotomètres UV-visible I	1
Spectrophotomètres UV-visible II	1
Spectrophotomètres UV-visible III	2
Spectrophotomètres UV-visible IV	1
Spectrophotomètres UV-visible V	1
Spectrophotomètres visible	5

Mode opératoire	Procédure MO.AB. INS.001.01	Page 1/7
DOSSIER du spectrophotomètre double faisceau SHIMADZU UV-160A		

Rédacteur	Vérificateur	Approbateur
Nom : FREUND Véronique	Nom : CAMOU Armand	Nom : Mme C. STRASSER
Signature	*Signature*	*Signature*

Date d'application : 09/1999

Date de réévaluation : 09/2001

DOSSIER D'APPAREIL

SPECTROPHOTOMETRE UV DOUBLE FAISCEAU

Modèle : UV - 160A	Marque : SHIMADZU
N° d'inventaire : 1135	Date de mise en route : 07/1990

Emplacement : Bâtiment B Salles de TP

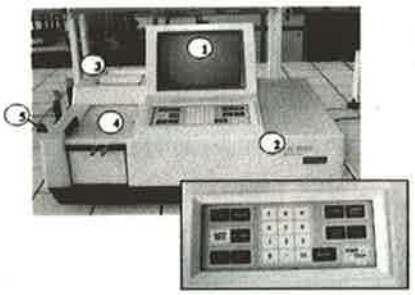
Caractéristiques particulières :

MODIFICATIONS :

Date	Responsabilité	Motif	Edition
01/05/1999	Mme C STRASSER	création	01
21/01/2000	Mme C.MAECHLING-STRASSER	modification mode d'emploi	02

Mode opératoire	Procédure MO.AB. INS.001.01	Page 2/7
DOSSIER du spectrophotomètre double faisceau SHIMADZU UV-160A		

Mode d'emploi du SPECTROPHOTOMETRE SHIMADZU UV-160A



1. Ordinateur et écran graphique
2. Clavier
3. Imprimante
4. Compartiment échantillon
5. Interrupteur général

MISE EN ROUTE

1. Vérifier qu'il n'y a pas de cuve dans l'appareil et que le couvercle est bien fermé.
2. Mettre sous tension l'interrupteur (5). L'appareil fait une initialisation et enregistre automatiquement la ligne de base.

ENREGISTREMENT D'UN SPECTRE

SAISIE DES PARAMETRES

1. Sélectionner le mode "spectrum" en appuyant sur MODE , 2 et ENTER

Figure 2 - Pages 1 et 2 du dossier d'appareil du spectrophotomètre UV-visible Shimadzu UV-160A.

Le déroulement des opérations de qualification (*figure 3*) est actuellement prévu de la manière suivante : au cours d'une demi-journée placée avant le début des TP (fin septembre), les étudiants généralement associés par binôme de 3e et 4e année se voient confier le soin de qualifier un équipement donné selon le protocole prévu dans le dossier d'appareil. Il sont sollicités également pour porter un regard critique sur la procédure utilisée (le mode d'emploi est-il bien rédigé, les tests prévus sont-ils applicables…?), afin de l'améliorer dans une version ultérieure. Ces mêmes opérations de qualification sont répétées au terme des TP d'instrumentation (fin janvier) par les étudiants de seconde année. A l'issue de ces séances, une étiquette indiquant la date de vérification, mais surtout l'identité des responsables enseignants et étudiants de ces appareils, est apposée sur chaque appareil. Les étudiants conservent cette responsabilité au cours de l'année et sont notamment chargés de le maintenir en bon état de propreté. Environ 300 étudiants sont concernés chaque année par ces tâches de vérification de bon fonctionnement des équipements.

Au vu des résultats de la qualification, il n'a pas été surprenant de constater que certains appareils ne répondaient pas aux spécificités que l'on s'était fixées et certaines actions correctives ont donc pu être entreprises. Un progrès sensible dans les performances des matériels a été noté entre les campagnes de qualification 1999 et 2000. Ainsi, par

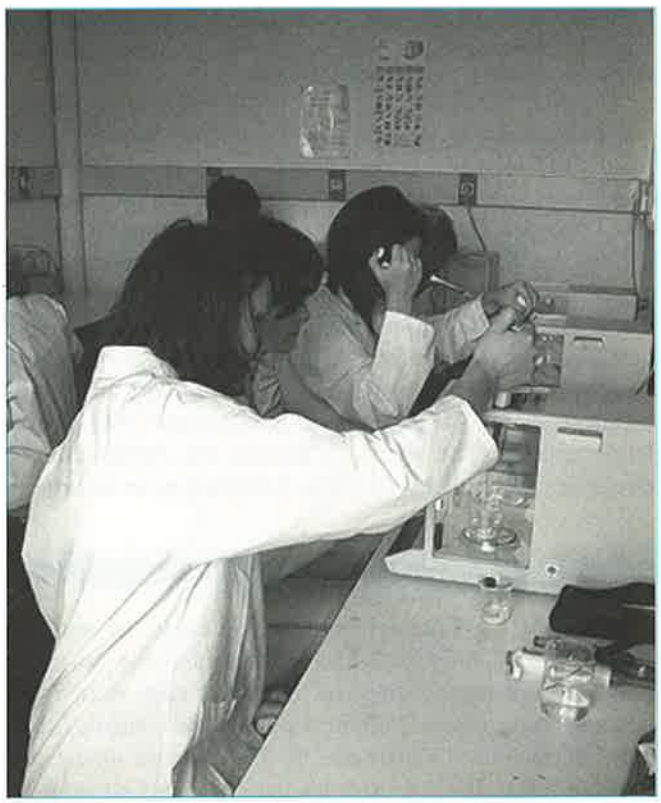


Figure 3 - Étudiants de 3e et 4e année qualifiant des pipettes.

Compte rendu SFC 2000

1) Participation et indices de satisfaction

L'analyse de la répartition des origines des participants (1 348 personnes en tout) montre :

- un excellent taux de participation des jeunes sociétaires, puisque plus de 700 inscriptions ont été enregistrées. Les frais réduits à 0 F pour les étudiants jusqu'au DEA compris et 400 F pour les doctorants expliquent ce niveau, qui a dépassé l'objectif initialement prévu ;
- des taux plus nuancés pour les autres catégories, en regrettant que les sociétaires « seniors » et les industriels ne se soient pas davantage impliqués.

Il est à noter les taux de participation élevés pour les deux régions regroupées au sein de la section régionale de la SFC : si l'organisation matérielle a beaucoup fait appel aux représentants rennais, la délégation regroupant les Pays de la Loire se classe en quatrième position, ce qui est très bon en regard des « poids scientifiques » des régions Ile-de-France et Rhône-Alpes, respectivement première et troisième.

- une participation non négligeable des pays francophones, participation favorisée par une politique volontariste de la SFC envers les sociétés chimiques des pays en développement francophones.

Le dépouillement de l'enquête (un grand merci aux 166 sociétaires qui ont répondu) indique un taux de satisfaction générale (« bien à très bien ») de 65 % :

- le programme scientifique a été très largement apprécié (84 % de « bien à très bien »), tout comme les actions engagées pour les jeunes (78 %). La journée commune a été très prisée (82 %) et une forte majorité se dégage pour sa programmation en début de congrès. Une préférence se dégage pour trois sessions parallèles, avec des « blocs » de 120 minutes, le tout en 3 ou 4 jours au maximum : dur, dur pour les futures organisateurs qui devront également tenir compte des avis équilibrés pour la présence permanente des affiches (50 %) ou en rotation sur un ou deux jours (44 %) !
- l'accueil des participants, les moyens audiovisuels sont jugés très satisfaisants (60 à 80 %), bien qu'un effort supplémentaire aurait pu être consenti pour l'information sur site (58 % quand même). La fourniture des actes du congrès sous forme d'un document papier et d'un CD-Rom serait appréciée (69 %).

Les deux points (très) noirs ont porté sur l'implantation des affiches (92 % d'insatisfaits) et le couplage avec la pause pour les buffets du milieu de journée (76 % contre). Enfin, les avis sont très partagés sur différents aspects conviviaux. Si le « fest noz » et le buffet ont été prisés (respectivement 64 et 74 %), une excursion (58 % de oui) et un banquet (48 % de oui) ne seraient pas pour déplaire ! La tâche des organisateurs de SFC 2002 sera donc rude…

2) Activités scientifiques

Le colloque d'ouverture du 18 septembre a connu un grand succès puisque trois amphithéâtres ont pu accueillir les congressistes grâce à la vidéotransmission. Les cinq thèmes retenus : sciences de la vie et agroressources, nanotechnologies pour l'information et la communication, matériaux, énergie et environnement, formulation, ont bien répondu à l'attente du public grâce à la qualité des conférenciers pressentis, pour moitié responsables de la recherche industrielle, pour moitié chercheurs de niveau international. La conférence de clôture a été prononcée par F. Albert Cotton, à la suite de la remise de la médaille Lavoisier dont il a été le récipiendaire pour l'année 2000. Le texte de cette conférence (*cf.* p. 3 de ce numéro) peut être consulté sur le site de la SFC.

Vingt colloques, essentiellement interdisciplinaires, se sont tenus en parallèle sur les trois jours et demi suivants, avec un succès dépassant parfois les espérances puisque les marches des amphithéâtres affichaient souvent « complet ». La plus grande partie d'entre eux ont associé des conférenciers « seniors » français (50) et étrangers (30) qui ont établi l'état de la recherche dans des sujets d'actualité ou porteurs de fortes promesses, et des jeunes chercheurs présentant les résultats de leurs travaux originaux (59 interventions).

3) Relations avec les PME-PMI

La table ronde PME-PMI du mardi 19 septembre proposait une rencontre entre des chercheurs du secteur publique, généralement responsables d'unités de recherche du CNRS, et des responsables de PME-PMI. L'objectif n'a été qu'en partie atteint.

Un effort important avait été consenti par la SFC pour sensibiliser les industriels régionaux aux apports des sciences chimiques dans leurs activités de production et de transformation. Compte tenu de la structure régionale des industries chimiques, ce sont les PME-PMI qui ont été particulièrement ciblées. Un appelé scientifique du contingent a passé cinq semaines dans les deux régions pour présenter le Congrès, les sujets qui y seraient abordés et, d'une manière générale, l'aide que pouvait apporter la SFC en liaison avec les chambres syndicales. Sur près des 75 entreprises ainsi démarchées (57 en région Bretagne et 18

en région Pays-de-la-Loire), seules 19 étaient effectivement représentées.

4) Jeunes chercheurs

Une session particulière a permis à plus de 600 jeunes de participer aux tables rondes sur « les jeunes et les métiers de la chimie ». Une table ronde « plénière » a abordé les principales interrogations que se posent les jeunes au sujet de l'emploi. Quatre tables rondes ont ensuite développé des aspects plus concrets en décrivant l'expérience vécue par des jeunes récemment embauchés dans le secteur industriel et en suscitant des questions de l'auditoire dans une atmosphère conviviale.
En outre, tout au long du congrès, 170 jeunes ont pu converser avec des industriels pour discuter de leur curriculum vitæ et de leur avenir professionnel.

5) Francophonie

Un effort spécifique a été accompli pour ouvrir ce congrès aux membres des sociétés chimiques francophones en leur proposant des conditions exceptionnelles. En outre, pour une douzaine d'entre eux, des bourses de voyages ont été accordées. Le congrès a ainsi été l'occasion de réunir les présidents ou les secrétaires généraux des principales sociétés francophones (Afrique noire, Maghreb, Viêtnam) et de discuter des moyens que peut leur apporter la SFC.

Compte rendu de la journée commune de SFC 2000

Le caractère emblématique de l'an 2000 a conduit à proposer une journée commune à toutes les divisions de la SFC sur le thème de « la chimie face aux attentes industrielles du XXIe siècle ». Le succès remporté par cette formule conduira très certainement à son renouvellement, avec naturellement d'autres thématiques.
Cinq thèmes ont été développés au cours de sessions introduites par un conférencier du monde industriel qui présentait les enjeux industriels et soulignait les défis scientifiques. Un conférencier du monde académique proposait des voies envisageables pour relever ces défis.

• Sciences de la vie et agroressources

La conférence de Joseph A. Miller (DuPont Research & Development) a bien situé les défis économiques dans ces domaines en situant la position de l'industrie des biotechnologies aux États-Unis : triplement à hauteur de 24 milliards de dollars en 2006 pour la pharmacie ; progression encore plus rapide pour les agroressources qui passeront de 0,3 à 1,8 milliard de dollars en 2006. Après une introduction sur la philosophie de la DuPont en recherche « inspirée par les applications », deux exemples de travaux liés aux biotechnologies et agroressources ont été présentés : préparation du 5-cyanovaléramide à partir de l'adiponitrile (intermédiaire pour herbicide), du 1,3-propanediol à partir du glucose (intermédiaire pour polyesters) par oxydation enzymatique.
La réponse de Jean-Marie Lehn (université Louis Pasteur et Collège de France) a montré que trois des fonctions essentielles de la chimie supramoléculaire : reconnaissance moléculaire, réactivité et transport, offrent des réponses effectives aux besoins en sciences de la vie. Des exemples en techniques de diagnostic optique, méthodologies de transfert de gène, ont montré toutes les potentialités, parfois inattendues de ce domaine de la chimie. La conclusion a fait ressortir également les liaisons entre autoassemblage et biotechnologies et nanotechnologies.

• Nanotechnologies, informatique et communication

La conférence de Stanley Williams (Hewlett-Packard, Palo Alto) a mis en évidence les limites technologiques des circuits intégrés à base de silicium et la nécessité de rechercher de nouvelles techniques de production, à des prix abordables, de composants et circuits électroniques ayant des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres. Cependant, le développement de dispositifs moléculaires et la conception des systèmes qui les mettront en relation se heurtent à d'autres contraintes telles que la tolérance de défauts inhérents à la mise en œuvre de processus chimiques à l'échelle nanométrique. L'exposé, appuyé par une remarquable présentation, a montré la possibilité de construire des interrupteurs moléculaires dans un dispositif qui peut être réglé et lu électroniquement, et d'envisager des nanofils capables de lier entre eux ces dispositifs. Il a également montré les efforts à entreprendre par des équipes pluridisciplinaires de chimistes, physiciens et informaticiens, pour parvenir à l'avènement de la nanoélectronique.
Un constat similaire a été établi au niveau des nanomachines. Dans son exposé, James K. Gimzewski (IBM Research Division, Rüschlikon) a montré tout le chemin qu'il reste à faire pour relier l'échelle moléculaire aux mondes micro- et macroscopiques. L'association de la mécanique quantique et de la mécanique moléculaire permet de concevoir et modéliser différents dispositifs tels que rotors et interrupteurs moléculaires, amplificateurs électromécaniques. Une première approche de l'élabora-

tion de ces objets utilise les outils de nanomanipulation que sont le microscope à effet tunnel et, de plus en plus, le microscope à force atomique. Une seconde approche, biomimétique, fait appel à la reconnaissance par les biomolécules, développée par le conférencier avec l'emploi des interactions entre l'immunoglobine et les oligonucléotides et protéines.

• Matériaux

En un peu plus d'un siècle d'existence, l'automobile a beaucoup évolué grâce à une production de masse qui a bénéficié de la création et de l'emploi de matériaux de plus en plus performants. Ce constat d'Akiyoshi Morita (Toyota Motor Corp., Toyota) doit maintenant servir à établir des stratégies qui prennent en compte les problèmes environnementaux jusque-là sous-estimés. Son exposé a donc présenté quelques exemples de technologies nouvelles répondant à ces nouveaux impératifs : élimination des oxydes d'azote par cycles de stockage puis de réduction, diminution de la production de gaz d'échappement par l'emploi de l'injection directe « multi-points », recyclage des matériaux polymères (procédé TSOP : Toyota Super Olefin Polymer), alliages pour le stockage de l'hydrogène (piles à combustible). Il s'est conclu avec la présentation de la notion du « plaisir du client » qui traduit l'importance de la qualité dans un monde aux besoins de plus en plus diversifiés mais également de plus en plus globalisés.

Le plaisir du congressiste a vraiment été au rendez-vous, tant par l'humour que par le traitement du sujet, avec la conférence de Philippe Boch (École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles et université Pierre et Marie Curie, Paris) qui a remplacé au pied levé Pierre-Gilles de Gennes. Il a montré que les ciments (et les bétons) offrent également ce double aspect d'une production de masse et de matériaux de haute technologie. La présentation très didactique a permis de se familiariser avec ces produits en apparence simples pour lesquels quelques applications inattendues ont été présentées, et de comprendre le rôle des différentes phases minérales mises en jeu et leur évolution au cours des processus de maturation, de prise et de durcissement.

• Énergie et environnement

Dans sa présentation très générale, Thierry Chambolle (Suez-Lyonnaise des Eaux, Paris) a évoqué les relations étroites existant entre la production et la consommation d'énergie et l'environnement. Son exposé a permis de mieux percevoir la philosophie des groupes industriels producteurs de services associant l'eau, l'air et le feu…

L'air a été le vaste sujet abordé par David J. Hoffmann (Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, NOAA, Boulder) dans sa présentation des analyses chimiques de l'atmosphère reliées à la déplétion de l'ozone, au réchauffement climatique et à la qualité de l'air. La discussion des deux premiers aspects a montré l'importance des données accumulées depuis quelques décennies pour la compréhension des phénomènes mis en jeu, la prédiction de leur influence pour les années à venir et le contrôle intelligent des émissions. Le troisième aspect abordé a montré l'effet global des phénomènes d'émission : les enregistrements effectués sur le Mauna Loa (Hawaï) montrent ainsi les « retombées » de la pollution industrielle en Asie et sur la côte Ouest des États-Unis, induites par les courants de la haute troposphère. Des phénomènes de transport analogues concernent certainement l'Europe…

• Formulation

Ce dernier thème pouvait être un retour complet à la chimie. Il a montré une fois de plus le rôle de science centrale joué par cette discipline et son intervention dans des domaines extrêmement variés de la vie quotidienne : notre peau était concernée aussi bien que les écailles des poissons d'agrément !

La présentation originale de Claude Fromageot (Yves Rocher, Issy-les-Moulineaux) a mis en lumière les mécanismes subtils mis en œuvre en cosmétologie, décrite comme une vraie science appliquée où le chimiste doit savoir déborder sur d'autres sciences, doit toujours pouvoir dialoguer avec le marketing et le client, bref doit être un « assembleur scientifique ». Dans le cas précis des soins de la peau, une véritable explosion des domaines scientifiques sollicités est observée, où les aspects biologiques deviennent prépondérants. Elle se traduit par de gros enjeux au niveau de l'importance du criblage de composés actifs et de la vectorisation.

Cette nécessaire démarche « parallèle » et non « linéaire » a également été défendue par Didier Roux (Centre de Recherches Paul Pascal, CNRS, Pessac) dans sa présentation qui a concerné en grande partie la vectorisation. Dans les exemples proposés, celle-ci se traduit d'un point de vue scientifique par la physico-chimie et d'un point de vue industriel par la galénique (vecteurs non viraux pour la thérapie génique), la formulation de produits chimiques (micro-émulsions, micro-encapsulation). En conclusion de cette présentation, Didier Roux a montré que des travaux fondamentaux peuvent conduire à la création d'entreprises de haute technologie, novatrices dans des domaines aussi différents que les poissons (bien) rouges et l'instrumentation scientifique !

Cette journée bien chargée s'est terminée par la remise de la médaille Lavoisier au Prof. F. Albert Cotton par le Président Desmarescaux. Dans son allocution de remerciement, F. Albert Cotton a résumé en français toute la thématique de ce colloque d'ouverture :

- importance de la chimie dans de nombreuses disciplines scientifiques telles que la biologie, la médecine, la génétique, l'écologie, la physique des états condensés, et finalement la science des matériaux,
- rôle central de la chimie dans les différents aspects de la vie quotidienne dans les pays développés,
- discipline à part entière, ouverte sur d'exaltantes aventures intellectuelles et de nouveaux défis fondamentaux.

Colloque 1 - Chiralité et synthèse asymétrique, dédié à la mémoire d'André Collet

Correspondant : C. Greck (Versailles). E-mail : greck@chimie.uvsq.fr

Ce colloque a été ouvert par Michel Pereyre qui a rendu un hommage à la mémoire d'André Collet. Son œuvre scientifique ainsi que sa personnalité très attachante en avaient fait l'un des meilleurs ambassadeurs de la chimie française.

La première conférence a été donnée par Ryoji Noyori (université de Nagoya, Japon). Le professeur Noyori a décrit les multiples applications des complexes de ruthénium associés au ligand chiral binap en catalyse homogène. Ces catalyseurs permettent d'obtenir des excès énantiomériques proches de 100 %, ainsi que de très hautes activités catalytiques comparables à celles observées avec des enzymes. Le message particulièrement fort de cette conférence a été que la mise au point de catalyseurs capables d'être réellement développés au niveau industriel est un objectif majeur de la catalyse homogène.

Lors de la deuxième conférence, Alex von Zelewsky (université de Fribourg, Suisse), nous a présenté la synthèse et la chimie de coordination de bipyridines optiquement actives. Ces ligands permettent, via des réactions d'auto-assemblages impliquant des métaux de transition, d'accéder à des architectures chirales telles que des hélices simples et doubles. Le choix judicieux du type de ligand ainsi que de la géométrie du métal conduit à une pléiade d'édifices chiraux très originaux.

Trois jeunes chercheurs ont ensuite présenté leurs travaux. Francine Agboussou (Lille) a utilisé des amino-acides naturels afin de développer une famille de diphosphines optiquement actives. La diversité des structures des amino-acides a conduit à une optimisation des ligands, et ainsi de très hautes énantiosélectivités ont été obtenues pour la réaction d'hydrogénation de cétones fonctionnelles. Eric Manoury (Toulouse) a décrit la synthèse régio- et stéréosélective de dérivés ferrocéniques. Il a, entre autres, développé une méthode de fonctionnalisation en position 1' du 1,1'-ferrocènedicarboxaldéhyde en version asymétrique. Joëlle Vidal (Lyon) a ensuite présenté les travaux qu'elle a menés dans le groupe d'André Collet. L'amination électrophile de L- ou D-benzylaminoacides à l'aide d'oxaziridines permet un accès direct à des hydrazinoacides énantiopurs, diprotégés de manière orthogonale. Ils peuvent être incorporés dans des pseudopeptides.

La conférence de clôture de ce colloque a été donnée par Henri Kagan. Il a présenté l'utilisation d'auxiliaires chiraux non-énantiopurs dans des réactions de dédoublement cinétique et de catalyse homogène. Les cas d'amplifications asymétriques potentiellement très importants en synthèse et pour les systèmes auto-catalytiques ont été développés. De plus, Henri Kagan a montré que l'étude des effets non linéaires permet d'apporter des informations sur des mécanismes réactionnels.

Colloque 2 - Couches minces

Correspondant et modérateur : A. Perrin (Rennes). E-mail : andre.perrin@univ-rennes1.fr

La croissance de couches minces représente une thématique en très fort développement, tant du point de vue fondamental qu'applicatif, parallèlement à l'importance croissante des nanosciences. Le dépôt de films minces peut être considéré comme une méthode de synthèse à l'état bidimensionnel et un nombre croissant de laboratoires, relevant aussi bien de la chimie du solide que de la chimie organique, s'y intéresse. Un des buts du colloque était de montrer l'émergence d'une nouvelle approche pluridisciplinaire incluant des aspects tels que la stabilisation de phases métastables et les orientations spécifiques induites par les substrats, la réalisation d'intercroissances, la synthèse plan atomique par plan atomique de phases complètement originales et l'extension du concept « couches minces » à des matériaux organiques.

Le colloque a rassemblé plus de quarante contributions incluant deux conférences et six communications orales dédiées à ces thématiques.

La conférence de Philippe Barboux a mis en évidence les potentialités des principales méthodes de dépôt, physiques ou chimiques, pour la croissance d'oxydes, en particulier ceux de structure perovskite. Parmi les exemples les plus significatifs, on peut citer le contrôle des propriétés magnétiques de manganites par le caractère compressif ou extensif de la contrainte, la formation de phases métastables, l'assemblage artificiel de multicouches et l'apparition de propriétés différentes de celles du matériau massif.

Ces différents concepts ont été illustrés par de nombreuses communications orales ou par affiches portant sur des oxydes, souvent applicatifs, correspondant aux préoccupations les plus actuelles en sciences des matériaux : on peut citer notamment les ferroélectriques ou piézoélectriques, les matériaux magnétiques, les supraconducteurs, les matériaux pour l'optique et l'électrochimie, les matériaux à propriétés mécaniques avancées (couches dures, composites à matrice céramique ou métallique), les catalyseurs et les membranes pour la nanofiltration.

D'autres familles de matériaux ont été abordées dans le cadre de communications portant sur les métaux et alliages, les chalcogénures et les semiconducteurs III-V. Enfin, les concepts liés aux interactions interfaciales films-substrats ont été amplement illustrés : contraintes, croissance dirigée ou nanostructuration, stabilisation sélective de phases ou disparition de pseudomorphisme.

La conférence d'Albert Figueras a clairement démontré l'apport de la synthèse de couches minces dans le domaine des matériaux purement organiques. Une première illustration concerne le tétrathiafulvalène tétracyano-*p*-quinodiméthane (TTF-TCNQ), bien connu comme étant le premier métal organique : il est possible d'obtenir des films épitaxiés de ce matériau sur des substrats d'halogénures alcalins monocristallins et d'expliquer les orientations de croissance en termes d'énergie d'interaction à l'interface. Un deuxième exemple est le radical magnétique *p*-nitrophényle-nitronyle-nitroxyde (pNPNN) dont la phase α est stabilisée jusqu'à une épaisseur d'environ un micron et se transforme instantanément en phase γ, thermodynamiquement plus stable au-delà.

Les contributions, orales ou par affiches, qui ont suivi ont amplement développé l'impact de la chimie organique dans le domaine des couches minces : nanostructuration de (TTF-TCNQ), auto-organisation d'organosilanes ou de monocouches d'alcanes en fonction de la longueur de la molécule, couches monomoléculaires de polychélates de por-

phyrines, contrôle des propriétés d'oligothiophènes semiconducteurs, structuration organisée de tensioactifs sur une surface hydrophobe ou influence de cette organisation sur la croissance d'un métal. L'apport de la chimie organométallique aux dépôts MOCVD a été soulignée, notamment par la recherche de nouveaux précurseurs de type « source unique ».

En définitive, ce colloque a été caractérisé par son interdisciplinarité, à l'interface de la physique, de la chimie du solide et de la chimie organique. Sa tenue a également été l'occasion d'honorer les travaux de Philippe Barboux et d'Antoine Maignan, auxquels les prix de la division Chimie du solide 1999 et 2000 ont été remis en début de session par Michel Pouchard, président de la division.

André Perrin
Maryline Guilloux-Viry

Colloque 3 - Électrochimie analytique

Correspondant : F. Pithon (Villeurbanne). E-mail : francispithon@wanadoo.fr

L'électrochimie est un puissant outil en chimie analytique et sans doute un des plus utilisés. Elle peut apporter des solutions aux contraintes de l'analyse dans les domaines des propriétés des matériaux, du contrôle de qualité ainsi que dans celui de la surveillance de l'environnement.

De nouvelles perspectives sont ouvertes par l'association de l'électrochimie avec d'autres sciences telles que la biochimie qui apporte sa sélectivité à la grande sensibilité de l'électrochimie. L'utilisation des technologies de la miniaturisation permet de développer de petits capteurs économiques. Ceci est bien illustré par les communications présentées dans le cadre de ce colloque :

- Ultramicroélectrodes : nouvelles perspectives et nouveaux enjeux, par Christian Amatore (1)
- Méthodes électrochimiques de séparation et de détection pour les microsystèmes d'analyse, par Hubert Girault (2)
- Le rôle clé de la chimie dans l'élaboration des puces à ADN, par Éliane Souteyrand (3)
- Électrochimie et technique *in situ* appliquées à l'étude de biocapteurs polypyrroles/ADN, par Éric Vieil (4)
- Conception et élaboration de matériaux d'électrodes dérivés de polymères conducteurs électrogénérés, par Jean Roncali (5)
- Une nouvelle approche de la corrosion électrochimique : le livre multimédia de la corrosion, par Sylvain Audisio (6)

• Les propriétés exceptionnelles des ultramicroélectrodes leur ont permis de pénétrer peu à peu les différents domaines de l'électrochimie analytique et moléculaire. Ces propriétés s'appuient principalement sur le fait que l'emploi de ces électrodes micrométriques permet de réduire considérablement les difficultés liées à la chute ohmique et aux constantes de temps (1).

Les faibles dimensions physiques de ces électrodes ouvrent de nouvelles perspectives expérimentales :

- En voltamétrie cyclique dans la gamme des millions de volts par seconde. A ces vitesses, les couches de diffusion ne sont que de quelques nanomètres.
- Pour l'exploration de la composition de couches de diffusion créées par une autre électrode (ou d'ailleurs par tout type d'interface produisant ou consommant une espèce électroactive : catalyse hétérogène, par transfert de phase, interfaces liquide-liquide, corrosion, etc.).
- Pour les neurones artificiels. Le comportement dynamique spécifique des assemblages de microélectrodes permet leur association en vue de transmettre et traiter un signal électrique selon les grandes étapes physico-chimiques conditionnant la transmission d'informations entre neurones du cerveau. (1)

• La miniaturisation des systèmes d'analyse ouvre de larges perspectives pour le développement des méthodes électrochimiques, que ce soit au niveau de :

- la microfluidique (pompage électroosmotique, pompage Marangoni...) pour la méthode d'injection et de distribution des échantillons,
- la méthode de séparation (électrophorèse capillaire ou en gel, chromatographie ionique...),
- la méthode de détection (ampérométrie redox ou ionique, potentiométrie, conductométrie, nanospray pour couplage avec la spectrométrie de masse),
- la nouvelle méthode de séparation de protéines sur la base de leur point isoélectrique appelée « électrophorèse off-gel ».

Ces méthodes sont mises en œuvre par la fabrication de puces plastiques avec électrodes incorporées par photo-ablation laser ou par plasma etching et la fabrication d'un micro CE-EC à usage unique (capillary electrophoresis with electrochemical detection) (2).

• Les puces à ADN sont des systèmes à l'échelle micronique permettant l'analyse simultanée d'un très grand nombre de séquences d'ADN. L'élaboration de ces puces consiste à fixer sur des zones localisées et bien repérées d'un support solide (verre ou silicium) de simples brins d'ADN de séquences connues. Ces brins servent de sondes pour la reconnaissance du brin complémentaire. Chaque zone comporte un type de séquence. Le support est placé ensuite dans une solution contenant les cibles à détecter. Lorsqu'il y a complémentarité entre sondes et cibles, l'hybridation s'effectue sur le support indiquant la reconnaissance biochimique. La détection, l'identification et/ou la quantification des espèces cibles est effective grâce à un marquage préalable des cibles par un groupement fluorescent ou radioactif. Les domaines d'application concernent aussi bien la recherche médicale, la pharmacogénomique, l'agro-alimentaire, que l'environnement.

L'élaboration des puces nécessite la combinaison de procédés chimiques couplés à des procédés issus de la microtechnologie. La chimie a un rôle clé dans cette élaboration (3).

La reconnaissance de séquences d'oligonucléotides (ODN), constitutifs de brins individuels d'ADN, par des techniques électroanalytiques est un enjeu fort pour les électrochimistes. En effet, celles-ci fournissent en temps réel directement un signal électrique utilisable par un système électronique d'acquisition et se prêtent théoriquement à la miniaturisation requise par l'industrie du diagnostic biomédical.

Malheureusement, la reproductibilité et la sensibilité ne sont pas encore suffisantes et le recours au couplage avec des techniques comme la microbalance à quartz, l'ellipsométrie ou la photoampérométrie s'avère nécessaire. Ces techniques ont été employées sur un capteur composé d'un film de copolymère de pyrrole et de pyrrole greffé à un ODN (4).

• Les polymères conducteurs synthétisés par électropolymérisation de dérivés thiophéniques fonctionnarisés en font des matériaux particulièrement intéressants pour la réalisation d'électrodes modifiées pour l'électrocatalyse ou de capteurs électrochimiques spécifiques.

L'utilisation de précurseurs bithiophéniques permet à la fois d'abaisser le potentiel de polymérisation et de moduler la largeur de bande interdite et donc la fenêtre d'électroactivité du polymère. L'électropolymérisation de précurseurs comporte plusieurs sites de polymérisation et conduit à la mise en évidence d'effets originaux (reconnaissance ionique, empreinte moléculaire) et enfin l'introduction de groupes fonctionnels dans une boucle parallèle à la chaîne conjuguée (5).

L'apport de l'informatique dans l'apprentissage du savoir est considérable ainsi que dans l'acquisition et le traitement des données. Il permet d'atteindre sans trop d'effort un renseignement se trouvant dans une base de données, de choisir ses propres itinéraires dans l'univers de la connaissance, de mémoriser plus facilement grâce aux médias, sons, animations et images. Le CDRom « *Le Livre multimédia de la corrosion* » est une excellente illustration des NTIC mis au service de l'électrochimie analytique (6).

Francis Pithon

Colloque 4 - Lasers et industrie

Correspondant : F. Piuzzi (Saclay). E-mail : fpiuzzi@cea.fr

Les différents exposés ont permis un survol (certes non exhaustif en raison du temps limité du colloque) des nouvelles applications des lasers ainsi que de l'amélioration des performances des techniques existantes. La caractéristique de ce colloque a été la grande diversité des applications, de la technique de routine concernant les fromages à pâte molle, au diagnostic cérébral *in vivo*.

Bien que certaines des applications présentées en soient encore au stade de la technique de laboratoire, d'autres ont atteint une maturité qui leur permet de postuler à une utilisation routinière dans l'industrie.

C'est par exemple le cas de l'analyse par microablation laser, présentée par Jean-Luc Lacour, basée sur l'analyse spectroscopique de l'émission du plasma généré par l'interaction du faisceau laser focalisé à la surface de l'échantillon. Cette méthode permet de déterminer rapidement la composition élémentaire de la surface d'un solide avec une résolution de 3 µm sans requérir de préparation de l'échantillon et de contact avec celui-ci. La concentration de plusieurs éléments (10 maximum) peut être déterminée et la réalisation d'une cartographie multiélémentaire de la surface de l'échantillon est possible par le déplacement en x,y du faisceau laser. L'absence de contact direct avec l'objet de la mesure, propriété intrinsèque de cette technique, a rendu possible son application à la détection d'impuretés dans des liquides, en particulier les huiles.

Une autre application parvenue à maturité est l'utilisation de l'effet photoacoustique qui permet la détection de faibles niveaux de traces. Frans J.M. Harren, pionnier de cette méthode non destructive, nous en a présenté les derniers développements. L'application à la détection de l'éthylène (au niveau de quelques ppb) présent dans l'air expiré par des personnes soumises au rayonnement solaire est très intéressante, car elle permet d'envisager la mesure en temps réel de l'efficacité des crèmes solaires en utilisant l'éthylène comme témoin. Par ailleurs, l'utilisation d'une cellule en contact avec la peau permet de réduire sensiblement le temps de réponse. Une autre application intéressante est la détection des gaz émis (toujours à des niveaux de concentration très bas) par les fruits dans les entrepôts et qui permet de suivre leur mûrissement. Le point crucial du dispositif expérimental reste le laser infrarouge ; Franz J.M. Harren nous a indiqué qu'il vient d'achever la mise au point de nouveaux types de lasers infrarouge d'une utilisation plus simple (son site internet www.sci.kun.nl/tracegasfac vaut le détour).

Stéphane Mottin nous a présenté l'application des lasers à impulsions ultracourtes (dans le domaine de la picoseconde à la femtoseconde - 1fs = 10^{-15}s). La brièveté de l'émission implique que l'interaction avec l'échantillon n'est plus dominée par des échanges thermiques mais conduit, à cause d'une densité de puissance crête très élevée, à une volatilisation efficace de l'échantillon, aboutissant par exemple à des applications dans le domaine du perçage en microélectronique ou à la découpe laser « athermique » en microchirurgie. Cette brièveté conduit également à des applications en photodiagnostic utilisant la microscopie confocale et/ou la spectroscopie de fluorescence résolue temporellement (avec la possibilité d'une absorption multiphotonique efficace) ou à de l'imagerie en milieu diffusant et absorbant comme le milieu vivant. Stéphane Mottin nous a illustré l'utilisation de ces impulsions ultracourtes délivrées par fibre optique en neuroimagerie au travers de l'exemple concernant le suivi du fonctionnement énergétique cérébral du cerveau d'un rat mettant en évidence des phases de rêve. Le site Internet du laboratoire est également remarquable :

www.univ-st-etienne.fr/opt-diag/mottin1/neurobiophotoniqueinvivo.

Jacques Barbillat nous a présenté différents développements instrumentaux récents qui ont rendu possible un élargissement important du domaine d'application de la spectrométrie Raman. Cette technique, également non destructrice, couplée à des techniques confocales, est désormais utilisée en routine pour des analyses d'échantillons microscopiques avec une résolution spatiale de l'ordre du μm^3 (microspectrométrie Raman). Son utilisation dans l'industrie se développe notamment par l'utilisation de fibres optiques permettant l'analyse à distance. Enfin, il a évoqué l'émergence d'une spectrométrie Raman résolue en temps, rendue possible par l'utilisation de lasers impulsionnels comme source d'excitation avec des impulsions de l'ordre de la picoseconde ;

l'étude des intermédiaires de réaction à courte durée de vie constituant l'application principale de cette technique.

L'exposé de Daniel Gallant a concerné les possibilités de la microsocopie confocale à balayage laser, basée sur la détection de la fluorescence, pour l'analyse de la microstructure et de la microcomposition des tissus végétaux, animaux et des denrées alimentaires. Les caractéristiques de ces échantillons (composition complexe, forte opacité), demandent la mise au point de modes opératoires spécifiques (aussi bien dans la préparation de l'échantillon que dans le traitement de l'image confocale obtenue), de manière à obtenir des images sources d'information quantitative. Le but final est, comme illustré par l'exemple des fromages à pâte molle, d'aboutir à relier ces données aux informations issues des dégustations. L'amélioration du contraste des images dépend de plusieurs paramètres dont, en particulier, le choix du traceur fluorescent.

Faisant suite à l'évocation par Jean-Marie Lehn, au cours de son exposé de la veille, des aspects fondamentaux des cryptates de terre rare ainsi que de leur application aux dosages immunologiques, Dominique Nuti nous a présenté les aspects techniques de ce type d'analyse, basée sur un transfert d'énergie intermoléculaire entre le cryptate (donneur) et une deuxième molécule fluorescente acceptrice utilisée comme marqueur des substances biologiques. L'excitation du cryptate est réalisée par un laser à azote et la détection de la partie temporelle utile de la fluorescence est réalisée par comptage de photons. Les contraintes imposées rendent cruciaux les choix techniques qui concernent l'architecture et les éléments de la tête de lecture. Nous avons ainsi pu appréhender le long cheminement entre l'étude fondamentale et la réalisation d'une application industrielle.

Colloque 5 - Catalyse et polymères

Correspondant : O. Lavastre (Rennes). E-mail : olivier.lavastre@univ-rennes1.fr

Cette session organisée à l'initiative de la Société Française de Chimie et du Groupe Français des Polymères (Roger Spitz, Olivier Lavastre correspondant local) était consacrée à des aspects actuels de la chimie des polymères. La catalyse, hétérogène au départ, joue depuis longtemps un rôle important dans la synthèse des polymères. Elle est souvent seule capable de polymériser des monomères peu réactifs comme l'éthylène et le propylène, dans des conditions limitant les réactions secondaires, pour en faire des polymères réguliers à chaînes longues. Après la polymérisation des diènes conjugués, la polymérisation des oléfines cycliques par métathèse (ROMP) a été l'un des premiers grands succès en polymérisation de la catalyse homogène par les complexes de coordination. L'obtention des performances ultimes des polymères suppose d'avoir une organisation parfaite des unités enchaînées et l'utilisation des catalyseurs de coordination est une des méthodes permettant d'atteindre cet objectif. Deux avancées ont confirmé ce potentiel : la découverte d'une activation spectaculaire des catalyseurs par la formation d'un complexe cationique du métal actif, c'est-à-dire par la création d'un site libre, le contre-ion, non coordinant, ne rentrant pas en compétition avec le monomère pour ce site de coordination. En utilisant des catalyseurs métallocènes de titane et de zirconium activés par le méthylaluminoxane, Walter Kaminsky a ouvert la voie depuis 1979 à une multitude de systèmes fonctionnant selon ces principes et différant par le métal, les ligands ou les activateurs. Les bases théoriques de la stéréochimie de ces systèmes ont été rapidement converties en réalisations concrètes par Walter Kaminsky et Hermann Brintzinger d'une part, John Even et Abas Razavi d'autre part, en permettant de préparer avec une sélectivité remarquable aussi bien le polypropylène isotactique, déjà produit par catalyse hétérogène, que le polypropylène syndiotactique. Les oléfines, plus marginalement le styrène et les diènes, restaient les monomères de prédilection de cette catalyse qui, à partir de 1995, s'est étendue vers de nouveaux métaux, essentiellement Pd, Ni, Co et Fe.

La session occupant une journée et demie au total a été l'occasion de faire l'état des lieux de ce domaine de recherche et l'état de la participation française à une compétition internationale particulièrement développée depuis 5 ans, à cause des enjeux non seulement scientifiques mais aussi économiques. La présence de 2 conférenciers américains a été l'occasion de faire le point sur 2 aspects essentiels de ces recherches : la complexité des réactions et la richesse des perspectives. L'apparente simplicité des concepts et des systèmes catalytiques mis en œuvre se paie au prix d'une grande complexité dans le détail des réactions. C'est le cas du système de catalyseurs de Ni et de Pd à ligands diimines α-encombrées développé par Maurice Brookhart à l'université de Caroline du Nord à Chapel Hill. Cette complexité de détail ne peut être négligée dans le cas de la polymérisation car elle s'inscrit dans la structure des chaînes polymères et modifie leurs propriétés. Le message inscrit peut se décrypter par des méthodes analytiques et donne ainsi accès au mécanisme de la polymérisation. M. Brookhart, avant d'être fait docteur honoris causa de l'université de Rennes, a su mettre en évidence la subtilité des compétitions d'insertion et d'isomérisation qui conduisent à la formation de polymères très ramifiés et permet la copolymérisation d'oléfines internes. Richard Jordan (université de Chicago) a présenté un projet très ambitieux : celui d'étendre la polymérisation catalytique au chlorure de vinyle. Bien que cette recherche n'ait pas encore abouti, et après avoir montré les erreurs des précurseurs qui ont pensé avoir réussi, il a établi qu'il était possible de coordiner le monomère, de former alors du propylène qui s'oligomérise en polypropylène si l'on n'arrive pas à éviter la principale réaction secondaire : l'élimination du chlore en position β du métal.

Les communications présentées par des représentants des principaux laboratoires français engagés en catalyse de polymérisation se sont situées également sur ces terrains de l'innovation et du mécanisme. Jérôme Claverie (LCPP, Lyon) a montré que du latex de polyéthylène, caractérisé pour la première fois, pouvait être préparé par voie catalytique en émulsion dans l'eau en utilisant des complexes neutres de nickel dont la performance peut être améliorée par une modification de la richesse en électrons du ligand. Jean-François Carpentier (Laboratoire de catalyse de Lille) a présenté une nouvelle famille de catalyseurs lanthanides de polymérisation de l'éthylène où les ligands dérivés du cyclopentadiène sont remplacés par des alkoxydes. Henri Cramail (LCPO, Bordeaux) a présenté

une approche originale et efficace de la caractérisation des centres actifs cationiques (postulés mais jamais caractérisés auparavant) des catalyseurs métallocènes de zirconium par spectrométrie UV visible. Frédéric Perruch (ICS Strasbourg) a amélioré le contrôle de la polymérisation « vivante » par addition du norbornène en favorisant l'étape d'amorçage. Véronique Dufaud (LCOMS, Lyon) a présenté un thème apparenté : l'hydrogénolyse catalytique du polyéthylène par un catalyseur hydrure de zirconium supporté opérant dans des conditions modérées. Une étude sur un petit polymère modèle permet de caractériser puis de modéliser les cinétiques de disparition et d'apparition d'alcanes au cours de la décroissance des masses molaires. Enfin, le troisième conférencier invité, Yves Gnanou (LCPO, Bordeaux), a clos la session avec une démarche mariant polymères et catalyse en montrant comment la catalyse de polymérisation par métathèse pouvait, par son caractère contrôlé, permettre la préparation de macromonomères et donner accès à de multiples architectures macromoléculaires dans des conditions plus simples que les réactions anioniques plus généralement utilisées.

Il apparaît sur cet ensemble de présentations que la catalyse, par le développement sophistiqué des catalyseurs et de leur contrôle, est bien une des grandes voies d'avenir de la synthèse des polymères et peut-être plus prospectivement de leur conversion ultime en petites molécules. La recherche française n'a pas engagé sur ce terrain de très gros bataillons, mais elle occupe une place respectable dans les efforts pour comprendre et améliorer les synthèses macromoléculaires.

Colloque 6 - Matériaux pour l'optique

Correspondant : J.-L. Adam (Rennes). E-mail : jean-luc.adam@univ-rennes1.fr

Le colloque « Matériaux pour l'optique » s'adressait à l'importante communauté scientifique intéressée par les matériaux à fonctions optiques, qu'ils soient organiques, inorganiques, cristallins ou vitreux. Trois conférences invitées, cinq communications orales et une trentaine de communications par affiche ont assuré le succès du colloque.

Les conférences plénières se sont articulées autour des matériaux optiques du futur : des fibres optiques aux nanosources, par Bernard Jacquier de l'université de Lyon I, des matériaux multifonctionnels pour l'optique non linéaire et les lasers, par Daniel Vivien de l'ENSC-Paris et des polymères optiques à propriétés électroactives et électroluminescentes, par Bernard Kippelen de l'université d'Arizona-Tucson.

En résumé, l'intérêt des verres non-silice dopés terres rares a été montré pour l'amplification optique large bande. Ces systèmes, en configuration fibres ou guides d'onde planaires, permettront d'exploiter au mieux les qualités de transparence des fibres de silice et de répondre aux besoins toujours croissants des télécommunications optiques.

Le GdCOB:Nd, matériau optique multifonctionnel, est un matériau laser émettant à 1 060 ou 1 090 nm. Taillé à l'angle d'accord de phase pour le doublage de fréquence, il devient un matériau laser autodoubleur capable de produire directement un faisceau laser vert. Les applications se situent dans les domaines du traitement optique de l'information, des télécommunications sous-marines, de l'affichage...

Quant aux polymères optiques, ils présentent non seulement des propriétés plastiques qui permettent leur intégration dans des dispositifs flexibles, mais ils possèdent de plus les propriétés optiques et électriques nécessaires au développement de dispositifs à fonctions complexes : sources, détecteurs, mémoires, afficheurs. Deux classes de polymères ont été évoquées : les polymères photoréfractifs, permettant l'inscription d'images holographiques, et les polymères à propriétés électroluminescentes.

Par ailleurs, par le biais des communications orales et des affiches, les participants ont pu être informés des derniers développements de la recherche française dans les domaines très diversifiés des matériaux pour l'optique :

- Multicouches de silicium poreux à propriétés ultra-réfléchissantes.
- Modulation optique de la conduction ionique des polymères.
- Verres et cristaux de borates : génération de second harmonique, poudres et couches minces préparées par voie sol-gel, luminescence.
- Propriétés magnéto-optiques de complexes métalliques.
- Calixarènes : matériaux limiteurs optiques, optique non linéaire.
- Verres thiohalogénés et verres d'oxydes de métaux lourds pour la transmission infrarouge.
- Photochromisme des spiropyranes cationiques dans des matrices sol-gel.
- Matrices laser solides : lasers à l'ytterbium, lasers accordables dans le proche infrarouge : $Li_2MgSiO_4:Cr^{4+}$.
- Greffage de complexes d'europium (III) dans la silice mésoporeuse.
- Nouveaux chromophores : les hydrazones organométalliques, les bis(thiényl)-phospholes.
- Verres de chalcogénures pour la transmission dans l'infrarouge moyen : fibres optiques, capteurs chimiques, propriétés non linéaires.
- Verres oxyfluorés photosensibles.
- Verres de fluorures : guides d'onde planaires.
- Spectroscopie optique de cristaux nanoscopiques de polydiacétylènes.

Une copie des résumés peut être obtenue auprès de Jean-Luc.Adam@univ-rennes1.fr.

* * *

Colloque 7 - Rôle des métaux dans les processus biologiques

Correspondant : B. Meunier (Toulouse). E-mail : bmeunier@lcc-toulouse.fr

Ce colloque, mis en place par la division Chimie de coordination en coopération avec la division Chimie organique, a permis de présenter quelques aspects d'un domaine en croissance forte, la chimie bioinorganique. Cette partie de la chimie de coordination, œuvrant au contact de la biologie, a parmi ses objectifs l'étude du rôle des métaux de transition dans les métalloenzymes, les métalloprotéines et l'étude des interactions des complexes métalliques avec les macromolécules biologiques (protéines, membranes, acides nucléiques).

Deux conférences de 50 minutes (Jean-Louis Pierre et Peter Sadler) et 4 communications de 20 minutes (Isabelle Artaud, Geneviève Blondin, Geneviève Pratviel et Bernadette Tsé Sum Bui) ont illustré certains aspects des évolutions récentes de la chimie bioinorganique.

Au cours de sa conférence, Jean-Louis Pierre (université Joseph Fourier de Grenoble) a fait le point sur le rôle essentiel des transporteurs de fer dans la croissance des plantes. Il a présenté les résultats récents obtenus avec des complexes de type Trensox présentant trois ligands hydroxyquinoline, montrant qu'il est possible d'obtenir des complexes du fer(III) très stables en milieu physiologique et assimilables par des cellules végétales *in vitro* ou sur les plantes en culture. Au-delà de ces résultats sur la croissance végétale, ces complexes du fer peuvent trouver des applications dans le domaine des antioxydants catalytiques (modèles de superoxyde dismutase, catalase) et conduire à des applications thérapeutiques.

La conférence de Peter Sadler (université d'Edimbourg) a permis de présenter les dernières avancées sur le mécanisme d'action des dérivés anticancéreux du platine. Le *cis*-platine est actuellement le médicament le plus utilisé en chimiothérapie anticancéreuse et de nouveaux analogues sont déjà disponibles en clinique humaine pour lutter contre les cellules cancéreuses résistantes aux composés du platine de première génération. De nouveaux complexes métalliques du platine, du titane ou du ruthénium sont en cours d'essais et devraient élargir considérablement la gamme des complexes métalliques utilisés comme médicaments. Peter Sadler a également montré que la complexation des dérivés de l'or sur les protéines riches en cystéines ne se faisait pas avec ces acides aminés, comme on pouvait s'y attendre selon la classification des ligands d'après Pearson, mais avec un résidu histidine accessible.

Isabelle Artaud (université René Descartes, Paris) a présenté ses derniers résultats sur la modélisation de la nitrile hydratase, une enzyme ayant un seul atome de fer au sein de son site actif, et dans laquelle l'entourage du fer est assuré par des azotes d'histidine et de plusieurs cystéines dont deux oxydées (une situation rare dans les métalloenzymes à fer). Jusqu'à présent, on ne connaît pas de catalyseurs efficaces de l'hydratation des nitriles, une réaction qui serait très utile pour la préparation simple d'amides et d'acides à partir de nitriles.

Au cours de sa communication, Geneviève Blondin (université de Paris-Sud) a fait le point des connaissances actuelles sur le site présentant deux paires de deux atomes de manganèse du centre d'oxydation de l'eau en oxygène moléculaire au sein du photosystème II. Un exposé très détaillé de spectroscopie paramagnétique électronique a mis en évidence toutes les capacités de cette méthode utilisée au meilleur niveau pour assurer la caractérisation de complexes binucléaires du manganèse(II) au sein d'un modèle élaboré du PSII.

L'oxydation de l'ADN à l'aide d'un complexe porphyrinique métal-oxo a été présenté par Geneviève Pratviel (Laboratoire de chimie de coordination du CNRS à Toulouse). Un tel complexe très réactif est capable d'arracher deux électrons sur les résidus guanine de l'ADN double-brin conduisant, non pas à la 8-oxo-7,8-dihydroguanine, mais à un mélange de composition variable selon la séquence et les conditions expérimentales et constitué d'imidazolone, de 5,8-dihydroxoguanine et de déshydroguanidinohydantoïne. Ces résultats montrent que l'oxydation de la guanine sur l'ADN double-brin n'est pas un phénomène simple et que seule la connaissance complète des lésions sur l'ADN permettra de connaître les relations entre les dommages créés par oxydation et les systèmes de réparation de l'ADN.

Les progrès récents sur la biosynthèse de la biotine, en particulier les étapes conduisant à l'insertion du soufre dans deux liaisons C-H aliphatiques de la déthiobiotine, ont été présentés par Bernadette Tsé Sum Bui (université Pierre et Marie Curie de Paris). Cette étape met en jeu un système multienzymatique capable d'utiliser un atome de soufre d'un cluster protéinique contenant 4 atomes de fer et 4 atomes de soufre. De telles métalloprotéines étaient connues pour assurer des transferts d'électrons ou des réactions d'isomérisation (aconitase), mais pas pour jouer le rôle de donneur d'atome de soufre (la S-adénosylméthionine étant un donneur classique de soufre dans les organismes vivants).

En conclusion, ces exposés ont mis en évidence la nécessité d'associer plusieurs savoir-faire pour assurer des résultats de qualité en chimie bioinorganique : celui de l'art de la synthèse chimique des ligands et des complexes, celui de la physico-chimie de ces composés, celui de l'étude de leur réactivité, de leur interaction avec les milieux biologiques, en bref l'addition de plusieurs talents est nécessaire pour participer à cette passionnante aventure scientifique qu'est la chimie bioinorganique !

Il a été rappelé au début de ce colloque que son thème, comme celui consacré aux molécules et à la lumière, avait été choisi par notre regretté collègue Olivier Kahn. Avec lui, la chimie de coordination française a perdu, en 1999, un de ses plus brillants et dynamiques maîtres des 20 dernières années.

Bernard Meunier
Président
division Chimie de coordination

* *
*

Colloque 8 - Nanosciences

Correspondant : J.-P. Launay (Toulouse). E-mail : launay@cemes.fr

Ce colloque a permis de faire le point sur le domaine foisonnant des nanosciences, c'est-à-dire les recherches mettant en jeu des objets de taille nanométrique. La conférence de Christian Joachim a présenté un panorama des réussites et aussi des difficultés dans le domaine des propriétés électriques des assemblages métal-molécule-métal impliquant une molécule unique (électronique moléculaire). Parmi les objets nanométriques, les nanotubes de carbone, comme l'a montré Laszlo Forró, présentent d'exceptionnelles propriétés électroniques et mécaniques, et des applications où ils sont utilisés comme émetteurs d'électrons ou de lumière commencent à voir le jour. Dans le domaine des propriétés optiques, l'exposé de Thomas W. Ebbesen sur les « tamis à photons » a montré que des films métalliques opaques percés de trous sublongueur d'onde pouvaient laisser passer beaucoup plus de lumière que ce qui est prévu d'après leur surface. Ceci est dû au couplage de la lumière incidente avec des plasmons de surface, et cet effet semble également porteur d'un important potentiel technologique.

Du côté des nouvelles molécules, la chimie des dendrimères, exposée par Anne-Marie Caminade, apparaît comme un secteur riche en innovations, en raison de l'extrême versatilité des structures obtenues par fonctionnalisation en surface ou dans des cavités internes. Les applications possibles concernent la biologie, la nanoélectronique, les matériaux, la catalyse.

Un exemple de molécule complexe auto-assemblée a été présenté par Mario Ruben. La présence de 4 atomes métalliques pouvant être oxydés ou réduits, ou pouvant donner lieu à une transition de spin, conduit à un riche comportement redox et magnétique qui pourrait être intéressant pour le stockage de l'information. Corinne Martineau a fait état de molécules originales où des entités C_{60} sont connectées par des fragments de polymère conducteur.

L'assemblage de clusters métalliques ou de fragments d'oxydes avec des parties organiques a été évoqué par Nadège Cordente et Richard Frantz. Dans le premier cas, des particules de nickel et d'oxyde de nickel de taille nanométrique bien définie sont stabilisées par un polymère ; dans le second cas, on parvient à des assemblages hybrides organiques-inorganiques présentant une grande diversité de propriétés.

Des couches auto-assemblées, obtenues par greffages de ligands sur des surfaces variées (verre, alumine, or, platine), puis complexation par des macrocycles au ruthénium, ont été présentées par Serge Palacin. La méthode permet le dépôt séquentiel de couches monomoléculaires différentes.

Dans le domaine de la catalyse, traité par Jean-Claude Bertolini, la microscopie à effet tunnel permet l'observation d'espèces adsorbées et même des sites catalytiques. On peut ainsi comparer la réactivité des marches atomiques à celle des terrasses, mettre en évidence l'arrangement des atomes en surface pour des alliages binaires, étudier les effets de la nanostructure sur les propriétés catalytiques.

De nombreux autres aspects ont été illustrés dans les séances de posters, qui ont fait état de nouveaux assemblages ou structures nanométriques obtenues par des techniques de la chimie moléculaire ou de la chimie du solide.

Colloque 9 - Chimie sur support solide et chimie combinatoire

Correspondant : J. Martinez (Montpellier). E-mail : martinez@colombe.pharma.univ-montp1.fr

La synthèse sur support solide et la chimie combinatoire ont connu un développement très important au cours des dix dernières années. La synthèse parallèle a été un développement logique de ces efforts avec comme conséquence la mise au point de méthodes d'automatisation, de synthèse et de screening à haut débit ainsi que de gestion informatique des données. Tous les domaines de la chimie sont maintenant concernés par ces méthodologies depuis la chimie organique jusqu'aux matériaux en passant par la catalyse. Plusieurs domaines ont été illustrés au cours de ce colloque. L'identification d'inhibiteurs de métalloprotéases à zinc par criblage de banques de peptides phosphiniques obtenues par une approche « pool and split » a été présentée par Vincent Dive (Département d'ingénierie et d'études des protéines, CEA Saclay). Des inhibiteurs très puissants de cette famille d'enzymes ont été ainsi identifiés et constituent des bons mimes de la structure du substrat à l'état de transition. Leur étude *in vivo* ouvre des perspectives intéressantes pour l'utilisation de cette classe d'inhibiteurs comme agents thérapeutiques. La chimie des peptides a également été illustrée par Oleg Melnyk (UMR 8525, Institut Pasteur, Lille) qui a présenté un nouveau linker à base d'acide tartrique pour la synthèse en parallèle sur phase solide de dérivés de l'acide glyoxylique et en particulier de peptides fonctionnalisés sur la partie C-terminale par une fonction α-oxo-aldéhyde. Les applications sont très diverses, de la synthèse de banques combinatoires à l'élaboration de macromolécules de type dendrimériques. Les développements méthodologiques concernant la synthèse sur support solide sont évidemment essentiels. L'étude de la réaction d'hétéro Diels-Alder sur phase solide a été réalisée par Gilles Dujardin (UMR 6011, université du Maine, Le Mans). Ce type de cycloaddition peut être favorablement transposé sur support solide. La réaction [4 + 2] du *E*-benzylidènepyruvate de la résine de Wang avec différents éthers d'énols est très efficacement catalysée par l'$Eu(fod)_3$ avec un haut degré de sélectivité endo et un bon contrôle facial. Cette séquence sur support solide fournit de plus les produits à l'état brut avec des puretés tout à fait satisfaisantes et permet le recyclage du catalyseur. A. Dömling (Morphochem GmbH, Martinsried, Allemagne) a présenté brillamment tout l'intérêt que peuvent présenter les réactions multicomposants en chimie combinatoire et plus particulièrement la réaction « one pot » de Ugi impliquant les isonitriles. Ces réactions offrent la simplicité de mise en œuvre, de très vastes possibilités de variations structurales et permettent l'accès à une très grande diversité. Enfin, l'approche combinatoire de la catalyse a été abordée. L'approche combinatoire à la catalyse hétérogène sous-entend la préparation et l'évaluation rapide et efficace d'un grand nombre de catalyseurs. Le réacteur pulsé TAP (temporal analysis of products) développé à l'IRC, Lyon par l'équipe de MM. Schuurman et Mirodatos a été présenté. Cette technique permet de tester un grand nombre de catalyseurs en un minimum de

temps et constitue donc une avancée intéressante dans ce domaine. La conférence de clôture de ce colloque a été donnée par Henry W.Weinberg, vice-président de la société Symyx (Los Angeles, États-Unis) et a permis de se rendre compte des immenses développements technologiques qui ont été accomplis dans le domaine de la synthèse et des tests à haut débit de catalyseurs homogènes et hétérogènes. En particulier, des exemples de catalyseurs pour l'oxydation et les couplages ont été présentés. Au total, quelques aspects (pas tous) des développements de la chimie combinatoire ont été exposés. Cela aura permis de se rendre compte qu'enfin la communauté des chimistes français commence à s'ouvrir à ces nouvelles technologies. Les conférences de nos collègues étrangers ont également permis d'appréhender les immenses développements que l'on peut en attendre.

Colloque 10 - Chimie verte et environnement

Correspondant : P. Garrigues . E-mail : p.garrigues@lptc.u-bordeaux.fr

La session « Chimie verte et environnement » a donné lieu à la présentation de six présentations orales et de plus de 30 affiches. Ce thème nouveau a attiré plusieurs dizaines d'auditeurs dans les amphithéâtres réservés aux présentations. De nombreuses discussions ont aussi eu lieu autour des posters dédiés à cette session.

La conférence plénière de Josef Pacyna (Norvegian Institute for Air Research, Kjeller, Norvège) a été consacrée aux flux de contaminants chimiques (métaux traces, hydrocarbures et composés organochlorés). Un premier modèle nommé « popcycling », basé sur le concept de fugacité, a été conçu pour le devenir des polluants organiques persistants (POP) et a été appliqué au flux et aux transports de ces contaminants en mer Baltique. Un deuxième modèle, dédié au mercure et appelé « MAMCS », a été développé pour évaluer le transfert atmosphérique et les transformations physico-chimiques du mercure en mer Méditerranée.

David Amouroux (Laboratoire de chimie analytique, bioinorganique et environnement, UMR 5034, CNRS, Pau) a présenté le rôle important des métaux et métalloïdes qui peuvent se retrouver sous différentes formes chimiques (spéciation) dans les divers compartiments de l'environnement. La nécessité de développer des protocoles analytiques spécifiques à la détection des espèces organométalliques a été présentée. Des applications analytiques et environnementales concernant le mercure, le sélénium, l'étain et le cadmium ont ensuite été développées.

Nathalie Karpel Vel Leitner (Laboratoire de chimie de l'eau et de l'environnement, UPRESA 6008, ESIP, Poitiers) a abordé les mécanismes d'oxydation en milieu aqueux des composés organiques. Plusieurs produits d'oxydation ont été présentés et des exemples montrés, concernant l'oxydation par les radicaux hydroxyles de l'atrazine, d'acides carboxyliques et d'acides aminés.

Hélène Budzinski (Laboratoire de physicotoxicochimie, UMR 5472, CNRS, université de Bordeaux I) a exposé l'utilisation du couplage chromatographie-spectrométrie de masse isotopique (GC/RMS) pour l'étude de l'origine et du devenir des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des hydrocarbures saturés dans l'environnement marin côtier. Une démonstration exemplaire a été faite par l'observation du rapport $^{13}C/^{12}C$ sur des hydrocarbures provenant de boules de goudron, de plumes d'oiseaux marins mazoutés ou du fioul de l'Erika (catastrophe pétrolière de décembre 1999), et ceci afin d'identifier l'origine des hydrocarbures.

La conférence de Walter Leitner (Max Planck Institut, Mülheim an der Rhur, Allemagne) a porté sur la synthèse organique en milieu dioxyde de carbone supercritique ($scCO_2$). Ce fluide non toxique est facile à utiliser et peut voir ses propriétés changer dans de faibles intervalles de température ou de pression. Les travaux présentés ont eu trait à l'utilisation des métaux de transition comme catalyseurs en milieu $scCO_2$ et ont été comparés aux résultats observés en milieux solvants conventionnels. Des méthodes de réactivation et de recyclage de catalyseurs en utilisant le $scCO_2$ ont aussi été présentées.

Paul-Alain Jaffres (ISMRA, École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen, UMR 6507 CNRS et UMR 6508 CNRS-université de Caen) a présenté la synthèse et les applications en catalyse des matériaux de type phosphonates et phosphates de zirconium. Les résultats présentés sur ces matériaux lamellaires ont porté sur la synthèse et l'utilisation, d'une part de matériaux de type phosphate de zirconium porteur de ligands triphénylphosphine (utilisation dans la réaction de type Heck), d'autre part de matériaux de type phosphate de zirconium échangé avec le potassium (utilisation dans la réaction de Knoevenagel).

L'exposé de Cédric Robillot (Laboratoire environnement et chimie analytique, ERS 657 CNRS, Neurobiologie et diversité cellulaire, UMR 7637 CNRS-ESPCI, Laboratoire de cryptogamie, MNHM, Paris) a porté sur la caractérisation des toxines secrétées par certaines cyanobactéries responsables des efflorescences algales. La caractérisation structurale des microcystines a aussi été réalisée par la combinaison de plusieurs techniques analytiques : ESI-MS, MALDI-TOF-MS/MS. Ces techniques, sophistiquées et complexes, sont peu applicables sur le terrain et y sont remplacées par différents bioessais (tests enzymatiques, inhibition de protéines spécifiques). Les résultats observés par ces biotests au niveau de l'identification de la contamination des plans d'eau français ont aussi été présentés.

Fabienne Quilès (Laboratoire de chimie physique pour l'environnement, UMR 7564 CNRS) a présenté l'utilisation de la spectroscopie vibrationnelle (IR-ATR ; Raman) dans l'étude des interactions floculats d'acides humiques-extraits métalliques. Différentes structures de complexes appliqués au cas du Cu^{2+}, UO^{2+}_2, de l'ion mercurique et du cation aluminium ont ainsi été exposés.

Les communications par affiche ont proposé de nombreux sujets d'études très divers : oxydation chimique ou biologique de polluants organiques, complexation et piégeage de métaux, traitement et valorisation de résidus de fumées industrielles, nouvelles voies de synthèse. Cette session « Chimie verte et environnement » se tenait pour la première fois au congrès de la SFC. En phase avec les préoccupations du moment, elle mérite d'être présente au prochain congrès SFC 2002.

Colloque 11 - Verres et céramiques

Correspondant : J. Rocherullé (Rennes). E-mail : jean.rocherulle@univ.rennes1.fr

Le colloque « Verres et céramiques » du congrès 2000 de la SFC était dédié aux matériaux fonctionnels, qu'ils soient vitreux, amorphes ou cristallins. Il a intéressé un public nombreux, venu rencontrer une communauté scientifique soucieuse de présenter ses derniers résultats concernant les fibres optiques, les composites thermomécaniques, les électrodes céramiques, les verres d'oxycarbure de silicium ou encore les récents progrès dans l'étude des propriétés d'échelle des matériaux amorphes.

Les verres constituent une classe de matériaux intéressante à plus d'un titre. Ainsi, à l'échelle macroscopique, leur caractère isotrope permet d'envisager leur utilisation comme vecteur de l'information dans le secteur des télécommunications ou encore comme matrice pour les composites thermostructuraux. A l'inverse, à l'échelle microscopique, ils peuvent constituer des exemples « d'école » de milieux hétérogènes réels à structure fractale, c'est-à-dire posséder des propriétés d'invariance par dilatation d'échelle. Le choix des deux conférences plénières présentées dans le cadre de ce colloque a été fortement influencé par le souci de souligner cette « dualité d'échelle ».

C'est ainsi que Jacques Lucas, de l'université de Rennes I, a présenté les travaux du groupe « Verres pour l'optique » de l'UMR 6512 dont il est par ailleurs le directeur. Il a brillamment conjugué exotisme et recherche scientifique en montrant l'existence de niches technologiques, notamment dans le domaine de la photonique, où les fonctions souhaitées ne peuvent être assurées qu'en utilisant des compositions vitreuses non conventionnelles à base de fluorures ou de chalcogénures. A cette occasion, la SFC lui a décerné le prix Süe, récompensant ainsi sa grande contribution à la connaissance fondamentale du verre et des propriétés optiques de ce matériau. *L'Actualité Chimique* a par ailleurs relaté cet événement dans son numéro d'octobre 2000.

Marie Forêt, du Laboratoire des verres de l'université de Montpellier II (UMR 5587), a présenté des travaux réalisés, pour l'essentiel, sur des matériaux de très grande porosité synthétisés par voie sol-gel, à savoir les aérogels de silice. Les propriétés exceptionnelles de ces solides (faible densité, surface spécifique élevée, modules élastiques faibles, coefficient d'isolation thermique élevé, etc.) sont intimement liées à leur structure à l'échelle microscopique. C'est ainsi que de récentes études quant à cet aspect ont permis de montrer le caractère relatif de la notion conjuguée d'ordre et de distance habituellement admise dans le cas de matériaux amorphes ou vitreux.

Les conférences présentées par la suite ont été choisies dans le but de privilégier l'aspect fonctionnel des matériaux. Ainsi, Fernand Chassagneux du Laboratoire des multimatériaux et interfaces de l'université Claude Bernard-Lyon I (UMR 5615) a montré tout l'intérêt qu'on pouvait attendre de la réalisation de composites BN/BN en lieu et place de composites C/C, ceci en raison des propriétés remarquables de la forme hexagonale du nitrure de bore. Toutefois, la pureté des précurseurs et les procédures expérimentales adoptées pour chaque étape du procédé conditionnent les qualités des fibres comme leur résistance à la rupture. Des analyses approfondies, notamment par MET, ont permis de préciser la structure et la texture des différentes fibres, en accord avec les propriétés mécaniques du matériau fini.

C'est également la finalité de l'étude menée dans le cadre d'un projet européen et présentée par Florence Babonneau, du Laboratoire de chimie de la matière condensée à l'université Pierre et Marie Curie à Paris. Ce travail, qui a mobilisé quinze chercheurs de sept laboratoires, a permis de caractériser structuralement des verres d'oxycarbure et de silicium préparés par pyrolyse de polysiloxanes. L'insertion de carbone dans le réseau de silice se fait en cours de pyrolyse par des réactions de réticulation autour des atomes de carbone, ce qui modifie considérablement les propriétés thermomécaniques des verres, notamment leur résistance à l'oxydation.

Néanmoins, le verre reste un matériau fragile. Cette fragilité se manifeste en particulier par une mauvaise résistance à la propagation des fissures ou encore par une grande sensibilité à l'endommagement de surface par indentation ou rayage. Mais qu'est ce qu'une rayure ? Ceci constitue l'essentiel des travaux présentés par Sébastien Deriano de l'équipe Mécanique des matériaux fragiles de l'université de Rennes I, associé pour l'occasion au Laboratoire verres et céramiques de la même université. A cet effet, un banc d'essai de rayage a été conçu et réalisé ; les premiers essais ont montré la diversité des régimes d'endommagement et son évidente corrélation avec la composition chimique des verres étudiés.

La dernière conférence de la session a été présentée par Michael Guillodo du Laboratoire d'électrochimie et de physicochimie des matériaux et des interfaces (UMR 5631 ENSEEG) à St Martin d'Hères. Ces travaux, menés en collaboration avec le centre de recherches de la société Air Liquide à Jouy-en-Josas, concernent la potentialité de production d'oxygène pur à partir de mélanges gazeux par une pompe électrochimique. Celle-ci est constituée d'un électrolyte solide de type Bicuvox associée à différentes architectures d'électrodes à base de manganate de lanthane dopé strontium et de type structural perovskite. Ces électrodes ont été étudiées à des températures variables par spectroscopie d'impédance mais aussi en voltamétrie cyclique à 773 K afin de caractériser leurs performances électrochimiques. Les mesures de densité de courant ont permis de montrer tout l'intérêt des électrodes « stratifiées » par rapport aux électrodes céramiques conventionnelles.

En ce qui concerne les communications par affiches, leur nombre, la diversité des thématiques abordées et la qualité des études présentées montrent l'intérêt des chimistes du solide pour ce qui peut répondre au vocable de physico-chimie des matériaux.

Colloque 12 - Catalyse industrielle 2000 : progrès récents et perspectives

Correspondant : S. Paysant (SCI, Paris). E-mail : stephanie.paysant@wanadoo.fr

Résumé non reçu au moment de l'impression.

Colloque 13 - Interactions lumière-molécules, dédié à la mémoire d'Olivier Kahn

Correspondant : A. Corval (Saint-Martin d'Hères). E-mail : acorval@spectro.ujf-grenoble.fr

Ce colloque a été organisé conjointement par les divisions Chimie physique et Chimie de coordination. Les communications orales, au nombre de six, concernaient aussi bien les interactions lumière-molécules que la génération de lumière à partir de systèmes moléculaires soumis à une perturbation.

La session a commencé par un hommage au professeur Olivier Kahn, disparu brutalement lors de la préparation de ce congrès. Jacques Livage, du Laboratoire de chimie de la matière condensée (UPMC, Paris), nous a parlé de l'homme et du scientifique brillant et passionné qu'était Olivier Kahn, et des travaux qu'il a réalisés au cours de sa carrière.

Deux communications concernant des conversions de spin photoinduites, effet qui peut conduire à des applications dans le domaine de l'affichage et du stockage optique de l'information, ont ensuite été présentées.

La communication de Jean-François Létard (Laboratoire des sciences moléculaires de l'ICMCB, Bordeaux) concernait les propriétés photomagnétiques de composés formés d'ions métalliques fer(II) dans un environnement octaédrique. Certains de ces composés présentent deux états de spin différents (spin fort HS et spin faible BS), suivant les valeurs relatives de l'intensité du champ de ligand et de l'énergie d'appariement électronique, et peuvent commuter, en phase solide, de l'un vers l'autre sous excitation lumineuse. Jean-François Létard nous a montré qu'en contrôlant la nature des interactions entre centres métalliques et la variation de la distance métal-ligand, la température critique pour laquelle l'état HS relaxe thermiquement a été fortement augmentée, jusqu'à atteindre la valeur de 105 K.

Marie-Laure Boillot, du Laboratoire de chimie inorganique (université Paris-Sud, Orsay) a elle aussi présenté des résultats relatifs aux conversions de spin induites par la lumière, sur des complexes d'ions fer(II) et fer(III). L'approche qu'elle utilise pour induire un changement de spin durable de l'ion métallique à « haute température » consiste à modifier l'énergie du champ de ligand par l'utilisation d'une réaction photochimique du ligand. Cette approche déjà utilisée pour des complexes de fer(II) a été étendue à des complexes d'ions fer(III) à ligands photo-isomérisables, pour lesquels une modification des propriétés magnétiques a été caractérisée à température ambiante.

Olivier Stephan (Laboratoire de spectrométrie physique, Grenoble) nous a ensuite parlé de l'électroluminescence de polymères organiques conjugués, conducteurs électroniques ou à conduction mixte ionique/électronique. Ces composés peuvent être utilisés pour la réalisation de dispositifs électroluminescents, dans lesquels la couche de polymère est prise en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique évaporée sous vide. Deux types de dispositifs ont été présentés : les diodes sèches (LED) et les cellules électrochimiques (LEC), et l'accent a été mis sur les mécanismes mis en jeu et sur leurs limitations, ainsi que sur les solutions envisagées pour améliorer leurs performances.

Jean-François Nicoud (IPCM, Strasbourg) a présenté ses travaux sur les matériaux organiques pour l'optique non linéaire quadratique, centrés sur la conception et la synthèse de chromophores hyperpolarisables pour des matériaux polymères ou cristallins. Il a montré comment on est passé des chromophores 1D à l'étude de chromophores multipolaires 2D ou 3D. Le cas des chromophores octupolaires 2D et 3D a été présenté et illustré par des exemples. Des résultats récents obtenus sur des matériaux cristallins élaborés à partir d'un chromophore octupolaire 3D ont montré le grand intérêt de ces nouveaux types de chromophores pour l'optique non linéaire.

Zoe Pikramenou (université de Birmingham) a axé sa communication sur la conception et la réalisation de systèmes « antennes » miniatures permettant de collecter la lumière à une longueur d'onde, pour la réémettre à une autre longueur d'onde. Les systèmes présentés sont des complexes de lanthanides, fortement luminescents, dans lesquels les unités absorbantes sont les ligands, conçus pour sensibiliser, par transfert d'énergie, l'émission des lanthanides dans le visible. On peut, en mettant trois ligands autour du lanthanide, former une enveloppe hydrophobe qui protège l'ion du milieu aqueux et éviter ainsi le « quenching » par l'eau. Par ailleurs, des complexes hétérobimétalliques de lanthanides ont été étudiés à l'état solide. Ces travaux offrent des perspectives tout à fait intéressantes dans le domaine de la photonique.

La dernière communication de cette session, présentée par Dimitra Markovitsi, du Laboratoire SPAM (DRECAM, CEA-Saclay) était centrée sur l'étude de cristaux liquides colonnaires comme systèmes modèles pour la description quantitative de la migration de l'énergie d'excitation, impliquée dans de nombreux phénomènes biologiques. La combinaison d'expériences de spectroscopie résolue en temps et de simulations numériques a permis de déterminer et de quantifier les différentes composantes du couplage électronique, force motrice du transfert d'énergie. L'étude de l'évolution spatio-temporelle de l'excitation a montré que, pour l'état singulet, l'excitation se propage d'abord à l'intérieur de la colonne puis entre les colonnes, et que le chemin parcouru par l'excitation est typiquement de quelques centaines d'Å. Par contre, à l'état triplet la migration se fait seulement au sein d'une même colonne, sur une distance inférieure à 1 000 Å.

Colloque 14 - Interface chimie organique-biologie

Correspondant : C. Monneret (Paris). E-mail : claude.monneret@curie.fr

La chimie aux interfaces représente l'un des défis majeurs du XXIe siècle. Les avancées extraordinaires réalisées au niveau de l'interface chimie-biologie se voient confortées par le décryptage du génome qui ouvre désormais des perspectives scientifiques, finalisées et économiques dont les enjeux sont considérables.

Les trois conférences, les trois communications orales et la soixantaine de communications par affiches présentées au cours de ce colloque démontrent que si le criblage des substances naturelles d'origine végétale ou marine demeure une source fondamentale de molécules bioactives, de nouveaux concepts basés sur la modélisation moléculaire, la cristallisation des protéines, l'imagerie médicale, etc. représentent désormais des outils extraordinaires de compréhension des relations structure-activité biologique, d'orientation pour la synthèse ciblée de nouvelles molécules bioactives et de leur transfert vers les cellules cibles.

Le premier point a été illustré de manière

élégante par la conférence de Jean-Claude Yvin (Laboratoires Goemar, Saint-Malo). La Phycarine est un poly-β(1-3)glucane extrait d'algues dont les potentialités de stimulation des mécanismes de défense des plantes sont désormais bien établies. La chimie trouve ici une place de choix en proposant des voies chimiques et/ou enzymatiques de synthèse d'oligomères de structure bien définie, actifs sur la fécondation et la germination des grains de pollen.

Dans le domaine de la santé humaine, l'utilisation de molécules marquées constitue un outil de pointe dans le domaine du diagnostic et ouvre désormais des perspectives des plus intéressantes dans le domaine de la thérapie. La conférence présentée par Marie-Claire Lasne (UMR 6507 CNRS-ISMRA, Caen) illustrait, par des exemples variés, de nouvelles voies de synthèse rapide de radioligands pour l'étude *in vivo* du cerveau humain par tomographie par émission de positons (TEP). Plusieurs communications par affiche illustraient l'importance du radiomarquage (tritium, iode 125) dans le domaine de l'imagerie d'une part et de la boroneutrothérapie pour le traitement de cancers résistants d'autre part.

La recherche de nouveaux antitumoraux et l'élaboration d'agents antiviraux restent une préoccupation essentielle des chimistes de synthèse comme en témoigne la trentaine de communications présentées au niveau du colloque. Les taxoïdes constituent tout naturellement les cibles privilégiées au niveau des antitumoraux. La recherche d'agents anti-VIH se diversifie vers l'élaboration de divers principes actifs (analogues de nucléosides, agents intercalants porphyriniques, analogues de la suramine) susceptibles d'intervenir à divers stades de la réplication du virus.

Le transport des molécules thérapeutiques vers leurs cibles reste un problème crucial qui est loin d'être résolu à ce jour. Une approche basée sur la stratégie ADEPT (antibody direct enzyme prodrug therapy) a été présentée par Frédéric Schmidt (Institut Curie, Paris). Une prodrogue du taxol liée à un résidu glucuronique répond au cahier des charges requis (hydophilie élevée ; cytotoxicité faible *in vivo*). Cette voie s'avère ainsi complémentaire des stratégies de vectorisation utilisant des vésicules lipidiques fluorocarbonées ou non, des cyclodextrines amphiphiles, etc. présentées par affiches.

La détermination de la structure tridimensionnelle des macromolécules biologiques et de leurs fonctions, l'étude de l'auto-organisation supramoléculaire des biomolécules et une meilleure connaissance des interactions macromolécules-agrégats lipidiques ont été illustrées par une conférence, deux communications orales et plusieurs communications par affiches. Luc Lebeau (UMR 7514 CNRS-université Louis Pasteur, Strasbourg) a présenté une approche originale basée sur l'utilisation de matrices lipidiques pour la cristallisation bidimensionnelle de protéines membranaires et la résolution de la structure d'un transporteur transmembranaire de protons.

La conférence présentée par Olivier Martin (UMR 6005, CNRS-université d'Orléans) portait sur la synthèse de glycomimétiques, analogues de substrat, pour l'étude des glycosidases et des glycosyl transférases qui restent encore très mal connues malgré l'importance des processus biologiques (maturation des glycoprotéines, catabolisme des glycoconjugués, dégradation des polysaccharides) dont elles sont responsables. Le développement de peptidomimétiques constitue une approche complémentaire pour la préparation d'inhibiteurs de peptidases.

La communication présentée par Thierry Benvegnu (UMR 6052, CNRS-ENSC, Rennes) apportait une contribution intéressante à la synthèse de nouveaux analogues de glycolipides membranaires d'archaebactéries thermophiles, à l'étude de l'architecture de leurs agrégats supramoléculaires et de la thermostabilité de ces agrégats en fonction de la structure des monomères.

Les présentations orales et par affiches du colloque mettent bien en évidence la diversité et la complexité des problèmes qui restent à résoudre au niveau de la chimie du vivant. Elles démontrent, par ailleurs, la nécessité de développer de réels réseaux de collaborations entre chimie de synthèse, tests biologiques et pharmacologiques, déterminations structurales, physico-chimie des systèmes moléculaires organisés et biophysique.

Daniel Plusquellec
Claude Monneret

La Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes

Créée en 1937, la Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes a pour but de venir en aide à des ingénieurs chimistes ou à leur famille dans le besoin. Elle peut attribuer un secours non remboursable ou un prêt sans intérêt jusqu'à 20 000 francs sur une période de deux à trois ans.

La présentation de la demande est faite de préférence par l'intermédiaire de l'association des anciens élèves de l'école de chimie de l'intéressé.

Conditions d'obtention d'un secours ou d'un prêt sans intérêt :

- être de nationalité française,
- avoir exercé pendant plusieurs années la profession d'ingénieur chimiste ou de chimiste,
- être privé d'emploi ou traverser une période difficile, souhaiter développer ou créer une activité nouvelle même en dehors de la chimie,
- ou être dans le besoin pour d'autres raisons.

Vous pouvez aider la Société de Secours :

- en la faisant connaître à des camarades en difficulté (les demandes sont étudiées avec la plus grande discrétion) ;
- en y adhérant. La cotisation annuelle minimale est de 150 francs (un reçu fiscal est envoyé).

Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes, Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. http://www.sfc.fr/Services.htm

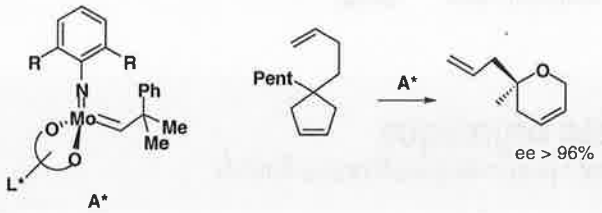
Correspondant : J. Cossy (Paris). E-mail : janine.cossy@espci.fr

La métathèse d'oléfines est une réaction qui permet un réarrangement de liaisons carbone-carbone en présence de complexes métal-carbènes. Cette réaction générale était utilisée dans la chimie des polymères et en particulier dans la polymérisation par métathèse d'ouverture de cycles (ROMP), et est devenue une réaction très utile en synthèse dans la préparation de molécules de bas poids moléculaire. A l'heure actuelle, cette réaction demande la synthèse de nouveaux catalyseurs pour rendre les réactions de cyclisation, d'ouverture de cycles et de cross-métathèse chimio- stéréo-, diastéro- et énantiosélectives.

La synthèse de nouveaux catalyseurs a fait l'objet de 2 conférences (Alfred F. Noels et Amir H. Hoveyda) et d'une communication (Christophe Copéret). Quant à l'utilisation de ces catalyseurs en synthèse, elle a fait l'objet de 2 conférences (Amir H. Hoveyda et Siegfrid Blechert) et de 2 communications (Marie-Pierre Heck et Jean-Luc Parrain).

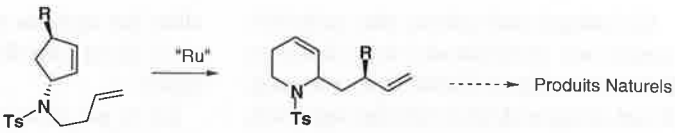
• Alfred F. Noels (université de Liège, Belgique) recherche de nouveaux catalyseurs pour augmenter l'efficacité de la ROMP de cycles tendus et augmenter l'efficacité de formation de cyclooléfines de faible tension. Il a montré que le complexe $RuCl_2$(*p*-cymène)PCy_3 était un bon catalyseur facile à préparer et très stable à l'air. D'autre part, les catalyseurs de type $RuCl_2$(arène)(L) (les ligands L peuvent être des phosphanes, arsines, stibines, phosphinoarènes) sont des catalyseurs non seulement efficaces pour la ROMP mais également pour le contrôle de la polymérisation radicalaire des α-oléfines (ATRP).

• Amir H. Hoveyda (Boston College, États-Unis) a développé de nouveaux catalyseurs au molybdène optiquement actifs qui permettent de préparer des composés optiquement actifs (ee > 96 %) par réactions d'ouverture et de fermeture de cycle.



Les applications synthétiques de ces réactions en cascade sont variées.

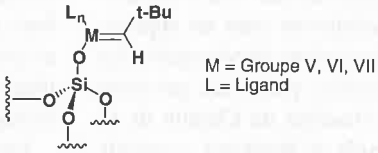
• Siegfrid Blechert (université de Berlin, Allemagne) a montré que de nombreux produits naturels pouvaient être obtenus grâce à des réactions de métathèse en cascade (ouverture, fermeture de cycles). Ces réactions sont très sélectives et ont permis de synthétiser l'anaférine, la tétraponensine, la swainsonine, l'halosaline…



Cette réaction de métathèse est également réalisable sur support solide et peut permettre d'obtenir facilement des librairies de molécules.

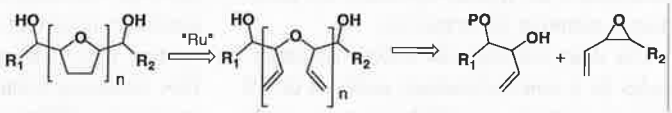
• Communication de Christophe Copéret (LCOMS, Lyon)

La synthèse, la caractérisation et l'utilisation d'une nouvelle classe de catalyseurs hétérogènes de métathèse ont été présentées.

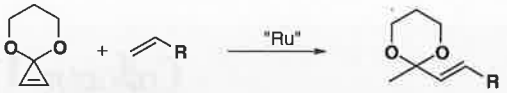


• Communication de Marie-Pierre Heck (CEA, Saclay)

Les synthèses de deux acétogénines naturelles, la muricatacine et la solamine ont été présentées. Les étapes de ces synthèses sont des réactions d'ouverture d'époxydes vinyliques par des alcools et une réaction de métathèse.



• Communication de Jean-Luc Parrain (faculté de Saint-Jérôme, Marseille)



L'application de la réaction de métathèse à ces cyclopropénones protégées en présence d'une oléfine terminale a permis d'obtenir des divinylcétones protégées.

En **conclusion**, les réactions de métathèse sont donc de puissants outils de travail qui permettent d'obtenir une grande variété de synthons et qui permettent également d'accéder à une très grande variété de produits naturels et/ou biologiquement actifs.

Janine Cossy

Prochain congrès de la Société Française de Chimie

SFC 2002

Toulouse

(dates à préciser)

Colloque 16 - Agrégats métalliques et composés intermétalliques

Correspondant : C. Perrin (Rennes). E-mail : christiane.perrin@univ-rennes1.fr

Ce colloque était adressé plus particulièrement aux chimistes des deux divisions Chimie du solide et Chimie de coordination. Il s'est composé de deux sessions organisées autour de deux conférences plénières. La première, prononcée par Arndt Simon du Max Planck Institut de Stuttgart, a porté sur les « métaux nanoporeux », obtenus dans la chimie des sous-oxydes et sous-nitrures alcalins et alcalino-terreux. Ces composés, basés sur des clusters octaédriques M_6 condensés centrés par des atomes non métalliques, peuvent donner lieu à des propriétés de photoémission dont les applications ont été largement développées. La seconde conférence, présentée par Jean Etourneau de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, a permis de redéfinir les composés intermétalliques au travers de nombreux exemples, puis a souligné leur importance tant en recherche fondamentale que dans des domaines d'application aussi vastes que les aimants permanents, les supraconducteurs, les matériaux à mémoire de forme, etc.

Ces deux conférences étaient accompagnées de 6 communications orales et de 39 communications par affiche portant sur de nombreux matériaux, obtenus tant en chimie du solide qu'en chimie moléculaire, allant des agrégats métalliques aux composés à clusters métalliques et aux intermétalliques.

En ce qui concerne les agrégats métalliques, plusieurs contributions ont porté sur des voies de synthèse originales donnant accès à des nanomatériaux et sur des études théoriques permettant de modéliser leur réactivité au cours de réactions catalytiques. Ces diverses présentations ont aussi permis de souligner l'importance que revêtent actuellement les matériaux présentant des nanoparticules métalliques, en raison de leurs nombreuses applications potentielles, en particulier en catalyse ou dans des domaines plus vastes tels que, par exemple, la magnétorésistance géante.

Les composés à clusters, dans lesquels une cage métallique est liée à des ligands minéraux ou organiques, ont également été largement présentés. De nouvelles voies de synthèse ont été abordées ainsi que l'étude des mécanismes mis en jeu au cours des diverses réactions, ceci en vue d'isoler de nouveaux matériaux qui, pour certains, présentent des architectures très complexes. Des structures cristallines nouvelles déterminées par différentes techniques, appuyées par des calculs théoriques permettant de comprendre l'arrangement structural, ainsi que des propriétés magnétiques originales ont été présentées. Ces travaux très variés montrent l'intérêt que suscite actuellement ce type de matériaux en raison de leurs utilisations potentielles comme précurseurs dans différents processus catalytiques homogènes ou hétérogènes et dans des réactions par chimie en solution, ou comme marqueur pour l'imagerie médicale par exemple.

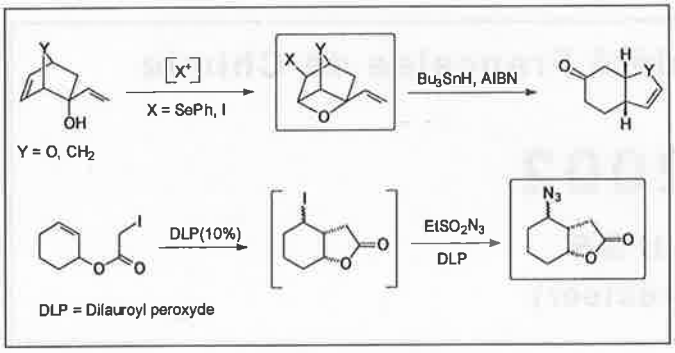
Les composés intermétalliques ont été présentés tant d'un point de vue structural que théorique, ou sous l'aspect de leurs diagrammes de phase. La mise en forme de certains d'entre eux, par exemple en couches minces, a été abordée en raison de leur application en électronique, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle ère de composants basés sur le transport d'électrons polarisés.

L'ensemble de ces contributions a montré la grande diversité et l'intérêt croissant que suscite le thème abordé, ainsi que le dynamisme des chercheurs qui y sont impliqués. Les nombreux échanges qu'ils ont eus au cours de ce colloque devraient se poursuivre à travers diverses collaborations interdisciplinaires dont certaines ont déjà largement débuté.

Colloque 17 - Synthèse organique

Correspondant : J. Rodriguez (Marseille). E-mail : jean.rodriguez@reso.u-3mrs.fr

La session a commencé avec Philippe Renaud de l'université de Fribourg (Suisse) qui nous a présenté une compilation de nouvelles réactions radicalaires utilisées pour la synthèse de produits naturels. L'accent a été mis sur le développement de nouveaux processus en cascade en nous montrant l'originalité et les avantages qu'offrent les réactions radicalaires par rapport aux approches classiques. Les exemples choisis ont porté, par exemple, sur une alternative au réarrangement d'oxy-Cope, l'addition conjuguée d'organoboranes et l'amination de radicaux carbonés.



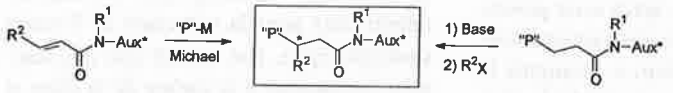
La deuxième intervention de la matinée a été présentée par Andrew E. Greene de l'université Joseph Fourier (Grenoble) qui nous a montré, de manière très élégante, l'efficacité des cétènes dans la synthèse de produits naturels. L'approche générale est basée sur une cycloaddition [2+2] diastéréosélective entre un chlorocétène et une oléfine chirale. Les potentialités synthétiques des cycloadduits énantiomériquement purs ainsi obtenus ont été mises à profit pour la synthèse de nombreux composés naturels de type cyclopentanique, γ-butyrolactonique et γ-butyrolactamique (*figure 1*).

La première communication présentée par Norbert Hoffmann (université de Reims) portait sur l'utilisation de l'addition radicalaire photochimique d'amines tertiaires en synthèse asymétrique. La synthèse de la (+)-laburmine et du (-)-isorétronécanol nous montre l'efficacité de la méthodologie qui peut également être utilisée dans des cyclisations en cascade (*figure 2*).

David Bonnafé (université de Paris-Sud) a exposé de manière très pédagogique l'apport essentiel de la synthèse organique pour la préparation de néoconjugués mimes de fragments bioactifs en vue de l'étude des interactions glycosaminoglycanes/cytokines. Ceci a été illustré par la préparation de structures oligosaccharidiques se liant à l'interféron-γ en développant un nouvel accès stéréosélectif aux α- ou β-glucosaminides et au L-idose, et en réalisant un couplage effi-

cace entre des allyl-glycosides et un espaceur de type polyéthylène-glycol (*figure 3*).

La dernière communication a été exposée par Xavier Pannecouke (université de Rouen) qui nous a présenté des travaux récents sur la synthèse asymétrique de composés amino-phosphorés. Les stratégies développées utilisent soit une addition 1,4 diastéréosélective de nucléophiles phosphorés sur des amides chirales α,β-insaturées, soit une alkylation diastéréoslective qui permettent l'obtention de composés d'intérêt biologique et de ligands chiraux.



Henk Hiemstra de l'université d'Amsterdam (Pays-Bas) a clôturé ce colloque par la présentation de travaux récents dans le domaine de la synthèse de composés bioactifs à partir d'une méthodologie centrée sur l'intervention d'acyliminiums. La 1-acétyl-5-isopropoxy-3-pyrrolin-2-one, dont les deux énantiomères sont facilement accessibles, constitue le point de départ de la stratégie. Les différentes approches mettent à profit la double liaison conjuguée dans des réactions de type Michael ou de Diels-Alder diastéréosélectives couplées à la chimie des ions *N*-acyliminiums pour aboutir à des 2-pyrrolidones trisubstituées utilisées pour la synthèse de la gelsémine et de la roséophiline (*figure 4*).

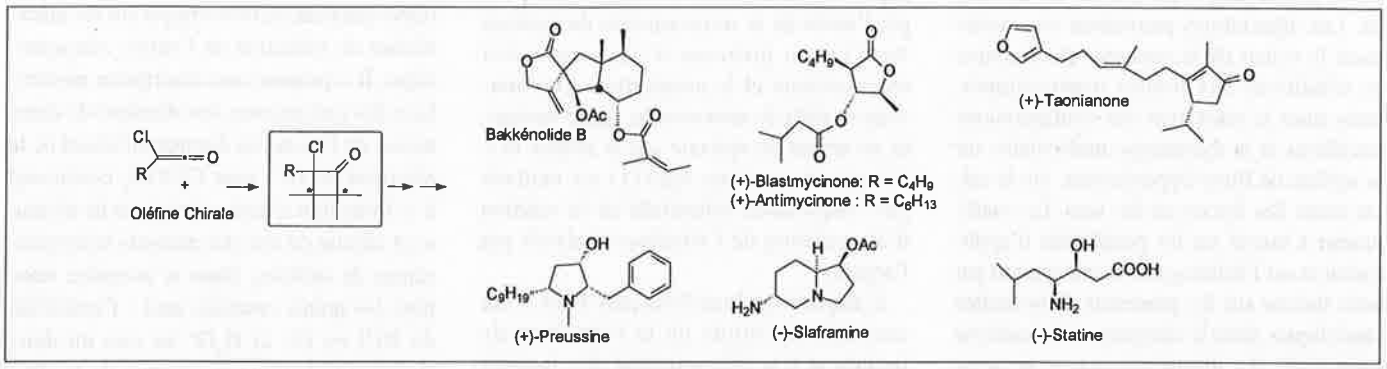


Figure 1.

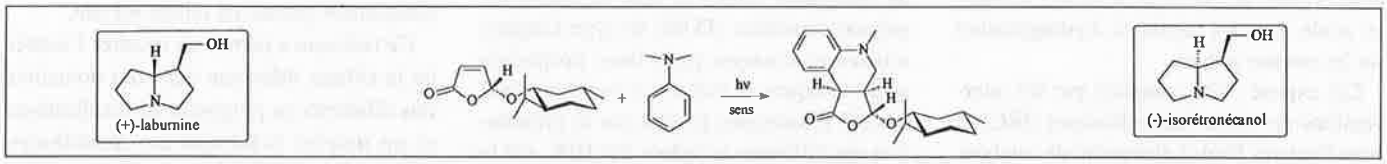


Figure 2.

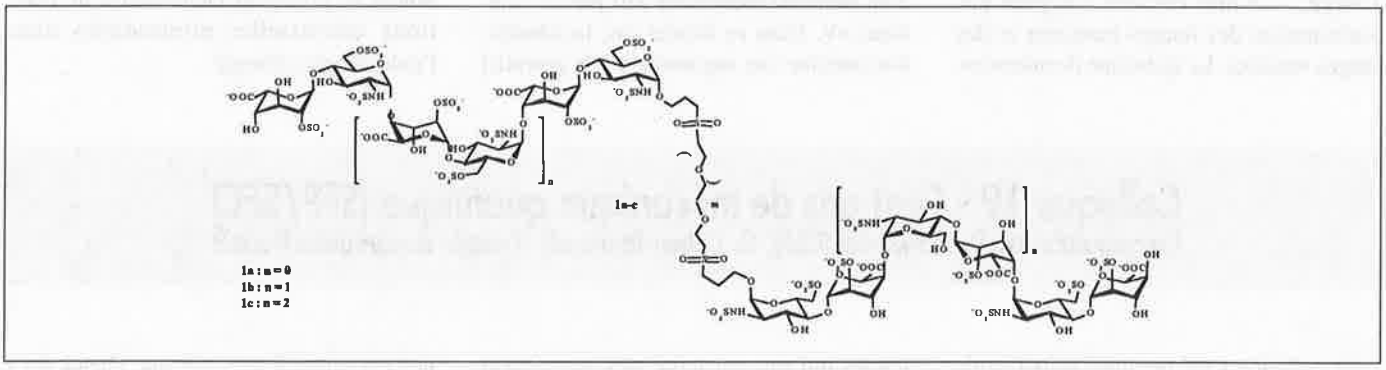


Figure 3.

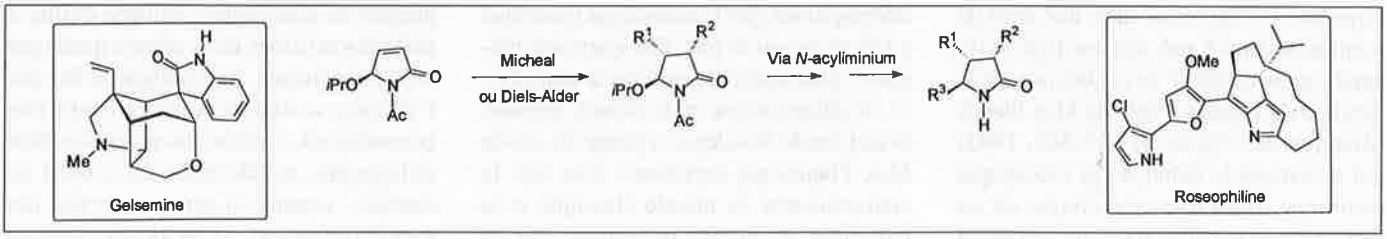


Figure 4.

Colloque 18 - Modélisation et catalyse

Correspondant : A. Kiennemann (Strasbourg). E-mail : kiennemann@chimie.u-strasbg.fr

Le colloque « Modélisation et catalyse » organisé par la division Catalyse et la division Chimie physique a réuni quatre conférenciers pour traiter de solutions apportées par la chimie théorique à des problèmes concrets de catalyse industrielle et d'environnement.

Hervé Toulhouat (IFP) a montré que la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) conduit à des calculs très précis, même en routine, sur des modèles comprenant plusieurs centaines d'atomes non équivalents et avec des éléments allant jusqu'aux métaux de la série 5d. Les algorithmes permettent non seulement le calcul de la structure électronique en conditions aux limites tripériodiques, mais aussi la relaxation des configurations nucléaires et la dynamique moléculaire sur la surface de Born-Oppenheimer, via le calcul exact des forces sur les ions. Le conférencier a insisté sur les possibilités d'application et sur l'éclairage nouveau apporté par cette théorie sur les processus élémentaires catalytiques dans le domaine de la catalyse hétérogène. Il a illustré son exposé de nombreux exemples de l'industrie du raffinage : hydrodésulfuration sur sulfures de molybdène promus au cobalt et au nickel, craquage acide dans les zéolithes, hydrogénation sur les métaux nobles.

Cet exposé a été complété par les interventions de Marie-Laure Bocquet (IRC) et Jean-François Paul (Laboratoire de catalyse, Lille). La première a été consacrée à la résolution atomique (technique STM) d'un film d'oxyde sur une surface d'argent par confrontation des images mesurées et des images simulées. La technique de microscopie à effet tunnel, très sensible à la coordination et à la structure électronique des atomes de surface, rend difficile une assignation immédiate des maximums de courant si un grand nombre d'atomes de nature différente sont présents. Associée à l'expérimentation, la simulation d'images STM est un outil discriminant et performant pour résoudre l'image.

Marie-Laure Bocquet, après avoir présenté les améliorations récentes évitant l'artéfact de paramétrisation, a comparé la méthode améliorée avec une méthode classique de simulation et illustré son exposé par l'étude de la reconstruction du système Ag(111) en présence d'oxygène à fort recouvrement et la proposition d'un nouveau modèle de monocouche Ag_2O lacunaire en argent en épitaxie sur le réseau 111. L'étude du système Ag(111) est motivée par l'importance industrielle de la réaction d'époxydation de l'éthylène catalysée par l'argent.

L'exposé de Jean-François Paul a été consacré à l'étude de la formation de lacunes et à la détermination des énergies nécessaires à cette création par la méthode DFT dans les hétéropolyanions contenant du molybdène (HPC) de type Keggin et les polyoxométallates (POM) de type Linquist utilisés en catalyse pour leurs propriétés acido-basiques et redox. Le conférencier a discuté d'exemples portant sur la protonation des différents oxygènes des HPC, sur la création de lacunes associées au départ d'une molécule d'eau, et sur la substitution d'un atome de molybdène +VI par un vanadium +V. Dans ce dernier cas, la substitution entraîne une augmentation du potentiel catalytique lié à une diminution par deux de l'énergie de création de lacunes. Dans le cas où deux atomes de molybdène voisins ont été substitués, le calcul par DFT montre que ces lacunes deviennent thermodynamiquement stables.

L'exposé de James T. Hynes (ENS) a porté sur un sujet général d'actualité en traitant des réactions catalytiques hétérogènes importantes pour la réduction de l'ozone stratosphérique. Il a montré que des réactions hétérogènes à la surface de la glace et d'autres particules des nuages stratosphériques jouaient un rôle critique sur les mécanismes de réduction de l'ozone atmosphérique. Il a proposé une description moléculaire des mécanismes des réactions de diminution de l'ozone en discutant d'abord de la réactivité de HCl avec $ClONO_2$ conduisant à la formation d'acide nitrique et de dichlore et ensuite du rôle des aérosols stratosphériques de sulfates. Dans la première réaction, les points cruciaux sont : l'ionisation de HCl en Cl^- et H_3O^+ en une ou deux étapes et le fait que la structure de la glace joue un rôle catalytique actif en étant considéré comme acteur de la réaction et non uniquement comme un milieu solvant.

Ce colloque a permis de montrer l'intérêt de la chimie théorique dans des domaines très différents en proposant des explications et un nouvel éclairage aux problèmes d'intérêt général liés à notre environnement, et en permettant une avancée des connaissances de processus élémentaires de réactions industrielles primordiales dans l'industrie du raffinage.

Colloque 19 - Cent ans de mécanique quantique (SFP/SFC)

Correspondants : D. Markovitsi (CEA), G. Cohen-Tannoudji. E-mail : d.markovitsi@cea.fr

Ce colloque a été organisé sous l'égide de la division Chimie physique, division commune à la Société Française de Chimie et à la Société Française de Physique. Il s'inscrivait dans une série de manifestations* qui ont eu lieu cette année pour célébrer le centenaire de la parution du fameux article de Max Planck (*Annalen der Physik 4*, 553-563, **1901**) qui a marqué le début de la mécanique quantique. Bien que ce colloque ait eu lieu en fin de semaine, il a connu un grand succès avec une affluence importante de jeunes qui ont participé très activement aux discussions.

Le colloque a démarré par une intervention d'Etienne Klein qui a abordé les interrogations que la mécanique quantique a fait surgir sur le réel. Ces questions touchent notamment les notions d'objectivité, de déterminisme et de hasard. Ensuite, Jean-Claude Boudenot a conté la vie de Max Planck qui représente à la fois le couronnement du monde classique et la naissance du monde quantique. Par ce biais, il a retracé la chronologie des événement scientifiques, tels que Planck les a vécus, en les restituant dans leurs contextes politique et social.

Après ces considérations philosophiques et historiques, Philippe Millié a parlé des relations de la chimie quantique avec l'expérience. Il a souligné le fait que l'alliance « station de travail-logiciels commerciaux », grâce aux progrès méthodologiques, est devenue un « outil de mesure » comme un autre, au service des expérimentateurs. D'où la nécessité de repenser l'enseignement à l'université de

cette discipline dans ses aspects les plus modernes. Enfin, Fabbio Finocchi a montré sur quelques exemples que la dynamique moléculaire *ab initio* constitue un pont entre chimie quantique et physique statistique. Cet axe de recherche devrait, pour les systèmes complexes, connaître un très grand développement dans les toutes prochaines années.

* Citons : une journée consacrée à la constante de Planck, lors des « 7e Journées de la matière condensée, une conférence intitulée « Le siècle de quanta » organisée par la Société Française de Physique le 15 novembre 2000 à la Bibliothèque Nationale de France, une commémoration au Palais de la Découverte le 14 décembre.

Colloque 20 - Formulation et industrialisation

Correspondants : M. Auroy (Lyon) (SFGP), C. Treiner (Paris) (SFC), E-mail : ctreiner@ccr.jussieu.fr

Pour la première fois, la Société Française de Chimie avait inscrit au programme de son congrès annuel le thème de la formulation. Cette décision s'explique par l'importance de cette activité pluridisciplinaire et par son émergence en tant que discipline scientifique.

Le double caractère industriel et universitaire de la formulation avait été pris en compte dans le choix des thèmes abordés et l'origine des conférenciers. Des chercheurs industriels étaient chargés d'expliciter les démarches d'innovation en s'appuyant sur quelques cas concrets tandis que des enseignants chercheurs devaient plutôt mettre l'accent sur les nouvelles méthodologies disponibles pour aborder les problèmes complexes posés en formulation. Enfin, une table ronde avait été organisée pour permettre un dialogue direct entre les « hommes de l'art » et les participants au congrès. La formulation intervint à deux moments du congrès, lors de la première journée consacrée aux conférences plénières, et pendant la dernière demi-journée où un colloque intitulé « Formulation et industrialisation » était organisé.

Deux conférences plénières sur les dix étaient dédiées à la formulation. Claude Fromageot (Yves Rocher) dressa un tableau poétique et sympathique des processus d'innovation en vigueur dans sa société en évoquant la mise en œuvre du concept « plaisir-technologie », assez inhabituel pour le chimiste mais primordial dans le domaine de la cosmétologie. Le défi auquel est confronté le formulateur consiste en effet à devoir traduire la recherche de plaisir et de confort du consommateur en produits cosmétiques innovants mais respectueux des contraintes biologiques de la peau. Didier Roux, grâce à sa double activité universitaire (CRPP de Bordeaux) et industrielle (Rhodia) était particulièrement bien placé pour évoquer la complexité du transfert des connaissances fondamentales au domaine industriel. Sa thèse, selon laquelle ce transfert ne s'opère pas linéairement du fondamental vers l'appliqué, fut illustrée brillamment sur trois cas concrets, la mise au point de vecteurs non viraux en thérapie génique, les applications des microémulsions et les écoulements de structures organisées.

Le colloque « Formulation et industrialisation » comportait quant à lui cinq conférences. Jean-Marie Aubry (ENSCL) démontra sur l'exemple des décapants pour peintures, la complémentarité des approches globales et séquentielles pour résoudre les problèmes complexes de formulation. La première, semi-empirique, consiste à tester en application les performances d'un grand nombre de formules candidates, tandis que la deuxième, plus scientifique, focalise l'attention sur les formules les plus prometteuses de façon à identifier le(s) paramètre(s) clé(s) du processus étudié. Pierre Lantéri (CPE Lyon) présenta avec vivacité un vaste panorama des méthodes chimiométriques (plans d'expériences, analyses de données) disponibles en formulation pour repérer rapidement les paramètres de formulation les plus influents ou pour optimiser une formule ou un procédé de fabrication. René Laversanne (Capsulis) repris un exemple déjà cité par Didier Roux. Il expliqua comment une interrogation fondamentale à propos de l'écoulement d'une phase structurée avait conduit à une observation inattendue, la formation de sphérulites, puis à un nouveau concept de microencapsulation et enfin à la création d'une start-up. Henry Saunal (Sanofi-Synthélabo) détailla tout le processus d'élaboration d'un produit pharmaceutique en partant du principe actif thérapeutique jusqu'au produit commercial. Ce faisant, il mit clairement en évidence les nombreuses compétences maîtrisées par le formulateur : définition du cahier des charges, étude physico-chimique et mise en forme du principe actif, vérification de la compatibilité avec les excipients, conception puis optimisation de la formule et du procédé de préparation. Jean Gauthier-Lafaye (Rhodia-Chimie) nous fit une démonstration tonique et convaincante de la nécessité d'associer formulation et procédés dès les premiers stades d'élaboration d'une formule. Il commença par citer un exemple culinaire et familial, celui de sa grand-mère échouant dans la préparation d'un gâteau que sa mère réussissait parfaitement alors même que toutes deux disposaient des mêmes ingrédients. Puis il étendit son propos à des exemples pris dans les domaines des antimousses, des peintures, de l'étanchéification de surface ou de la coulabilité des poudres.

Enfin, une table ronde, animée par Michel Auroy (SFGP) clôturait le congrès. Une discussion très fournie s'engagea entre les conférenciers et les auditeurs restés nombreux en dépit de l'imminence de la fin du congrès. Beaucoup de questions tournaient autour de la meilleure façon d'enseigner cette nouvelle discipline en fonction des objectifs pédagogiques : simple initiation, spécialisation ou formation continue. Les jeunes présents s'interrogeaient plutôt sur le type et l'ampleur des débouchés ouverts dans ce grand secteur d'activité.

La conclusion générale fut que la formulation, opération industrielle essentielle est désormais reconnue dans l'enseignement, en particulier dans les écoles d'ingénieur de chimie et quelques universités. La prochaine étape concerne son développement dans la recherche publique : il apparaît qu'il y a place pour une recherche en formulation, distincte des pratiques scientifiques traditionnelles, en ce sens qu'elle doit prendre en compte toute la complexité du système pour éviter de le dénaturer par une simplification excessive.

Pour prolonger et approfondir le débat, tous les participants furent invités à se retrouver autour du même thème en venant participer au grand congrès sur la formulation, « Formula III : concepts et stratégies émergents » qui se tiendra du 13 au 16 octobre à la Grande Motte.

Jean-Marie Aubry

Colloque 21 - Frontière de la catalyse, dédié à la mémoire de John Osborn

Correspondants : M.-T. Youinou. E-mail : youinou@cea.fr

Le colloque « Frontières de la catalyse », dédié à la mémoire de John A. Osborn, a regroupé trois conférenciers qui, dans leurs interventions, ont illustré l'apport de la catalyse en synthèse organique ou dans l'élaboration de nouveaux matériaux moléculaires.

Shun-Ichi Murahashi (université d'Osaka, Japon) développe des recherches à l'interface de la chimie des complexes de métaux et de la catalyse pour la chimie fine. Il a présenté ses résultats récents qui constituent une contribution importante pour le développement de procédés catalytiques propres, avec économie de matière, sans formation de sous-produits, donc sans séparations.

Un premier aspect concerne l'utilisation d'acides de Lewis, complexes du ruthénium(II) à 16 électrons, pour l'activation de pronucléophiles à fonction nitrile et la catalyse de réactions de types aldol et Michael.

Un deuxième aspect a été présenté par la mise à profit de précurseurs hydrures du ruthénium et de l'iridium pour catalyser des réactions d'addition de cétones cycliques aux alcènes électrophiles, ou de β-dicétones aux isonitriles pour la formation d'hétérocycles. Il a montré que ces hydrures catalysent la formation intermédiaire d'énolates réactifs.

Sa présentation a montré que de « vieux » complexes à liaisons métal-hydrure pouvaient être transformés en « jeunes » catalyseurs sélectifs pour la combinaison de réactifs en un seul produit sans la production de sels.

John Bradley, (université de Hull, Grande Bretagne) a présenté ses derniers résultats en chimie sol-gel. Ce domaine est reconnu pour son potentiel considérable en vue de l'obtention de nouveaux matériaux et constitue un exemple classique de protocole de « chimie douce » ; en particulier, certains précurseurs moléculaires bien définis peuvent être transformés dans des conditions douces en solides plus élaborés, qui n'étaient accessibles auparavant que par des procédés à haute température utilisés en chimie du solide. Le répertoire des méthodes préparatives valables pour les oxydes métalliques s'est ainsi élargi, permettant l'accès à toute une famille de matériaux de type céramiques.

Après avoir souligné l'intérêt des gels de silice préparés à partir d'oxosilicates, l'intervenant a présenté leur nouvelle méthode d'obtention de gels de type diimide ($Si(NH)_2$), basée sur une réaction de l'ammoniaque avec la tris(diméthylamino)silylamine (TDSA), catalysée par un acide. Après séchage du gel diimide dans des conditions douces sous atmosphère d'ammoniaque, il se forme un composé mésoporeux à surface importante (900 m^2g^{-1}), constituant le premier exemple connu de gel poreux à base de silicium et d'azote.

La TDSA s'avère également un excellent précurseur de synthèse de gels imide multimétalliques qui contiennent, outre le silicium et l'azote, le lithium et l'aluminium, avec formation de liaison Si-NH-M'. Dans ce contexte, les composés $M'(NHSi(NMe_2)_3)_n$ (M' = Ti, n = 4; M' = B, Al, n = 3) ont été présentés et caractérisés.

Wilhelm F. Maier (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Allemagne) a abordé ensuite la chimie combinatoire appliquée aux matériaux et à la catalyse. La définition qu'il a donnée à cette nouvelle discipline a retenu l'attention des participants du colloque : « *la chimie combinatoire est le premier concept rationnel permettant de canaliser la richesse potentielle de la diversité chimique d'une manière plus systématique* ». Sa réussite repose sur l'inaptitude de la recherche conventionnelle à explorer l'éventail des réactions chimiques possibles.

Dans son introduction très actualisée, il a retracé l'histoire de la chimie combinatoire marquée dès 1970 par les travaux de Hanak qui, en pionnier, amorçait l'ouverture de cette discipline. Ce n'est qu'en 1995 qu'une publication de Schultz dans *Nature* a marqué le début de la chimie combinatoire appliquée aux supraconducteurs.

La nécessité de constituer des « bibliotèques de composés » a stimulé la recherche de méthodes permettant de créer la diversité. L'intervenant a cité, en particulier, la synthèse de nouveaux composés par dépôt en phase vapeur en 1998 par Johnson, ou encore du nouveau matériau luminescent $SrCeO_4$ obtenu par évaporation d'un faisceau électronique et masquage, ou enfin la technologie de jet d'encre appropriée à la recherche de catalyseurs hétérogènes. Le groupe de Wilhelm Maier s'est consacré dans un premier temps à la recherche de synthèses plus conventionnelles robotisées, adaptées aux techniques en phase liquide (procédé sol-gel). Ultérieurement, le développement d'une synthèse hydrothermique de matériaux solides s'est avéré plus important, associée directement à une analyse à haut débit des produits formés, en utilisant comme outil un microdiffractomètre automatisé. Au cours de son exposé, l'intervenant a signalé systématiquement les avancées parallèles, tel le développement de nouvelles phases chirales pour HPLC ou de nouveaux catalyseurs de polymérisation de l'éthylène.

Enfin, dans la dernière partie de son exposé, Wilhelm Maier a présenté leur technique ultrarapide d'évaluation des catalyseurs obtenus. La thermographie infrarouge équipée d'une caméra s'est avérée particulièrement performante pour détecter tout dégagement de chaleur associé à des réactions catalytiques hétérogènes et a permis une résolution thermique bien supérieure à 0,05 °C.

Marie-Thérèse Youinou
Pierre H. Dixneuf

Colloque « Les jeunes et les métiers de la chimie »

Correspondant : N. Leray. E-mail : emploi@sfc.fr

Le colloque « Les jeunes et les métiers de la chimie » a été organisé en collaboration avec l'Association Bernard Gregory et tout particulièrement avec l'antenne rennaise de cette association. Les jeunes du club des jeunes sociétaires rennais ont également contribué à la réussite de cette journée, notamment en nous ayant fait part des interrogations qui sont les leurs.

400 jeunes ont activement participé à cette journée.

Lors d'une première table ronde regroupant des personnalités de l'industrie chimique, des universitaires et l'Association Bernard Gregory, l'importance des recrutements en entreprise pour les jeunes diplômés de chimie et les compétences exigées par les entreprises ont été présentées.

Ensuite, d'autres tables rondes ont permis une approche plus concrète du métier et du parcours de jeunes intervenants (cadres de grands groupes et de PME, un créateur d'entreprise et un scientifique travaillant dans le domaine de la communication).

Enfin, des entretiens individuels avaient été préalablement arrangés entre les 170 jeunes qui en avaient fait la demande et une trentaine d'industriels qui ont accepté de « jouer le jeu ». Un jeu bien ancré dans la réalité puisque dans quatre cas (à notre connaissance), l'interlocuteur industriel a souhaité transmettre immédiatement le CV à sa direction des ressources humaines.

exemple, sur les 130 pipettes testées, 30 se sont montrées défectueuses lors de la première campagne, 10 lors de la seconde.

Au-delà de la connaissance de l'état des performances des appareils, la démarche de qualification oblige les étudiants à s'intéresser de plus près au principe de fonctionnement de ces appareils et constitue un exercice pédagogique autant qu'un exercice de contrôle. De plus, les étudiants manipulent avec plus de soin les appareils dont ils sont responsables.

D'autres avantages sont apparus associés à ce mode d'organisation : l'inventaire, le dénombrement et la codification du matériel en permet une bien meilleure gestion. L'observation de la dégradation des performances d'un appareil au cours du temps permet d'apporter des arguments plus solides pour justifier sa jouvence. Au vu d'un bilan, indéniablement très positif, apparaît tout de même la difficulté de maintenir les différents acteurs dans « l'état d'esprit » BPL tout au long de l'année. Il conviendrait vraisemblablement dans l'avenir d'associer aux opérations déjà en place une série d'audits réalisés par un enseignant « responsable BPL ».

Enfin, les entreprises utilisent largement l'outil informatique pour gérer l'ensemble de ces opérations. Un logiciel de gestion des procédures et du parc des instruments, adapté à nos besoins, est actuellement en cours de développement en collaboration avec l'université (ULP multimédia).

Un cahier de laboratoire pour chaque étudiant à tous les TP

Pour toute étude, les BPL prévoient l'établissement d'un protocole permettant de préciser les objectifs de cette étude et les conditions de sa réalisation. Puis, au cours de la phase expérimentale proprement dite, les données brutes issues des manipulations et des mesures sont relevées et consignées dans un document dont la tenue répond, là-encore, à des règles précises. L'objet de ce document est de permettre de retracer l'historique d'un essai et de rassembler toutes les informations rendant possible l'évaluation de la qualité de celui-ci. Enfin, un rapport final doit rendre compte des résultats de l'essai. Aux TP, le protocole peut être assimilé au polycopié remis à l'étudiant, un rapport est souvent exigé à l'issue de la séance, mais le document rassemblant les données brutes fait fréquemment défaut. Au vu de l'importance accordée depuis toujours, mais aujourd'hui plus que jamais, à ce type de document dans les laboratoires tant privés que publics, la tenue aux TP d'un cahier de laboratoire selon certaines recommandations nous a paru indispensable.

Une procédure a donc été établie pour préciser les règles de base à suivre pour l'élaboration d'un cahier de laboratoire de travaux pratiques. Ce document s'applique à tous les TP sur l'ensemble du cursus des études pharmaceutiques. Il définit le format et le type de cahier, son organisation, des conseils de rédaction, les modalités de son contrôle et sa localisation.

Ainsi, le cahier de laboratoire doit être paginé et son contenu est obligatoirement le suivant :

Page 1 : nom, prénom, année d'étude, année universitaire, série(s) de TP.

Pages 2 à 6 : sommaire (à compléter au fur et à mesure).

Pages 7 à 200 : séances de TP :

- date,
- titre de la séance de travaux pratiques,
- objectif en 1 ou 2 lignes maximum,
- matériel et appareillage utilisé (modèle),
- conditions opératoires,
- données brutes : résultats de mesures, documents expérimentaux, observations...
- détails des calculs,
- commentaires.

Après un an d'expérience, parmi l'ensemble des points de BPL considérés jusque-là, le cahier de laboratoire est celui qui a soulevé le plus de questions, nécessité un réajustement marqué et des explications complémentaires. Il est en effet apparu que, selon l'importance attachée au cahier de laboratoire par les enseignants d'une matière, les exigences pouvaient se révéler fort différentes. D'un cahier sommaire peu ou pas contrôlé pour les uns à un cahier « par trop complet » demandé par les autres, toutes les nuances ont pu être observées, les étudiants ayant quelques difficultés à se faire une idée de la nature exacte du document requis. A cela s'ajoute le problème de l'articulation entre polycopié, cahier de laboratoire et rapport de TP. Par ailleurs, il n'est pas toujours apparu évident aux enseignants que la tenue d'un cahier nécessitait que l'on y consacre un certain temps pris sur le temps de la manipulation elle-même. Faute de temps, les étudiants pouvaient être enclins à compléter leur cahier de laboratoire en dehors du TP, ce qui est, bien sûr, contraire aux objectifs visés pour ce cahier. Des clarifications ont donc été nécessaires à l'adresse des enseignants et des étudiants. Pour éviter incompréhensions et malentendus, il a été convenu de clairement identifier les exigences de rédaction du cahier de laboratoire en début de chaque polycopié de TP. Ces recommandations font l'objet d'un document qui spécifie le contenu de la partie introductive de chaque polycopié de TP, partie qui précise par ailleurs les règles spécifiques d'hygiène et de sécurité et les modalités de notation du TP.

Les moyens

Les services d'assurance de la qualité des entreprises bénéficient souvent de moyens financiers et en personnels conséquents dont le coût important vient en déduction du coût de la non-qualité. A l'université, la non-qualité pourrait correspondre aux lacunes laissées dans la formation des étudiants, bien plus difficile à évaluer et, dans tous les cas, impossible à déduire d'un quelconque budget. L'introduction des BPL dans les TP devant se faire avec une grande économie de moyens, elle nécessite par conséquent une large adhésion des enseignants et la participation active des étudiants qui, par leur nombre, supplée le personnel généralement affecté à ces tâches. Toute unité d'enseignement dispose donc potentiellement des forces vives suffisantes pour la mise en œuvre d'un tel projet, à condition néanmoins qu'un, voire deux enseignants en assurent de manière très rigoureuse la coordination et le suivi. Les BPL exigent de tous un travail supplémentaire librement consenti mais qui

ne peut être obtenu que si la démarche s'accompagne à chaque stade d'explications suffisantes et convaincantes, justifiant l'effort demandé. Après un an de réflexion et de préparation (1998/1999), et un an de fonctionnement (1999/2000), la plus grande difficulté n'apparaît pas être la mise en place du système, mais bien plutôt d'en assurer l'évolution et la pérennité. Pour une organisation telle que la nôtre, un service entier d'enseignement affecté aux bonnes pratiques de laboratoire garantirait à long terme leur bon fonctionnement et leur permettrait de tenir la place qu'elles méritent dans la formation des étudiants.

Il convient également de disposer d'un budget d'environ 30 000 F pour initier le projet, la seule acquisition des masses étalons pour la qualification des balances occasionnant une dépense de l'ordre de 20 000 F. Une dotation spéciale de l'université Louis Pasteur a permis de couvrir sans difficulté les dépenses initiales.

Enfin, il est indispensable que tous les étudiants et enseignants aient accès quasi instantanément à l'ensemble des documents sur lesquels repose tout le système. Un serveur interne et un réseau intranet offrent cette possibilité et favorisent grandement la nécessaire communication entre les différents acteurs d'un tel projet. D'autre part, pour faciliter la gestion de l'information et de la documentation, la faculté a mis à disposition du projet un local BPL et un créneau de secrétariat.

Les effets induits

Au-delà des objectifs que nous nous étions fixés, la mise en place des BPL a pu faire apparaître des changements dans les comportements, les attitudes et les relations entre les individus. Indiscutablement, les BPL ont été cause de décloisonnement et d'ouverture entre les différents protagonistes. Dans un discours maintes fois répété, les étudiants sont présentés comme les partenaires des enseignants, tant dans la mise en place, que dans la mise en œuvre des BPL. Ces BPL constituent un système évolutif dans lequel chacun se doit de prendre une part active pour en garantir la réussite. Dans un tel esprit, le traditionnel clivage, étudiants ignorants et enseignants dépositaires du savoir, s'estompe au profit d'échanges constructifs et de relations moins hiérarchisées.

Dans la plupart des unités d'enseignement, les échanges entre enseignants sont souvent limités à ceux de leur discipline, surtout si beaucoup de disciplines s'y côtoient. Considérer les BPL pour l'ensemble des enseignements conduit à un travail d'équipe qui, presque naturellement, émane de l'organisation elle-même. Il convient de faire l'inventaire des tâches, d'organiser le travail autour de ces tâches, de mettre en commun les problèmes et de discuter ensemble de leurs solutions. Dans ce contexte, la communication est vitale. Il en résulte des changements dans la perception de l'autre qui conduiront peut-être dans l'avenir à une autre façon d'envisager l'enseignement.

Conclusion

Les bonnes pratiques de laboratoire comme élément nouveau dans l'enseignement : s'agit-il d'un système rigide et stupidement formel de règles de simple bon sens qui étaient de tout temps intégrées dans l'enseignement pratique, ou s'agit-il d'un changement culturel faisant écho à l'immense bouleversement que connaissent les entreprises dans l'organisation de leur travail ? A l'heure où les outils pédagogiques évoluent considérablement et où l'université se doit de coller au plus près des réalités du monde professionnel, nous voulons croire que le fond et la forme de notre enseignement doit intégrer tous ces changements. Il nous apparaît que les bénéfices seront aussi pour les enseignants qui, dans les prochaines années, selon toute vraisemblance, trouveront un mode d'organisation similaire dans leur laboratoire de recherche. Cet article a pour but, d'une part, d'informer pour convaincre ceux qui pourraient encore avoir une perception négative des BPL et, d'autre part, de susciter des expériences semblables pour faire progresser cette démarche.

Remerciements

Nous remercions tous les enseignants et tous les étudiants qui ont pris une part active à la mise en œuvre des BPL aux TP. Sans leur participation, nous en serions toujours au stade du projet.

Références

[1] Petitjean P. *et al.*, Guide d'application des bonnes pratiques de laboratoire. Rapport d'une commission SFSTP, *STP Pharma Pratiques*, **1992**, *2(2)*, p. 61-75.

[2] Directive 1999/11/CE de la Commission du 8 mars 1999, *Journal officiel des Communautés européennes*, 23.3.**1999**, L77/9.

[3] Arrêté du 14 mars 2000 relatif aux bonnes pratiques de laboratoire, *Journal officiel de la République française* du 23 mars **2000**, *Bulletin officiel, Ministère de l'Emploi et de la Solidarité*, n° 2000/5 bis.

Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850)

Danielle Fauque* *docteur en histoire des sciences*

La mémoire de Louis-Joseph Gay-Lussac a souvent été honorée depuis sa disparition le 8 mai 1850. Ses amis les plus proches, François Arago (1786-1853) et Louis-Jacques Thenard (1777-1857), ses collègues Antoine-César Becquerel (1788-1878), Michel-Eugène Chevreul (1786-1889), Claude Pouillet (1790-1868) et d'autres, prononcèrent un discours lors de ses obsèques. La biographie d'Edmond Blanc et Léon Delhoume, *La vie émouvante et noble de Gay-Lussac* (1950), nous restitue des témoignages de ses proches et présente ses travaux les plus célèbres. Le très important ouvrage que lui consacre Maurice Crosland en 1978, dépeint essentiellement l'homme dans son époque et dans son milieu scientifique. L'auteur retrace l'ascension sociale du jeune limousin qui, devenu un savant renommé et un bourgeois reconnu, a joué un rôle public important dans la première moitié du XIXe siècle. Le colloque Gay-Lussac, qui s'est déroulé à l'École polytechnique en décembre 1978, année du bicentenaire de sa naissance à Saint-Léonard-de-Noblat dans le futur département de la Haute-Vienne, a permis aux historiens des sciences de présenter des éclairages nouveaux sur l'œuvre et les activités du savant. La même année, Michelle Sadoun-Goupil publiait dans cette revue un hommage à Gay-Lussac. L'Association des Amis de L.-J. Gay-Lussac, fondée par ses descendants, a depuis perpétué la connaissance de ses travaux en organisant rencontres et expositions. La famille Gay-Lussac a fait don à l'École polytechnique d'un ensemble d'objets et de papiers appartenant au savant. Des travaux de recherche peuvent donc être entrepris.

* Groupe d'Histoire et de Diffusion des Sciences d'Orsay (GHDSO), Université Paris-Sud, bât. 407, 91405 Orsay Cedex.
Tél. : 01.69.15.61.90. Fax : 01.69.15.43.98
E-mail : danielle.fauque@stanislas.fr

Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850).

Rappelons ici quelques étapes de la vie et de l'œuvre de ce savant à l'occasion du 150e anniversaire de sa mort.

A l'âge de 16 ans, L.-J. Gay-Lussac arrive à Paris pour poursuivre ses études. Il apprend l'anglais, les mathématiques et le dessin, puis prépare le concours d'entrée à l'École polytechnique qu'il intègre en 1797. L'École polytechnique est alors sous la tutelle du ministère de l'Intérieur et on y forme des ingénieurs civils et militaires. Durant les trois ans d'études dans cette institution, il poursuit sa formation en mathématiques, apprend la physique et la chimie. Les professeurs de chimie sont Antoine-François de Fourcroy (1755-1809) et Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1829) pour la première année, Claude-Louis Berthollet (1748-1822) pour la deuxième année, mais celui-ci alors en Égypte est remplacé par Jean-Antoine Chaptal (1756-1832) en 1798-1799. Enfin, en troisième année, un enseignement est dispensé par Louis Bernard Guyton de Morveau (1737-1816) et un cours de perfectionnement est donné par Berthollet aux élèves les plus avancés. A la fin de ce cycle d'études, les élèves choisissent une école d'application, et Gay-Lussac opte pour le corps des Ponts et Chaussées.

Les travaux sur les gaz

En février 1801, il rencontre enfin Berthollet qui le fait travailler sur les gaz. Ce sera sa première grande publication. Ce mémoire, *Sur la dilatation des gaz et des vapeurs*, est publié dans les *Annales de chimie* en 1802. Il montre que les gaz se dilatent tous de la même façon à la même pression, pour une même augmentation de température. La découverte de cette loi, connue un temps sous le nom de loi de Charles, fait immédiatement la renommée du jeune polytechnicien. Jacques Alexandre César Charles (1746-1823) et John Dalton (1766-1844) avaient étudié précédemment ce sujet sans pour autant arriver à cette conclusion.

Il démissionne de son poste à l'École des Ponts et Chaussées en 1803 sans perte de salaire pour mieux se consacrer à la chimie avec Berthollet. En 1804, il effectue une première ascension en ballon avec Jean-Baptiste Biot (1774-1862), jusqu'à 4 000 m puis une autre, seul cette fois, un mois plus tard, jusqu'à plus de 7 000 m. Il relève des échantillons d'air, fait des mesures d'humidité et de magnétisme terrestre. Sa position ambiguë à l'École polytechnique se résout au même moment. Il devient répétiteur de chimie. Il remplace Thenard, nommé au Collège de France. Son travail de répétiteur consiste à assister au cours du professeur, à faire passer les interrogations orales, à surveiller avec un collègue les séances de travaux pratiques des élèves.

L'École polytechnique est, à cette époque, un des tout premiers établissements à proposer une activité pratique en sciences.

Berthollet réunissait chaque semaine quelques disciples dans sa maison de campagne à Arcueil où il entretenait un laboratoire privé ; ils formèrent la Société d'Arcueil. Gay-Lussac y fut admis. Lors des réunions hebdomadaires, le jeune savant rencontre, entre autres, Pierre-Simon de Laplace (1749-1827) et Alexandre von Humboldt (1769-1859). Ce dernier l'invite à l'accompagner au cours d'un voyage scientifique à travers l'Europe. Gay-Lussac obtient l'autorisation de s'absenter de mars 1805 à avril 1806 en conservant son traitement. A son retour, il s'intéresse à la capacité calorifique des gaz. Puis, l'opportunité d'une admission dans la première classe de l'Institut se présente. Il lui faut pour cela publier quelques travaux originaux. Il développe donc son étude des gaz qu'il expose à l'Institut le 15 septembre 1806 une semaine après avoir présenté des observations sur le magnétisme terrestre. L'affaire est entendue et il succède à Mathurin Jacques Brisson (1723-1806) en décembre, dans la section de physique générale. Dès lors, il va beaucoup se consacrer à cette institution.

En septembre 1807, l'Académie avait décidé de décerner un prix à Humphry Davy (1778-1829) pour ses remarquables travaux sur la pile qu'il avait exposés au cours de la conférence Baker de 1806. Or, en novembre 1807, au cours de la nouvelle conférence Baker, Davy fait état de l'obtention de potassium métallique. Quelques jours après, l'Académie est avertie de cette découverte. Gay-Lussac est chargé de faire un rapport qu'il présente au mois de janvier 1808. Tout au long de l'hiver 1807-1808, Thenard et Gay-Lussac vont travailler sur la potasse, ses composés et ses réactions ainsi que sur la soude. Ils obtiennent du potassium par voie chimique qu'ils présentent à l'Institut le 7 mars. L'annonce de ces résultats relance l'activité de Davy. Le potassium va permettre aux deux savants français (*figure 1*) de faire d'autres belles découvertes. En novembre, ils décomposent l'acide borique par le potassium, ils isolent le bore mais échouent à isoler le fluor. Mais le potassium permet maintenant la préparation de fluorure de bore. Gay-Lussac reprend alors des travaux sur l'état gazeux, entrepris avant son départ avec Humboldt. Il étudie les proportions dans lesquelles l'hydrogène et l'oxygène réagissent, confirme qu'il faut exactement deux volumes de l'un pour un volume de l'autre, et poursuit avec l'action de l'ammoniac sur le fluorure de bore, le chlorure d'hydrogène et le dioxyde de carbone. Il observe que l'action du gaz ammoniac sur un gaz acide se rapproche de l'action de l'hydrogène sur l'oxygène et que ces gaz réagissent toujours dans un rapport simple. De plus, le volume de la combinaison est aussi dans un rapport simple avec la somme des volumes des réactifs : deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène conduisent à deux volumes de vapeur d'eau ; un volume de chlore et un volume d'hydrogène conduisent à deux volumes de chlorure d'hydrogène. Ce sont des observations de grande portée. Si on applique aux gaz l'hypothèse de Dalton selon laquelle lorsqu'un corps forme avec un autre plusieurs combinaisons, la masse du premier étant constante, la masse de l'autre varie suivant des rapports numériques simples (loi des proportions multiples), alors les rapports simples entre volumes de gaz doivent exprimer le rapport des masses moléculaires. Si un volume de chlore réagit avec un volume d'hydrogène, le rapport de la masse de ce volume à la masse du même volume d'hydrogène doit donner le rapport des masses moléculaires. Son mémoire, *Sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres*, publié dans les *Mémoires de la Société d'Arcueil* en 1809, aurait pu aboutir à une prise de position sur la structure atomique et moléculaire de la matière, or il n'en est rien. Ni Dalton, ni Gay-Lussac n'en tirent parti, n'acceptant réciproquement pas leurs propositions. Avogadro les approfondira quelque temps après.

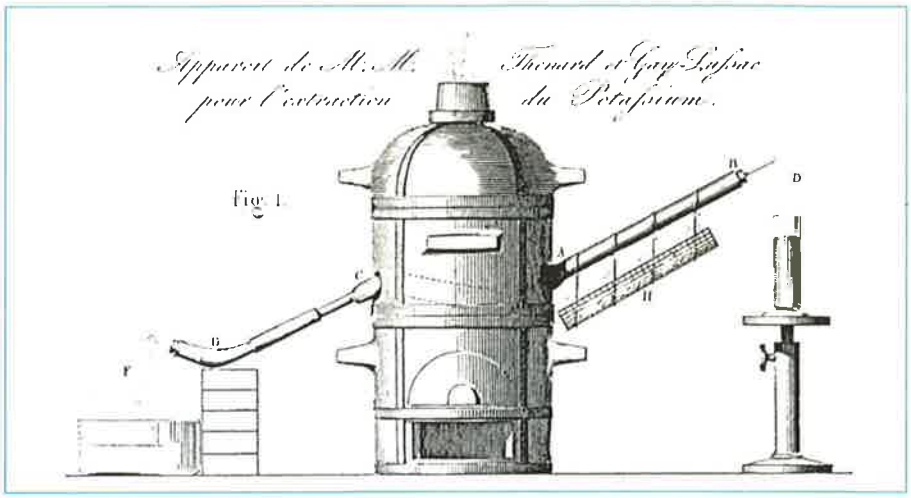


Figure 1 - Appareil de Thenard et Gay-Lussac pour l'extraction du potassium (Traité de Chimie Générale, *Pelouze et Fremy, extrait de la planche 20, Atlas, publié par Victor Masson, 1855).*

Gay-Lussac obtient une chaire de physique à la Faculté des sciences de Paris en 1809 mais elle est dépourvue de laboratoire. Il se marie également cette année-là avec une jeune fille sans fortune dont il aura cinq enfants et avec qui il partagera plus de quarante ans de tranquille bonheur. En 1809, il soupçonne l'élémentarité du chlore mais sans trancher définitivement. H. Davy annonce ce résultat en 1810 (NDLR : signalons également les expériences antérieures et déterminantes de F.R. Curaudau sur la structure du chlore, en 1810 [Cl. Viel, *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, 2000, *XLVIII*, n° 326, p. 221]). Cette année-là, Gay-Lussac devient professeur à l'École polytechnique.

L'analyse des corps organiques

Toujours avec Thenard, il s'intéresse à la composition des corps organiques. Il élabore trois lois pour l'analyse végétale dans une démarche très lavoisienne. Rappelons que pour Lavoisier, un acide est un corps oxygéné, et son acidité dépend de la quantité d'oxygène

qu'il contient. Gay-Lussac est très intéressé par cet oxygène des acides et les proportions dans lesquelles il peut entrer en combinaison. Pour Gay-Lussac, si les proportions sont semblables, alors la composition est semblable. Mais si Lavoisier a, le premier, indiqué un mode d'analyse des substances organiques, le dispositif utilisé ne lui permettait pas d'obtenir des résultats très précis particulièrement pour le pourcentage d'hydrogène dans la substance. Gay-Lussac et Thenard proposent une méthode entièrement nouvelle. Au lieu d'effectuer la combustion dans le gaz oxygène, ils vont la brûler avec une matière solide, le chlorate de potassium. Ils fabriquent un mélange aux proportions exactement définies de matière organique et de chlorate qu'ils chauffent dans un dispositif ingénieux (voir *figure 2* : la *fig. 5* de la planche 39). Par A, on fait entrer quelques boulettes du mélange dans le tube BC et on chauffe ; les gaz dégagés chassent l'air. On purge ainsi l'appareil puis on coiffe le tube à dégagement d'une éprouvette F entièrement remplie de mercure. On introduit alors une quantité exactement connue du mélange et on recueille les gaz de la combustion dans l'éprouvette. Les gaz dégagés sont recueillis et mesurés : le gaz carbonique est absorbé par la potasse, le résidu donne l'oxygène dégagé en excès ; la pesée des gaz donnent par différence la masse de l'eau produite. On obtient donc la composition centésimale de la substance organique étudiée. Dans des mains très expertes, la méthode donne d'excellents résultats mais elle reste délicate à conduire. Aussi, Gay-Lussac propose-t-il, plus tard, d'utiliser de l'oxyde de cuivre à la place du chlorate selon le dispositif de la *fig. 6* de la même planche 39. On chauffe le mélange de matière organique et d'oxyde de cuivre dans le tube AB et on recueille les gaz dans l'éprouvette D. Il observe ainsi que :

1) une substance végétale est toujours acide toutes les fois que, dans cette substance, l'oxygène est à l'hydrogène dans un rapport plus grand que dans l'eau ;

2) une substance végétale est toujours résineuse ou huileuse ou alcoolique, toutes les fois que dans cette substance, l'oxygène est à l'hydrogène dans un rapport plus petit que dans l'eau ;

3) enfin, une substance végétale n'est ni résineuse ni acide, et est analogue au sucre, à la gomme, à l'amidon, au sucre de lait, à la fibre ligneuse, au principe cristallisable de la manne, toutes les fois que dans cette substance, l'oxygène est à l'hydrogène dans le même rapport que dans l'eau.

Avec ces lois, une classification des substances végétales fondée sur une composition chimique et non sur des propriétés est possible.

Cette méthode, perfectionnée par plusieurs chimistes, permettra d'avoir une idée précise de la composition centésimale des corps organiques. Au début des années 1820, Chevreul reprend l'étude des substances organiques et dégage les principes de l'analyse immédiate. Son ouvrage, *Considérations générales sur l'analyse organique et sur ses applications*, paru en 1824, est dédié à L.-J. Gay-Lussac et à L.-J. Thenard.

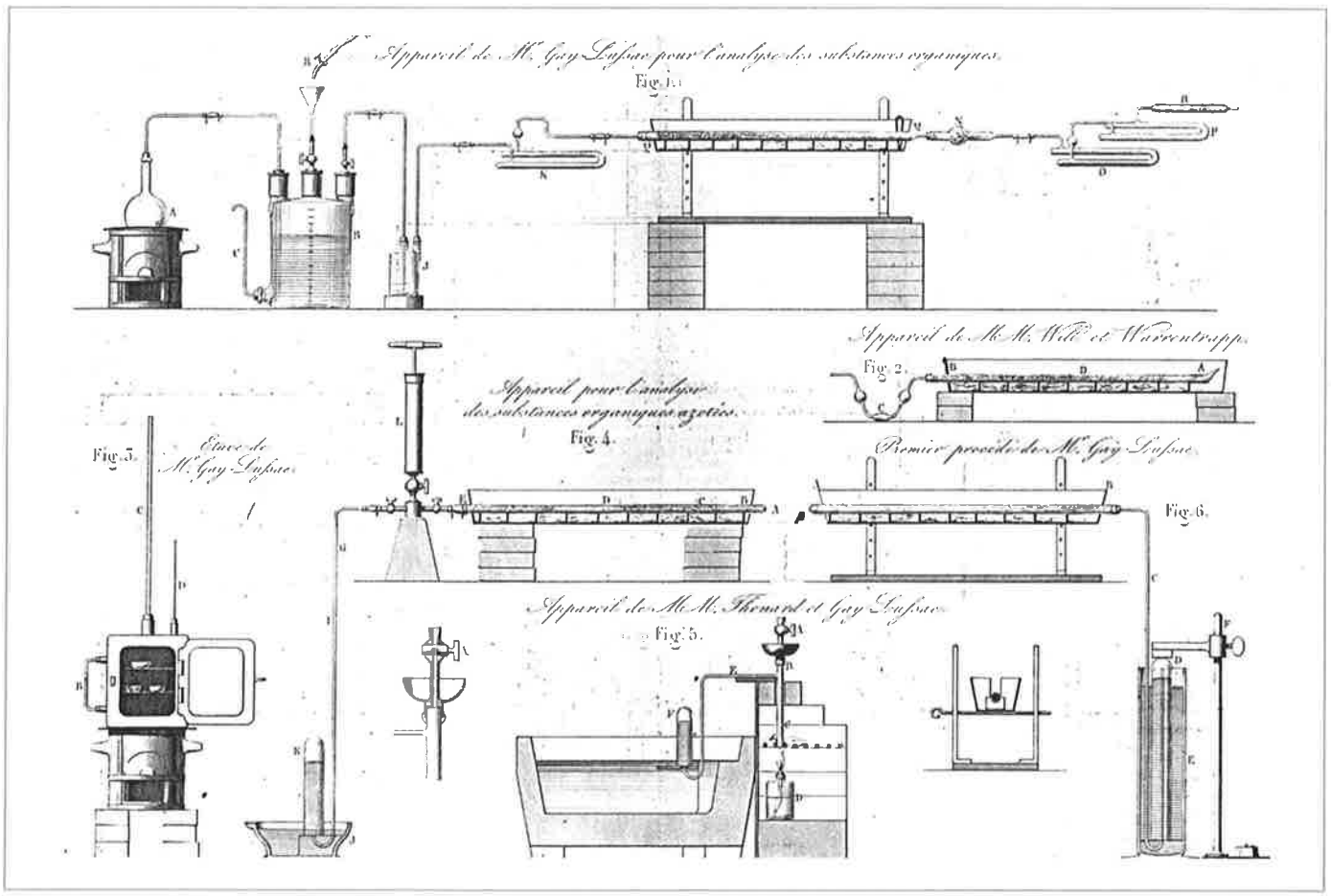


*Figure 2 - Appareils de Thenard et Gay-Lussac (*Traité de Chimie Générale, *Pelouze et Fremy, planche 39, Atlas, 1855).*

L'iode et le cyanogène

De 1813 à 1815, Gay-Lussac produit deux beaux travaux de chimie : une étude sur l'iode dans un climat de concurrence très vive avec Davy, et la découverte du radical cyanogène.

Sir Humphry Davy (1778-1829).

Le 29 novembre 1813, Nicholas Clément (1778-1841) présentait à la séance de l'Institut une nouvelle substance tirée du varech. Il l'avait obtenue du salpêtrier Bernard Courtois (1777-1838) quelques mois auparavant. Il en avait donnée à Ampère, lequel avait communiqué un échantillon à Davy, de passage en France, la semaine précédant l'intervention de Clément à l'Institut. Gay-Lussac et Thenard furent chargés d'examiner les travaux de Clément qui leur parurent bien insuffisants mais la découverte était intéressante. Lorsque Gay-Lussac apprit que Davy avait communication d'un échantillon, il s'activa fébrilement et réussit à publier ses découvertes avant son rival. Il fournit ainsi un mois plus tard les propriétés et les combinaisons de la nouvelle substance bientôt nommée *iode* à cause de la couleur violette de sa vapeur. Une polémique s'ensuivit. Nous ne pouvons ici développer davantage cette affaire où l'intérêt scientifique et les règles de l'hospitalité sont mêlés. Mais la clarté et la précision du mémoire de Gay-Lussac força l'admiration de tous.

Quant au cyanogène, en 1815, c'est une découverte qui lui appartient en propre et que nul n'a jamais contestée. Pour nombre de chimistes, c'est là la plus grande gloire de Gay-Lussac. Selon Davy lui-même, ce travail plaçait Gay-Lussac à la tête des chimistes français. Cette découverte allait ouvrir la voie à tout un domaine d'analyse des radicaux organiques quelques années plus tard. En décomposant le cyanure de mercure par la chaleur au terme d'une longue enquête menée systématiquement sur l'acide cyanhydrique et sur les cyanures, le savant français découvre le gaz cyanogène formé d'azote et de carbone, puis établit que l'acide prussique est formé d'hydrogène et d'un radical, le radical cyanogène, se comportant comme un corps simple. Le cyanogène a introduit l'idée des radicaux composés qui, en chimie organique, jouent le même rôle que les métalloïdes et les métaux en chimie minérale, et que l'on pourrait isoler. C'est ainsi que Liebig sera mis sur la voie de la recherche du radical benzoyle quelques quinze années plus tard.

« *Gay-Lussac s'est fait le champion de la mesure des volumes* » dit M. Crosland. Il a jeté les bases de l'analyse volumétrique, que ce soit les volumes de gaz ou de liquides. Ses recherches ont en commun ce point fort. Or, en ce début de XIXe siècle, c'est un domaine où les besoins de méthodes et de protocoles précis sont manifestes. Il invente une burette pour les titrages alcalimétriques ou chlorométriques et améliore les dispositifs qui, en chimie organique, permettent de mesurer les quantités de gaz carbonique, d'eau ou d'azote obtenues.

Les applications de la chimie

A partir de 1815, la recherche pure décline au profit d'une recherche appliquée, et plus particulièrement d'une science tournée vers les besoins de l'État ou de l'industrie. Au Service des poudres, en 1818, il met au point un protocole d'analyse du salpêtre et donne son avis sur les alliages à canon. A la Monnaie, à partir de 1829, il réforme les méthodes de titrage dont celui de l'argent. Traditionnellement, on utilisait la coupellation : on chauffe un échantillon d'argent avec du plomb dans une coupelle d'os. L'oxyde de plomb emporte les impuretés mais aussi un peu d'argent. La précision n'est pas suffisante, de l'ordre de 4 à 5 pour mille. Gay-Lussac propose une méthode par voie humide donnant une précision de 2 pour mille. La refonte des pièces de monnaie dégagerait une plus-value de plusieurs millions de francs. Il redéfinit l'échelle alcoométrique ; le degré Gay-Lussac est aujourd'hui la seule unité légale dans ce domaine. Dans la fabrication de l'acide sulfurique, il découvre le moyen de récupérer les gaz nitrés dans une tour qui porte son nom, où ils sont condensés sur du coke imbibé d'acide sulfurique.

Carrière et politique

En 1804, Gay-Lussac commence sa carrière comme répétiteur à l'École polytechnique à 1 500 francs par an. En 1812, il cumule un poste à Polytechnique et un autre à la Faculté des sciences ; il donne des cours à l'École normale supérieure et est membre de l'Institut, ses revenus ont alors décuplé. En 1822, il ajoute un poste de co-éditeur aux *Annales de chimie et de physique* et participe au Service des poudres et salpêtres ; ses revenus dépassent 20 000 francs. En 1832, il obtient une chaire au Muséum mais il démissionne de la Faculté des sciences, devient membre du Bureau de la Monnaie : ses revenus doublent à nouveau. En 1842, démissionnaire de l'École polytechnique mais devenu administrateur à Saint-Gobain, ses revenus atteignent un maximum : 50 000 francs. Comme beaucoup d'universitaires de cette époque, il cumula les charges afin de pouvoir entretenir une position sociale à la hauteur des postes occupés. Sous la Monarchie de Juillet, devenu un grand bourgeois, dont la parole est écoutée et dont les conseils sont le plus souvent suivis en matière d'applications de la science à l'industrie, il cède à la tentation de la politique et devient député de la Haute-Vienne en 1831, 1834 et 1837, puis membre de la Chambre des Pairs en 1839. Il y intervient sur des sujets pour lesquels il est expert et défend le plus souvent les intérêts des industriels.

La succession

Sa renommée est internationale et les étrangers passant par Paris espèrent

Théophile-Jules Pelouze (1807-1867).

assister à ses cours ou le rencontrer. Il a formé plusieurs élèves. Deux ont directement pris la succession de Gay-Lussac dans les postes qu'il occupa : Théophile-Jules Pelouze (1807-1867) et Edme Fremy (1814-1894).

Pelouze, fils d'un employé de Saint-Gobain, se forme au laboratoire de Gay-Lussac. Grâce à ce dernier, il obtient un poste d'assistant du cours de chimie créé par la municipalité de Lille, mais il revient à Paris dès que l'occasion se présente, comme répétiteur à l'École polytechnique. Comme le rapporte M. Crosland, « *Pelouze mettait son point d'honneur à fournir à son patron des échantillons de bonne qualité* ». Pelouze travaille et publie avec Jules, le fils de Gay-Lussac. Pelouze entre également à la Monnaie et, après le décès de Gay-Lussac, à Saint-Gobain. Par l'intermédiaire de Pelouze, des chimistes sont donc formés à l'école de Gay-Lussac, notamment en volumétrie.

Fremy a appris la chimie avec le maître à l'École polytechnique et y devient l'assistant de Pelouze auquel il succède en 1846. Il remplace Gay-Lussac au Muséum à partir des années 1840 et lui succède en 1850. Il devient aussi conseiller à Saint-Gobain. Pelouze et Fremy publièrent ensemble un *Traité de chimie générale*

Edme (dit Edmond) Fremy (1814-1894).

au milieu du siècle. Dense et bien documenté, il servit longtemps de référence et fut plusieurs fois réédité jusqu'en 1865. Les travaux de Gay-Lussac y ont une bonne part. A la fin du XIXe siècle, M. Berthelot ne disait-il pas que « *Nous enseignons tous [...] la chimie de Lavoisier et de Gay-Lussac* ».

On terminera ici ce bref et parcellaire exposé de la vie de ce grand chimiste de la première moitié du XIXe siècle. Le lecteur curieux de poursuivre pourra se référer aux ouvrages donnés en référence et, en particulier, à l'ouvrage de M. Crosland.

Bibliographie

- Crosland M., *Gay-Lussac, savant et bourgeois*, Belin, **1991**.
- Crosland M., Gay-Lussac, Joseph Louis, *Dictionary of Scientific Biography*, Ch. C. Gillispie (ed.), **1970**, vol *V*, p. 317-327.
- Sadoun-Goupil M., Hommage à Gay-Lussac, *L'Actualité Chimique*, septembre **1978**, p. 7-14.
- Sadoun-Goupil M. (dir.), *Actes du colloque Gay-Lussac*, 11-13 décembre 1978, École polytechnique, **1980**.
- Christophe R., L'analyse volumétrique de 1790 à 1860. Caractéristiques et importance industrielle. Évolution des instruments, *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, PUF, janv.-mars **1971**, t. XXIV, *1*, p. 25-44.
- Blanc E., Delhoume L., *La vie émouvante et noble de Gay-Lussac*, Gauthier-Villars, **1950**.

Recherche

Grand prix 2002 de la Fondation de la Maison de la Chimie

Le Grand Prix de la Fondation de la Maison de la Chimie est destiné à récompenser une œuvre originale concernant la chimie, au bénéfice de l'homme, de la vie, de la société ou de la nature. Il sera décerné pour la huitième fois en l'an 2002 à une ou plusieurs personnes physiques, quelle qu'en soit la nationalité. Son montant a été fixé à 30 000 euros. Créé en 1986, ce prix a été attribué à Peter B. Dervan et Claude Hélène (1996), Herbert W. Roesky (1998), Guy Ourisson (2000).

Les candidatures devront être obligatoirement présentées par une société savante ou par un organisme scientifique national ou international sans lien direct avec le candidat. Elles seront adressées au secrétariat du Grand Prix et enregistrées sur présentation du formulaire prévu à cet effet, accompagné d'un rapport en français ou en anglais et des publications les plus représentatives de l'œuvre présentée. Les dossiers de candidature devront parvenir au secrétariat pour le 1er mai 2001 au plus tard.

Le jury international du Grand Prix est constitué d'un président, de 8 membres notoirement compétents dans les différents domaines de la chimie, et des deux derniers lauréats. Trois au moins parmi ces personnalités ne sont pas de nationalité française. Le jury est assisté d'un secrétaire scientifique.

La remise du Grand Prix aura lieu à la Maison de la Chimie à Paris, lors d'une séance solennelle, le 22 janvier 2002. A cette occasion, le lauréat fera un exposé sur ses travaux.

• **Renseignements auprès du secrétariat de la Fondation. Tél. : 01.40.62.27.00.**

Les moyens consacrés à la R & D en France en 1998 et 1999

Le bureau des études statistiques sur la recherche a réalisé une enquête sur les moyens consacrés à la recherche et développement en France en 1998 et 1999, auprès des entreprises et des administrations. Outre une synthèse des résultats généraux, il a également réalisé des analyses sur des thèmes d'actualité dans le monde de la recherche : la place des femmes et la recherche dans l'industrie pharmaceutique.

R & D en France en 1998 et 1999

De 1978 à 1990, le taux de croissance de la dépense intérieure de recherche et développement exécutée en France présentait une croissance plus rapide que celle du PIB. A partir de 1991, la situation s'est inversée et l'effort de R & D a diminué. La part des administrations dans la dépense nationale de R & D n'a cessé de reculer. Ceci résulte de la diminution du budget de recherche de la Défense et de la stagnation du budget civil. Le financement des entreprises a pris le relais. L'année 1998 s'est traduit par une légère reprise des travaux de R & D en entreprise (+ 0,8 % en volume), qui suivait la baisse significative de 1997 (- 2,2 %). Cette conjoncture a également favorisé la création d'emplois : les effectifs (307 313 en équivalent temps plein) ont progressé de 1,3 % en 1998. Dans ce contexte, la France a augmenté ses dépenses intérieures de recherche et développement (DIRD) de 1,2 % en volume. Malgré tout, la DIRD rapportée au PIB - mesure traditionnelle de l'effort de R & D d'un pays - a reculé. Les premiers résultats 1999 permettent d'envisager une inversion de tendance dans le secteur des entreprises, dont les dépenses de R & D progresseraient plus rapidement que le PIB.

Par ailleurs, en 1998, les dépenses des organismes de recherche et des universités ont progressé. Les établissements publics à caractère industriel et commercial (tel le CEA) ont enregistré le plus fort taux de croissance (10,2 % en volume). Par contre, les établissements publics à caractère scientifique et technologique ont affiché une progression très modérée de 0,8 % en volume, qui résulte d'une stagnation voire d'une diminution dans nombre de ces établissements, dont le CNRS. C'est dans les universités que l'accroissement des dépenses de recherche a été le plus sensible (+ 4,7 % en volume), en raison de l'augmentation de 2,4 % des effectifs totaux et de 1,5 % des enseignants-chercheurs.

La place des femmes dans la recherche

En 1997, 23 % des chercheurs étaient des femmes contre 21,6 % cinq ans auparavant. La croissance des effectifs de chercheurs bénéficie marginalement aux femmes dans la recherche publique et en entreprise. S'il y a autant de chercheurs hommes dans la R & D en entreprise que dans la R & D publique civile, en revanche, les femmes ayant des postes de chercheurs sont deux fois plus nombreuses dans la recherche publique. L'importance de l'emploi féminin dans la recherche varie fortement selon les disciplines. La similitude de la place des femmes parmi les chercheurs du public - où les sciences médicales et de la vie sont dominantes - et dans l'industrie pharmaceutique en est un exemple. La place de l'emploi féminin diffère aussi beaucoup selon les postes occupés, avec une progression inverse de l'ordre hiérarchique. La progression du taux de femmes dans les études secondaires et universitaires ou dans les écoles d'ingénieurs est plus rapide que sur le marché du travail.

Par ailleurs la croissance de l'emploi des chercheurs dans la recherche publique est plus importante que celle des personnels de soutiens.

La recherche-développement dans l'industrie pharmaceutique en France

L'industrie pharmaceutique figure parmi les secteurs qui ont le plus investi en R & D en France ces dernières années, malgré une baisse de la valeur ajoutée. La croissance de la R & D est particulièrement soutenue depuis vingt ans et l'effort de recherche progresse. Plusieurs causes peuvent être avancées, des contraintes sanitaires et réglementaires de plus en plus exigeantes mais, également, la structure particulière de ce marché, qui concentre le chiffre d'affaires des firmes sur quelques produits dont la durée de protection est d'environ dix ans, ce qui oblige les firmes à consacrer des budgets de plus en plus importants à la recherche si elles veulent avoir une chance de trouver le futur produit phare qui assurera le maintien ou la croissance de leur chiffre d'affaires.

Cette évolution, conjuguée au repli de certains secteurs orientés vers la R & D militaire, place la pharmacie au premier rang des secteurs industriels en termes de dépense intérieure de R & D en 1997. Les flux avec l'étranger pour le financement de la R & D ont augmenté, à travers la hausse des dépenses des entreprises françaises vers des filiales à l'étranger, et celle des ressources en provenance d'entreprises à l'étranger et n'appartenant pas au même groupe. Au niveau international, les États-Unis se détachent devant l'Europe et le Japon, et le

Royaume-Uni au sein de l'Union européenne par leur niveau de dépenses en R & D dans la branche de la pharmacie.

Alors que la pharmacie occupait pour la première fois le premier rang des branches de recherche en 1997, le classement se modifie en 1998 avec un net avantage pour la branche des équipements de communication.

La recherche est assez concentrée au sein d'un secteur industriel plutôt dispersé. Le secteur de la pharmacie est un des secteurs industriels où la concentration du chiffre d'affaires reste parmi les plus faibles, même après les nombreux mouvements de fusion-acquisition de ces dernières années qui ne sont vraisemblablement pas encore finis et ce tant en France que dans le monde. En France, de récents rapprochements ont concerné des groupes français : Sanofi (Elf) et Synthélabo (L'Oréal) fin 1998, Rhône-Poulenc Rorer et Hoechst Marion Roussel fin 1999 qui a donné naissance à Aventis. Les quatre premiers groupes réalisent 32 % du chiffre d'affaires de la branche pharmacie, alors que dans l'automobile, par exemple, cette part est de 80 %. En 1997, huit groupes, qui sont devenus cinq en 2000, effectuent 53 % de la dépense intérieure de R & D totale dans cette branche en France.

Source : Note d'Information 00.29 à 00.31, ministère de l'Éducation nationale, direction de la programmation et du développement, septembre 2000.

- **Ministère de l'Éducation nationale, bureau des études statistiques sur la recherche, Mme Dominique Francoz, 3-5 boulevard Pasteur, 75015 Paris.**

Le point sur les recherches en électronique moléculaire

Dans un article publié le 30 novembre 2000 dans la revue *Nature*, Christian Joachim, directeur de recherche au CNRS, Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES-CNRS, Toulouse), James K. Gimzewski (Laboratoires de recherche d'IBM, à Zurich) et Arieh Aviram (T.J. Watson Research Center d'IBM, près de New York) font le point sur les recherches en électronique moléculaire.

Au-delà de l'utilisation maintenant classique des matériaux moléculaires pour réaliser des transistors tout plastique ou des diodes électroluminescentes, les trois chercheurs présentent les dernières avancées en matière de composants électroniques moléculaires n'utilisant qu'une seule molécule par composant électronique. Ils montrent comment cette approche dite hybride - où le circuit électronique est réalisé en interconnectant des composants moléculaires (chacun réalisé avec une seule molécule) par de minuscules fils métalliques - est en cours de développement dans les laboratoires de recherche dans le but de miniaturiser à l'extrême les microprocesseurs et les mémoires. Par rapport aux progrès prévisibles dans les 15 ans à venir des puces au silicium (progrès donnés par la loi de Moore qui indique l'évolution au cours du temps du nombre de transistors sur une puce électronique), ils montrent pourquoi cette approche hybride ne semble pas offrir d'alternative technologique viable à la miniaturisation des circuits électroniques.

Loin d'être négatif, ce constat de trois des principaux acteurs de la recherche en électronique moléculaire permet de proposer dans l'article de N*ature* une nouvelle étape dans la maîtrise des machines à l'échelle du nanomètre : l'intégration de toutes les fonctions d'une machine à calculer sur une seule entité moléculaire pour atteindre les limites physiques de la miniaturisation des machines à calculer, les limites chimiques de leur fabrication et les limites technologiques de leurs interconnections à l'utilisateur.

Les trois chercheurs rapportent les résultats d'expériences et de calculs réalisés en 1999 qui indiquent déjà que des petits circuits électroniques sont réalisables dans une seule molécule. Il s'agit, par exemple, de la première mesure de la résistance électrique d' un fil moléculaire (de 0,3 nanomètre de diamètre) en fonction de sa longueur et de la démonstration des lois d'association de fils moléculaires, en série et en parallèle, pour former un circuit électronique dans une seule molécule. Ils insistent sur le fait que l'utilisation d'une seule molécule pour réaliser une machine (qu'elle serve à calculer ou à générer un mouvement comme un moteur monomoléculaire) demande un contrôle précis des comportements intramoléculaires quantiques de cette molécule et la maîtrise de son interaction avec l'environnement. Cette ingénierie du futur annonce donc le mariage des nanosciences et des nanotechnologies (où l'on parvient maintenant à « maintenir en ligne » une seule et même molécule) avec la technique du calcul quantique (où l'on apprend à contrôler la dynamique quantique intrinsèque d'un système pour réaliser un calcul arithmétique ou logique).

- **Christian Joachim, CEMES-CNRS. Tél. : 05.62.25.78.35. James K. Gimzewski, IBM. Tél. : +41 (1) 724 8407. Arieh Aviram, IBM. Tél. : +1 (914) 945 2426.**

Première Journée des bourses de recherche Nestlé

Depuis 5 ans, Nestlé France attribue 4 bourses par an à de jeunes chercheurs. Durant la première journée des bourses de recherche Nestlé, qui a eu lieu à l'école de médecine, Paris VIe, plusieurs de ces chercheurs ont eu l'occasion de faire le point sur l'avancement de leurs recherches et leur devenir.

L'engagement de Nestlé dans le monde de la recherche n'est pas récent mais constitue une des sources de l'entreprise. Le centre de recherche Nestlé, situé à Lausanne, emploie quelques 600 chercheurs et l'entreprise dispose d'un réseau de 17 centres R & D répartis sur les cinq continents. Par ailleurs, elle soutient la recherche universitaire et a créé, en 1996, des bourses de recherche dans le domaine de la nutrition. Le professeur Louisot de la faculté de médecine de Lyon est le président du jury de ces bourses. Il examine les candidatures et situe l'intérêt de Nestlé pour différents courants de pensée. Les sujets sont très divers, situés aussi bien en amont qu'en aval des recherches actuelles. Les sujets présentés lors de cette journée témoigne de cette diversité : « influence des gènes de la leptine et de son récepteur dans la prédisposition à l'obésité », « rôle de la lipase adipocytaire dans la mobilisation sélective des acides gras », « mécanisme d'activation des gènes dans le foie et le pancréas », « les bactéries lactiques : vecteurs vivants de vaccination », mais aussi « que mangeaient nos ancêtres au néolitique », où des études chimiques de résidus alimentaires archéologiques apportent des précisions sur les modes de préparation et de conservation des aliments de nos ancêtres.

ExxonMobil Chemical science and engineering Award

En 2001, le programme ESEP (European Science & Engineering Programme) d'ExxonMobil Chemical Inc. remettra son prix scientifique une nouvelle fois en collaboration avec le Fonds Flamand de La Recherche Scientifique (FWOV, Belgique).

Le prix ESEP est de 40 000 euros et récompensera une recherche fondamentale ou appliquée portant sur le sujet « *In situ* tailoring of olefin-based polymers ». Des recherches visant à modifier in situ la structure et les propriétés de matériaux en s'appuyant soit sur la catalyse, la fonctionalisation, la mise en œuvre... entrent clairement dans le cadre de ce prix scientifique.

Sont admis à postuler les chercheurs européens âgés au maximum de 45 ans.

• **Des informations complémentaires sur le prix ESEP sont disponibles sur le site : www.exxonmobilchemical.com/chemical/education/esep.html**

Visualisation des fuites de gaz

Grâce à une caméra infrarouge modifiée, les fuites de gaz vont pouvoir être détectées rapidement. La méthode, mise au point par un chercheur de l'université technologique de Lund a jusqu'à présent été testée avec le méthane, l'éthylène, le gaz carbonique, l'ammoniac et le protoxyde d'azote. Elle peut être utilisée aussi bien dans les installations industrielles que dans les réseaux de gaz naturel ou les cuisinières à gaz et même pour effectuer des recherches dans des zones plus larges à partir d'hélicoptères. Des essais ont été faits par exemple chez Borealis (à Stenungsund) où une fuite de C_2H_4 fut repérée et rapidement maîtrisée en contrôlant à partir du sol la combustion des flammes situées à une quarantaine de mètres de hauteur. La méthode repose sur une caméra montrant deux images infrarouges dont l'une est filtrée à travers le gaz ou le mélange gazeux que l'on veut détecter. Quand les deux images sont superposées, l'arrière-plan disparaît et seule la fuite de gaz est visible. A l'aide d'un support informatique, l'image est matérialisée puis interprétée. L'équipement va maintenant être miniaturisé et, avant d'étudier une commercialisation possible, la caméra sera calibrée pour plusieurs gaz. A cet effet, la Direction nationale suédoise pour le développement industriel et technologique (NUTEK) a accordé une aide de plus de 215 000 euros.

Source : revue de presse éditée par l'Association franco-suédoise pour la Recherche (AFSR) et le Service culturel et scientifique de l'ambassade de France en Suède.

• **Pour plus d'informations : http://www-atom.fysik.lth.se/JonasSandsten/GasVisualisation.htm**
Association franco-suédoise pour la Recherche (AFSR). Fax : +46 (8) 611 70 14. E-mail : info@afsr.se
Service culturel & scientifique, Ambassade de France en Suède. Fax : +46 (8) 459 53 89. E-mail : frascien@algonet.se

Industrie

PCAS : 9e année de croissance ininterrompue

PCAS est une PME spécialisée dans la chimie fine et de spécialité et dans les services analytiques [1]. Elle développe et fabrique, en petite ou moyenne quantité, des molécules à forte valeur ajoutée ou à fort contenu technologique. Ces molécules sont réalisées en plusieurs étapes à partir de matières premières délicates à manipuler et sont destinées à des utilisateurs aussi divers que la pharmacie (principes actifs, intermédiaires de synthèse avancés), la parfumerie (molécules odorantes), la cosmétologie, la photochimie (molécules et résines photosensibles, molécules et composition organométalliques), la fabrication de produits de performance pour les industries du verre, de l'électronique et des lubrifiants. La répartition des ventes par activités est de 39 % pour la synthèse, 23 % pour la photochimie, 20 % pour la parfumerie, 13 % pour la chimie industrielle et 6 % pour les services analytiques. Ces ventes sont réalisées à 77 % en Europe de l'Ouest (dont 33 % en France) et 17 % en Amérique du Nord. PCAS dispose de 6 usines (dont une au Canada), d'un laboratoire de recherche et d'un laboratoire d'analyses et de diagnostics. Pour la R & D, le taux global a augmenté ces dernières années et représente environ 8,5 % du CA. Depuis son entrée sur le second marché de la Bourse de Paris, en 1995 (titre introduit à moins de deux euro), sa cotation boursière a été multipliée par 11, le titre évoluant maintenant aux alentours de 22-23 euros !

En octobre dernier, le PDG de PCAS, J.-P. Stephan, a annoncé les résultats pour le 1er semestre 2000 (résultat d'exploitation + 11,6 %, résultat net + 6 %, par rapport au 1er semestre 1999) et le maintien de la prévision d'un taux de croissance « à deux chiffres » pour l'an 2000. Durant le premier semestre 2000, il y a eu augmentation des ventes dans tous les domaines par rapport au premier semestre 1999. La forte croissance des ces ventes a amené PCAS à recourir momentanément à la sous-traitance afin de respecter les engagements vis-à-vis des clients. Les opérations de croissance externe réalisées en 1999 (Vernolab, services analytiques, et Pharmacie Centrale de France, chimie fine minérale et façonnage pharmaceutique) et l'acquisition en juin 2000 d'un fond de commerce de principes actifs pharmaceutiques antitussifs auprès de Sanofi Synthélabo permettent de renforcer une croissance interne déjà forte. Au second semestre, la demande continue a être soutenue, même si la comparaison entre le 2e semestre 1999 et le 2e semestre 2000 devrait être moins flatteuse.

Le marché de la chimie fine est en forte croissance car les marchés avals sont porteurs (pharmacie, parfumerie, cosmétologie, électronique), les nouveaux produits de ces marchés utilisent de plus en plus de chimie fine, les molécules utilisées deviennent de plus en plus complexes et les utilisateurs ont une forte tendance à externaliser. Par ailleurs, le marché change : les clients se concentrent ; de même, les fabricants de chimie fine grandissent et se concentrent, le marché est devenu global dans l'ensemble des pays développés. Pour s'adapter à cette évolution, PCAS change. En 4 ans, le groupe a doublé de taille et le résultat a presque quadruplé. Dans les classements mondiaux, il se situe à la 13/14e place. L'organisation et les équipes ont été renforcées pour poursuivre cette évolution. PCAS est convaincu que la croissance sera plus rapide encore dans les prochaines années et que le groupe va devoir accueillir d'autres sociétés. Pour être un acteur reconnu, PCAS a pour objectif de

doubler de taille dans les trois ans à venir afin de rejoindre les 10 premiers acteurs mondiaux de la chimie fine.

[1] Gérard J.-C., *L'Act. Chim.*, **1999**, 7, p. 42.

- **PCAS (Produits Chimiques Auxiliaires et de Synthèse), BP 181, 91161 Longjumeau Cedex. Tél. : 01.69.09.77.85. Fax : 01.64.48.23.19. http://www.pcaschem.com**

Bayer, la protection des plantes : innover et investir pour l'avenir

L'industrie agrochimique est en constante évolution. Dans un environnement concurrentiel, Bayer AG maintient avec succès sa position dans la protection des plantes. Cette division fait partie intégrante des activités de base de Bayer et apporte une contribution importante à la croissance du groupe.

De plus, cette division joue un rôle de premier plan, avec plus de 7 000 collaborateurs, sur le marché mondial, au niveau de la recherche scientifique, du développement, de la production et de la commercialisation des produits innovants, qui sont coordonnés au centre d'agriculture de Monheim en Allemagne. Ce site regroupe quelques 1 600 collaborateurs qui conduisent la recherche et développent des méthodes de protection des plantes et des animaux.

En 1999, la croissance du groupe « protection des plantes » a été au-dessus de la moyenne atteinte par ce secteur (+ 6,5 % de ventes par rapport à 1998) malgré une année difficile pour cette industrie. Par ailleurs, J. Wulff, directeur de la division « protection des plantes », a annoncé de très bonnes perspectives pour l'année 2000 lors de la conférence de presse internationale qui a eu lieu en novembre dernier à Monheim. Bayer a pour objectif de poursuivre sa stratégie de croissance dans le secteur de la recherche phytosanitaire en développant de nouveaux agents innovants de protection des plantes, convaincants en termes économique et technique, et respectant strictement les exigences environnementales et toxicologiques.

Durant ces dernières années, l'agrochimie a accompli une transition vers l'industrie de haute technologie. A l'heure actuelle, il n'existe pas de différence entre la protection des plantes et la pharmacie en terme de méthodes scientifiques employées. Les activités du groupe sont très orientées vers la recherche : les dépenses en matière de R & D représentent environ 12,5 % des ventes annuelles (soit près de 270 millions d'euros par an), constituant ainsi un des plus forts pourcentages du secteur. En continuant à investir dans la recherche, notamment dans les biotechnologies, le groupe a pour ambition de découvrir de nouvelles substances actives. Cela est complété par de nouvelles acquisitions (telles que la ligne de fongicides Flint du groupe Novartis).

En ce qui concerne les activités de la recherche, D. Wollweber, directeur de la recherche phytosanitaire, a souligné le fait que Bayer est un des pionniers dans l'utilisation des biotechnologies innovantes dans le domaine de la recherche sur la protection des plantes. Le groupe occupe la position de leader dans les technologies de R & D en adoptant de nouvelles approches pour la découverte de composés actifs. L'approche conventionnelle, basée sur des substances chimiques créées par les chercheurs du groupe ou d'autres instituts, continuera à tenir un rôle important. Les composés ainsi synthétisés sont testés dans les « greenhouses » du centre. Les molécules ayant des activités biologiques évidentes rentrent alors dans un cycle d'optimisation dans lequel des composés analogues sont créés et subissent des tests biologiques intensifs jusqu'à ce qu'un produit prometteur soit identifié. Toutes les propriétés pertinentes de ce composé sont ensuite étudiées et des recherches en matière de toxicité, d'effets sur l'environnement et des études de marché sont entreprises avant de développer un éventuel produit. Les ingénieurs de formulation cherchent alors la formule la plus efficace et la plus sûre pour la production agricole. Environ une seule substance sur 50 000 est sélectionnée et des études longues de 8 à 10 ans sont nécessaires avant qu'un nouveau produit soit prêt à entrer sur le marché.

Une part objective du cycle d'optimisation réside en l'identification des cibles, c'est-à-dire des mécanismes d'action des composés testés. Par le passé, cette étape constituait une tâche fastidieuse, pas toujours atteinte, et aujourd'hui encore, il existe des produits sur le marché dont les mécanismes d'action demeurent inconnus. Si les cibles sont identifiées, l'étape de développement d'un produit s'en trouve généralement simplifiée.

De même que les autres industries de protection des plantes, Bayer a employé la recherche conventionnelle avec succès pour découvrir de nouveaux produits (tels que l'Imidacloprid, insecticide le plus vendu dans le monde et qui représente un des principaux exemples en matière d'innovation dans la protection des plantes). Cependant, la connaissance de nouveaux mécanismes d'action est la meilleure base dans la recherche de nouveaux produits innovants. Une analyse des produits que l'on trouve actuellement sur le marché montre que 75 % des fongicides et des herbicides sont basés sur seulement six mécanismes d'action. Ce nombre est encore moins élevé pour les insecticides. L'innovation basée sur de nouveaux mécanismes est rare. Il paraît clair pour Bayer que l'approche générale prise par la recherche jusqu'à présent (largement basée sur la chimie) n'est plus appropriée. C'est pourquoi une nouvelle stratégie de recherche a été envisagée pour mener plus rapidement et plus directement aux nouveaux mécanismes cherchés. Dans l'approche conventionnelle, l'élucidation des mécanismes d'action était une aide pour l'optimisation des molécules actives. Dans le futur, l'objectif principal sera d'identifier de nouveaux mécanismes indépendamment de l'existence de substances chimiques. Toutes ces activités ne sont pas possibles sans un système logistique puissant et c'est pourquoi Bayer a investi 20 millions d'euros dans la construction d'une plate-forme de technologies de pointes afin de compléter la méthodologie déjà existante. Des systèmes de tests miniaturisés récemment développés, et utilisant des techniques de pointe, permettent de tester jusqu'à 200 000 substances par jour et donc d'étudier la large gamme des composés générés par la chimie combinatoire à partir des nouveaux sites d'action identifiés. Le composé ayant des effets significatifs est alors introduit dans le cycle d'optimisation existant et l'on détermine son action contre les mauvaises herbes, les insectes nuisibles ou les maladies des plantes. Par conséquent, les deux approches de la recherche sont complémentaires.

L'objectif de Bayer est d'identifier les gènes vitaux dans le processus du développement des champignons, mauvaises herbes ou insectes nuisibles par des méthodes basées sur la biologie moléculaire, la biochimie et la bio-informatique, afin de trouver des substances bloquant ces processus et d'obtenir ainsi des agents potentiels de protection des plantes. Pour développer sa nouvelle stratégie de recherche, Bayer a également investi 200 millions d'euros dans la collaboration avec de jeunes compagnies hautement qualifiées dans des domaines tels que la biotechnologie et dont la tâche est, entre autres, d'utiliser l'analyse du génome pour traquer de nouveaux sites d'action et de développer des tests

vérifiant l'efficacité des substances chimiques. D'autre part, les recherches menées par le groupe de protection des plantes Bayer se font en étroite collaboration avec la recherche développée par le groupe pharmaceutique.

Les chercheurs du centre d'agriculture de Monheim utilisent donc de nouvelles méthodes basées sur la découverte de cibles et sur des procédures de tests afin de trouver les substances chimiques efficaces qui pourront être développées par la suite en vue d'une introduction sur le marché. Cette recherche est facilitée par une grande librairie qui aura augmenté en 2001 pour contenir plus de 800 000 substances. Le développement de cette recherche devrait entraîner l'embauche d'un certain nombre de chercheurs, notamment de chimistes, dans les années qui viennent.

Sulzer Infra rachète la société d'ingénierie Seco à Bâle

Sulzer Infra (Suisse) rachète avec effet au 1er janvier 2001 la société Seco AG de Bâle, spécialisée dans le génie des procédés techniques. Sulzer Infra élargit ainsi ses compétences dans les domaines de la technique de mesure, commande et régulation, de l'électrotechnique et de l'ingénierie-conseil pour l'industrie pharmaceutique. Seco emploie plus de 60 collaborateurs et prévoit pour 2000 un chiffre d'affaires d'environ 11 millions de francs suisses.

Considérant son savoir-faire déjà existant en processus pharmaceutiques et son expérience de longue date dans la technique des salles propres, ainsi que les capacités acquises au premier trimestre 2000 dans l'électrotechnique et l'automation (JCS Ingenieurbüro AG), puis dans la fabrication de produits pharmaceutiques stériles (Steritec GmbH), le groupe élargit ses assises dans l'ingénierie des installations techniques pour l'industrie pharmaceutique.

Seco AG est une entreprise d'ingénierie qui s'est spécialisée dans l'étude et l'exécution d'installations techniques complexes pour les processus de production de l'industrie pharmaceutique, de la chimie fine, de l'agro-alimentaire et de la biotechnologie.

Nouvelles de TotalFinaElf

Atofina acquiert sous licence le portefeuille phase gazeuse et métallocène d'Univation Technologies

Univation Technologies a conclu un accord de cession de licence avec AtoFina concernant le procédé PE phase gazeuse Unipol et la technologie métallocène Exxpol (Unipol est une marque d'Union Carbide Chemicals et de Plastics Technology Corporation et Exxpol une marque d'Exxon Mobil Corporation. Toutes deux sont exploitées sous licence par Univation Technologies). Cet accord s'inscrit dans le cadre d'un ensemble de concessions de licence réciproques de brevets.

Selon les termes de l'accord, Atofina pourra exploiter la licence métallocène dans ses unités actuelles et futures de PE phase gazeuse Unipol qui pourront produire des polyéthylènes (PE) basse densité linéaires et haute densité à partir des catalyseurs métallocène Exxpol. En outre, Univation acquiert sous licence certains brevets d'Atofina pour la production du PE phase gazeuse et métallocène en suspension, tandis qu'Atofina acquiert sous licence un certain nombre de brevets détenus par Univation pour la production de PE métallocène en suspension.

TotalFinaElf cède ses activités oléochimiques

La branche chimie de TotalFinaElf et un groupe d'investisseurs financiers belges dirigé par Ackermans van Haaren viennent de signer un accord visant à la cession des activités d'Oléochimie intégrées au sein de la structure de Fina Oleochemicals NV.

Cet accord est soumis à l'approbation de la Commission européenne.

Les activités d'Oléochimie comportent deux sites de production en Belgique - Oelegem et Ertvelde-, des fonctions R & D, les services marketing et ventes et le siège administratif.

Elle produit et commercialise plus de 270 000 tonnes de produits oléochimiques sous la marque Radia, notamment les acides gras, les alcools gras, la glycérine, les esters gras et les stéarates, dont la majorité entre dans la fabrication de savons, de détergents et d'adoucissants. Ces activités se situent au troisième rang du marché européen.

Augmentation des capacités de formol et de résines sur le site de Villers-Saint-Paul

AtoFina a décidé d'investir pour le développement de la production de formol et de résines urée formol sur son site de Villers-Saint-Paul (Oise). Cet investissement concerne une nouvelle unité de formol de 60 kt/an et une augmentation de la capacité de résines de Villers-Saint-Paul, dont le potentiel de production sera supérieur à 300 kt/an.

Le site constituera ainsi l'un des trois plus gros sites producteurs de résines en Europe.

Cette décision permettra de renforcer la compétitivité d'AtoFina Villers-Saint-Paul qui bénéficie de nombreux atouts :

- une gamme très complète de résines comportant un fort volume de spécialités,
- un excellent accès aux matières premières,
- une intégration sur la mélamine, matière première essentielle dans la fabrication des résines de spécialités.

La production est destinée aux marchés du nord de la France et du Benelux.

Le site de Villers-Saint-Paul fait partie du dispositif de production européen d'AtoFina dans ce secteur de marché avec les site de Leuna en Allemagne et Toulouse en France. La société entend ainsi suivre la croissance du marché des résines et conforter sa place de coleader européen sur ce marché.

Ces résines sont utilisées en tant que liant dans la fabrication de panneaux de bois pour l'ameublement, le revêtement de sols et la construction. Le formol est utilisé essentiellement comme intermédiaire pour la fabrication des résines.

Cray Valley renforce sa production d'oligomères

Cray Valley, la division Résines d'AtoFina, branche chimie du groupe TotalFinaElf, réalise un nouvel investissement sur son site de production de Villers Saint-Paul (Oise). Elle vient en effet d'acquérir un réacteur qui permet d'améliorer la production d'oligomères de spécialités, répondant ainsi à une forte demande sur un marché en évolution de 8 % par an.

De conception novatrice, ce réacteur est géré par système informatique ; il favorise la création de nouvelles molécules « uréthanes acrylates » ainsi que d'autres familles de produits comme celle des « époxy acrylates », offre une grande flexibilité de production et assure une meilleure « reproductibilité » des produits.
Les secteurs d'applications des oligomères de spécialités recouvrent les revêtements industriels, les encres, l'ameublement et les parquets. Les produits de Cray Valley présentent diverses propriétés qui répondent aux besoins de nombreux marchés : la gamme va du dur au flexible, avec différents degrés de viscosité, tout en offrant une résistance à l'impact, réactivité à l'abrasion, à la rayure, ainsi qu'aux agressions chimiques.

Catalyse : création d'une place de marché électronique

W.R. Grace & Co (NYSE : GRA), VerticalNet, Inc. (NASDAQ : VERT) et Aspen Technology, Inc. (NASDAQ : AZPN) annoncent conjointement la formation d'une société commune de commerce électronique en ligne pour les entreprises du secteur des technologies de catalyse - un marché estimé à 10 milliards de dollars. e-Catalysts.com permettra aux entreprises de ce secteur d'accroître la rapidité et la précision de leurs décisions d'achats ou de vente de produits et de services liés aux technologies de catalyse. La nouvelle société facilitera l'échange d'informations, la collaboration en ligne et la rationalisation des processus métiers entre partenaires commerciaux, ainsi que l'exécution de transactions sécurisées à travers Internet. Elle constituera un espace d'échange indépendant et ouvert à tous les partenaires commerciaux de l'industrie chimique, du raffinage, de la pétrochimie, de la pharmacie ou des biotechnologies.

Plus de 146 familles de brevets,
plus de 800 publications et communications scientifiques

GALDERMA

R & D
SOPHIA ANTIPOLIS

au service de votre peau.

www.galderma.com

Divers

Grogne des doctorants

Les allocations de thèses accordées par le ministère de la Recherche étant bloquées depuis 1991 à 7 400 francs brut, soit 5 % de plus que la valeur du Smic actuel, les doctorants, sans lesquels les laboratoires auraient bien du mal à fonctionner, ont entamé une action pour réclamer le rétablissement du différentiel de 1991 avec le Smic, soit 9 400 francs brut et une indexation de l'allocation sur l'indice de la fonction publique.

• Leur pétition est sur http://www.lapetition.com/sign1.cfm?numero=381

Effet de serre : la voiture particulière et le chauffage en première ligne

A la veille de la clôture de la conférence mondiale sur le réchauffement climatique de La Haye, l'Ifen (Institut Français de l'Environnement) publie, dans le numéro 61 des *Données de l'environnement*, un constat mitigé sur les efforts de la France pour atteindre l'objectif de stabilisation des émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2008-2012.

Les relatifs bons résultats des secteurs structurellement responsables de ces émissions (l'industrie, l'agriculture et l'énergie) sont contrecarrés par un accroissement de celles générées par les transports et le chauffage.

L'Ifen a réparti les émissions de gaz à effet de serre (175 millions de tonnes équivalent carbone en 1998) en cinq grands secteurs représentatifs de l'économie française : les ménages, l'agriculture, l'industrie, l'énergie, le tertiaire.

Entre 1990 et 1998, les ménages ont vu leur contribution à l'effet de serre passer de 25 % à 27 %, soit 10 % d augmentation, prenant la première place devant l'agriculture. Cette contribution se divise en une part « transport » et une part « chauffage et autres » : les émissions des voitures parliculières se sont accrues de 20 % sur la période pour atteindre 20 millions de tonnes équivalents carbone (Mtec) en 1998. Les émissions du chauffage résidentiel ont oscillé autour de 25 Mtec pour terminer avec une légère augmentation (+ 4 %).

L'agriculture (agriculture, forêt et pêche) a connu la tendance inverse : de 26 % en 1990, sa contribution est passée à 25 % pour parvenir à un niveau d'environ 43 Mtec cn 1998. Une très grande partie des émissions de gaz à effet de serre attribuable à l'agriculture est constituée de méthane (22 %), provenant de l'élevage, et de protoxyde d'azote (39 %), résultat de l'utilisation d'engrais azotés. En même temps que ses émissions diminuaient (-3 %), la valeur ajoutée de l'agriculture augmentait de 6 %.

L'industrie, qui représentait 21 % des émissions en 1990 voit sa contribution ramenée à 19 % en 1998, soit 32 Mtec. Rapportée à l'indicateur économique (progression de la valeur ajoutée du secteur industriel de 12 %), cette baisse de sa contribution (- 10 %) témoigne des efforts consentis par l'industrie pour diminuer ses émissions. Cependant, un sous-secteur comme l'agro-alimentaire, bien que minoritaire (10 % des émissions), est sur une pente qu'il convient de surveiller : + 16 % en valeur ajoutée et + 37 % d'émissions.

L'ensemble de ces données ne doit néanmoins pas faire oublier que le transport routier est utilisé par l'ensemble des secteurs et que, fort de ses 38 Mtec émises en 1998, il constitue, en tant que fonction économique, la principale source d'émission de gaz à effet de serre (21,8 %), qui a augmenté sa contribution de 14 % depuis 1990.

Une nouvelle agence de travail temporaire spécialisé (secteur scientifique)

Après Paris, Kelly Scientifique a choisi Lyon pour créer sa deuxième agence française de travail temporaire, spécialisée en recrutement et délégation de scientifiques. Dans le cadre de sa stratégie d'expansion européenne, deux autres agences ont simultanément été ouvertes à Manchester et à Cologne. Prochainement, il est prévu d'ouvrir une agence à Barcelone.

La société est particulièrement présente dans les domaines de la pharmacie, la cosmétique, la chimie, l'agro-alimentaire, les biotechnologies et l'environnement. La spécificité de Kelly Scientifique repose sur le cursus scientifique de ses équipes. De par leur formation et leur expérience professionnelle, ils sont à même d'appréhender les besoins des entreprises à tous les niveaux et dans des disciplines aussi diverses que la recherche et le développement, l'assurance et le contrôle qualité, la recherche clinique, la production et la fabrication, l'hygiène et la sécurité.

Kelly Scientifique met à la disposition de ses clients un personnel qualifié (techniciens, ingénieurs, chercheurs...) et différents services (personnel temporaire de courte ou de longue durée, mission temporaire en attente d'une embauche définitive, alternative à la sous-traitance en cas de projets spéciaux).

• **Kelly Scientifique, 24, rue de la République, 69002 Lyon. Tél. : 04.78.42.49.32. Fax : 04.72.40.27.49. www.kellyscientifique.tm.fr**

Parfum, L'expo : promenade dans le labyrinthe des senteurs, jusqu'au 4 mars 2001

« *Derrière tout philtre parfumé, il y a un enchanteur. Celui qui sublime les fleurs, celui qui mêle magie et chimie, celui qui imagine l'inimaginable* ».

Pour l'approcher, le Comité Français du Parfum, collective professionnelle qui réunit près de 75 marques, a créé voici 10 ans, une exposition itinérante. Dans un labyrinthe de senteurs privilégiant le contact direct et l'expérimentation, le visiteur découvre tour à tour le patrimoine de la parfumerie, la création et la fabrication d'un parfum (avec notamment l'histoire des produits de synthèse et les différentes méthodes d'extraction), et la conception d'un flacon. L'exposition permet d'établir le lien entre considérations scientifiques et esthétique.

Livres

CHIMIE MOLÉCULAIRE DES ÉLÉMENTS DE TRANSITION : Un dialogue entre théorie et expérience

François Mathey, Alain Sevin
Broché, 300 p., 180 FF
Éditions de l'École Polytechnique, 2000
(pour commander : www.polytechnique.fr)

Cette seconde édition de l'ouvrage publié en 1991 reprend l'essentiel des cours enseignés à l'École polytechnique par les deux auteurs. On comprend mieux le sous-titre donné « un dialogue entre théorie et expérience », en fait, une description de résultats expérimentaux sélectionnés et leur explication théorique par le concept des orbitales frontières. Toutefois, l'ensemble des chapitres a été entièrement repris, avec l'ajout de thèmes, de réactions et de références bibliographiques nouveaux et un graphisme totalement revu : cette seconde édition est donc une mise à jour et à niveau complète.

Comme le rappellent les auteurs dans leur introduction « Brève histoire de la chimie organométallique », le développement, somme toute récent, de cette discipline est étroitement associé à la découverte de nouveaux types de liaison, générateurs de processus réactionnels inédits.

Le chapitre sur les « Notions fondamentales » introduit brièvement les différents types de ligands et leur contribution électronique selon les modèles covalent et ionique. Il explicite davantage la nature des liaisons métal-ligand sur la base des orbitales atomiques des métaux de transition et développe le concept introduit par R. Hoffmann de l'analyse des fragments MLn en termes d'orbitales frontières (il est à noter qu'une annexe fournit les notions élémentaires permettant, par l'utilisation des tables de caractères de la théorie des groupes, de caractériser les différents types d'orbitales atomiques et moléculaires). Il présente ensuite les réactions élémentaires de ces édifices moléculaires en étendant les notions de réactions électrophiles et nucléophiles de la chimie organique et en introduisant les réactions plus spécifiques de la chimie organométallique : addition oxydante, élimination réductrice, couplage oxydant et découplage réducteur, insertion et désinsertion. Enfin, il est complété par des explications plus approfondies de l'origine de la réactivité au sein d'un complexe entre un ligand alkyle (et hydrogène) et un ligand alcène : le traitement qualitatif présenté met en évidence les tendances antagonistes associées à la réactivité de chacun de ces ligands et fournit des règles simples d'orientation de la réaction dite d'insertion/désinsertion. Des exemples illustrent les différents processus décrits et renvoient à quelques références bibliographiques. Deux notions auraient pu être citées : l'Umpolung et la relation isolobale, car elles montrent toutes deux le caractère général et œcuménique de la chimie moléculaire.

Le chapitre sur les « Principales fonctions de la chimie organométallique » constitue le cœur de l'ouvrage. Les complexes hydrure, carbonyle, carbène et carbyne sont traités sous leurs aspects préparatif, structural et réactionnel. Ce traitement concis, mais complet, décrit les modes de liaison qui éclairent la réactivité observée et détaille un ou plusieurs exemples représentatifs pour chaque famille. Il en est de même pour les complexes alkyles, curieusement classés sous la rubrique « liaison σ métal-carbone » : dans le dialogue entre théorie et expérience, la théorie l'emporte ici dans le titre, car on ne voit aucune orbitale moléculaire dans ce paragraphe ! Il est vrai que ces aspects ont été traités dans le chapitre précédent. Par contre, la présentation théorique est bien développée pour la coordination π. Malheureusement, la trilogie « préparation, structure, réactivité » qui faisait tout l'intérêt des sections précédentes n'est pas au rendez-vous pour ces complexes qui ont beaucoup contribué à l'essor scientifique et industriel de la chimie organométallique. L'étudiant doit aller consulter l'article de Kealy et Pauson pour connaître la première préparation du ferrocène, considérée comme le point origine de la chimie organométallique, ou les articles de Hein, de Zeiss et Tsutsui pour apprendre la genèse des complexes du benzène avec le chrome... La section sur la liaison métal-métal qui suit est l'addition majeure de cette nouvelle édition. Même s'il ne s'agit pas au sens strict de chimie organométallique, l'intérêt de cette section qui allie aspects généraux et exemples (pratiquement limités aux systèmes bimétalliques) est de montrer la richesse des possibilités offertes par la combinaison d'orbitales atomiques des métaux de transition. Le chapitre s'achève avec une courte présentation des complexes phosphorés. Du fait de leur importance en réactivité de complexes et catalyse, les ligands phosphanes sont décrits tant au niveau de leur synthèse que de leurs propriétés stériques et électroniques. La section est étendue aux autres familles de composés du phosphore stabilisés ou activés par coordination à un centre métallique, présentant ainsi les analogies entre chimie du carbone et du phosphore, démontrées par les travaux de l'un des auteurs.

Les deux chapitres suivants offrent quelques applications des composés des éléments de transition en synthèse stœchiométrique ou catalytique. Dans le premier domaine « Quelques applications en synthèse organique », quatre métaux font l'objet d'une présentation de leur emploi comme « cœur » du réactif : zirconium (hydrozirconation, benzyne-zirconocène), fer (réactif de Collman, complexes carbéniques cationiques du fer(II), complexes η4-diène-fer-tricarbonyle), chrome (complexes η6-arène-chrome-tricarbonyle) intervenant le plus souvent dans l'activation du substrat à transformer ou comme agent de réduction monoélectronique (iodure de samarium). A ce domaine, il faut en fait rajouter les complexes de carbènes et de carbynes pour lesquels la réactivité est abondamment décrite dans le chapitre précédent. Le second domaine « Quelques applications en catalyse homogène » traite de réactions fondamentales employées pour la plupart au niveau industriel, mais pas nécessairement en phase homogène. La réaction d'hydrogénation des alcènes est étendue à d'autres systèmes insaturés C=X, et permet d'introduire également la réaction inverse de déshydrogénation et les réactions apparentées d'hydrosilylation et d'hydrocyanation. Les réactions employant le monoxyde de carbone sont détaillées pour l'hydroformylation des alcènes, les synthèses de l'acide acétique et de l'éthylène glycol. Les réactions de condensations des alcènes et des diènes sont explicitées dans le cas des polymérisations de l'éthylène et du propylène et de la cyclooligomérisation du buta-1,3-diène. La réaction de métathèse des alcènes et des alcynes fait l'objet d'une présentation détaillée qui montre la potentialité de cette réaction en chimie fine. La catalyse énantiosélective est évoquée dans le cas de l'hydrogénation d'oléfines et de cétones prochirales,

de la réaction apparentée d'isomérisation (synthèse du *L*-menthol) et des réactions d'époxydation et de dihydroxylation. Une rubrique particulière est consacrée au palladium : les réactions « à nom » y fleurissent, avec le procédé Wacker, les couplages de Heck, Stille, Suzuki. Toutefois, si Trost est mentionné, un autre « grand », J. Tsuji, n'apparaît que dans une référence qui permet toutefois de tout apprendre sur le palladium en 560 pages ! Tout au long de ce chapitre, des informations complémentaires sont présentées sur de nouvelles mises en œuvre comme les milieux biphasiques (phosphines hydrosolubles) ou supercritiques (dioxyde de carbone).

Cet ouvrage a peu d'équivalents, y compris en langue anglaise. De lecture agréable - les approches théoriques sont de nature qualitatives -, il offre au lecteur désireux d'en savoir plus sur la chimie moléculaire des éléments de transition, des démarches et chemins originaux reliant préparation, structure, réactivité et applications. La curiosité de celui-ci est de plus satisfaite par un bon choix de références dans les deux premières parties. Des références générales (ouvrages, mises au point, etc.) auraient été les bienvenues pour les deux chapitres touchant les applications, tant celles-ci offrent de perspectives et de relations avec des sujets apparentés. Gageons que ce dialogue entre théorie et expérience contribuera à faire encore mieux connaître dans le monde francophone tous les apports d'un des domaines les plus dynamiques et prometteurs de la chimie... en attendant une incontournable version anglaise.

I. Tkatchenko

CHIMIE ORGANIQUE. LES GRANDS PRINCIPES. COURS ET EXERCICES CORRIGÉS

John McMurry
630 p.
Dunod, 2000

Dunod publie la traduction française, par Christophe Darcel et Jacques Uziel, de cet ouvrage paru en 1998. En 615 pages d'un format agréable à manipuler (17 x 25) et d'épaisseur raisonnable, se trouve rassemblé en dix-sept chapitres un cours bien complet de chimie organique, destiné aux premiers cycles universitaires, spécialement ceux qui préparent aux études de biologie, médecine et pharmacie.

Le cours est agrémenté d'exercices corrigés et d'exercices complémentaires, d'un sommaire détaillé, d'un glossaire et d'un index fort utiles. Un second sommaire qui ne porte que sur les mécanismes réactionnels permet de faire une lecture moins traditionnelle, par mécanismes signalés, en marge, par une icône. Les résumés et mots clés qui concluent chaque chapitre sont d'intéressants auxiliaires pédagogiques.

L'édition est soignée, utilisant la couleur pour signaler, par exemple, les parties réactives dans les formules. L'illustration par de nombreuses figures, graphes, spectres et modèles moléculaires, vise à familiariser l'étudiant avec la stéréochimie. Des encarts présentent des applications à la médecine, à la vie quotidienne et à l'environnement. La chimie organique des processus biologiques n'est pas oubliée. Les rappels de chimie générale sont clairs, souvent suffisants (succincts en cinétique et thermodynamique), bien qu'ils n'évitent pas les écueils habituels : de quelle énergie parle-t-on ? pKa de l'eau à 15,74 ? Ignorance des activités. Les conditions opératoires, solvants, températures et pressions, rendements, sont généralement bien indiquées. Pourquoi, cependant, pérenniser l'usage de l'angström de préférence au (pico)mètre pour les longueurs de liaison, et pourquoi traduire systématiquement les kJ en kcal ? Pourquoi avoir renvoyé au chapitre 13, à la fin de l'ouvrage, la détermination des structures et les spectroscopies, se privant d'utiliser ces outils fondamentaux du chimiste organicien tout au long de l'ouvrage ? Pourquoi ignorer les applications stéréochimiques de ces spectroscopies ? La projection de Fischer, qui ne s'applique pas à un composé monocarboné, n'est pas décrite avec assez de précision pour éliminer les difficultés auxquelles se heurtent couramment les étudiants : chaîne carbonée verticale, carbone de plus bas indice en haut. De même, les valeurs numériques de DL50 n'ont pas grand sens si l'on ne précise ni l'animal utilisé pour leurs déterminations ni la voie d'administration. Les grands chimistes auxquels sont dues nos connaissances et représentations sont évoqués, ainsi le système présenté paraît moins dogmatique, plus humain et susceptible d'évolutions que dans d'autres ouvrages. En conclusion, ce livre, bien présenté, équilibré, qui ne réduit pas la chimie organique à la synthèse, devrait séduire les collègues et étudiants et les encourager à faire un usage plus systématique des manuels imprimés avec lesquels les notes manuscrites, prises en cours, ne sauraient rivaliser pour la précision et l'exactitude.

J. Fournier

UN CHIMISTE AU PASSÉ SIMPLE

Jean Jacques
236 p.
Éd. Odile Jacob, 2000

Jean Jacques nous offre une relation de ses aventures de scientifique pleine d'humour et de tendresse. Il nous restitue l'atmosphère d'une enfance de l'après-guerre, la Grande, la Première, puis celle de son adolescence sous la menace d'une autre guerre, néanmoins temps d'éveil à la littérature, à l'art, à la citoyenneté. Il nous raconte ses débuts de chercheur auprès d'un maître historique, Marcel Delépine, cultivé, généreux et disponible, avec des moyens artisanaux et des méthodes... gustatives. Il nous raconte avec légèreté son expérience, ses peurs et ses chances de soldat et sa contribution de chimiste, avec d'autres scientifiques qui voulaient « *faire quelque chose* » à la libération de Paris. On assiste à sa rencontre avec Butenand, de la chimie des stéroïdes et de celle, à ses débuts, des phéromones, en 1945. Jean Jacques nous retrace l'histoire du bombycol et l'évolution des techniques qui permettent aux chimistes d'aujourd'hui de caractériser et de synthétiser d'autres phéromones utilisées dans la protection des forêts et des vignes. L'aventure, c'est aussi la fréquentation de César et de ses amis peintres et sculpteurs dans la décennie 50-60, et la certitude d'avoir œuvré comme chimiste, avec Gregory Pincus, « *l'inventeur de la pilule contraceptive* », à la révolution des mœurs la plus extraordinaire du XXe siècle. A l'occasion du récit de son témoignage, en tant qu'expert, dans la défense d'un enseignant de chimie guadeloupéen soupçonné de terrorisme, l'auteur nous fait toucher du doigt l'inintelligibilité de la langue des chimistes pour ceux qui ne la pratiquent pas par profession, et il nous convie avec gravité à la vigilance toujours d'actualité contre le racisme, les préjugés et la lâcheté. L'ouvrage se termine par une très jolie promenade au Jardin du Luxembourg, un brin nostalgique : « *Est-il bien raisonnable de chercher la gloire ?* ».

J. Fournier

MIROIR DE LA CHIMIE

Pierre Laszlo
330 p.
Éd. Le Seuil, 2000

Pierre Laszlo nous dit sa passion pour une science originale qu'il choisit de parcourir en six aspects de six chapitres : des produits, des personnages, des façons de chimistes joliment intitulées « *le théâtre chymique* », des institutions, six ouvrages par lesquels leurs auteurs ont marqué le dernier demi-siècle, et six lieux où la chimie se révèle. « *L'articulation du livre*, prévient-il, *est sextomaniaque* ». Cette chronique est un témoignage sur les chimistes, et ne renie pas une intention prosélyte pour persuader la génération qui suit de se jeter dans l'aventure moléculaire, contre l'idée ambiante que la chimie est « *une science morte, quasi terminée, sans grandes nouveautés... vague parasite* (de la physique)... *pâle cousine* (de la biologie) ». Un « essai bibliographique » bien informé invite le lecteur à prolonger sa lecture. Ce n'est pas une autobiographie ; néanmoins, au détour des anecdotes qu'il rapporte et des choix qu'il fait, Pierre Laszlo dévoile ses motivations, ses craintes, sa culture qui n'est pas commune, historique, linguistique, artistique, économique et bien sûr chimique, le théâtre international de son activité, son souci de transmettre et de partager des souvenirs, des connaissances et une expérience singulière. Foisonnant et précis, à chaque page l'auteur ouvre des pistes aux curieux et tord le cou de légendes et préjugés tenaces, du rêve reptilien de Kekule à l'inocuité des produits naturels. J'aime qu'il dénonce l'attitude « *rigoriste et intégriste de la science* » lorsqu'elle devient exagérée et qu'elle stérilise l'imagination et la « *quête du vrai* ». L'auteur nous fait aimer Borodine qui protégeait par un second métier sa « *liberté créatrice* », excuse le patriote Fritz Haber et nous fait partager son admiration pour les intuitions pénétrantes d'Hélène Metzger, historienne de la chimie. On aime encore sa sympathie pour Darzens, autre nonconformiste qu'il cite : « *Le chimiste me paraît être un voyageur qui gravit une montagne sans limite... Et il lui vient un désir fou d'aller toujours plus loin, d'arriver là où il n'y aura plus rien que lui contemplant les splendeurs qu'il a laissées en arrière* ». Et on le sent fasciné par le multiple Linus Pauling « *remarquable pour son refus de se laisser enfermer dans un secteur disciplinaire étroit* ». L'une des plus grandes vertus pour un intellectuel ? Le nomadisme. Les notices nécrologiques ? « *Il faut les lire... comme la représentation qu'une communauté, celle des chimistes en l'occurrence, se fait d'elle-même* ». La compétition, l'éthique, le devoir de popularisation, les représentations, les tensions, la genèse des découvertes, « *le plaisir intime d'avoir fait un progrès dans la compréhension* », la fonction des séminaires et colloques n'échappent pas à l'examen fouillé de Pierre Laszlo. Ce livre se déguste. Chaque chimiste, chercheur universitaire ou industriel, confrontant ses souvenirs, son expérience ou son image de la chimie et des chimistes à ceux de l'auteur, y découvrira de nombreux aspects originaux de la science telle qu'il a contribué à la faire ou dont il hérite.

J. Fournier

LES AIDES À L'ENVIRONNEMENT POUR ENTREPRENDRE

Chantal Richardeau
280 p., 290 FF
Société Alpine de Publications, nov. 2000

Pour mieux faire connaître les aides à l'environnement proposées au niveau national et européen, voire international, AFINEGE, par l'intermédiaire de son service « Environnement j'écoute » a publié un ouvrage qui recense les aides financières mais aussi d'assistance technique ou de conseils.

Cet ouvrage, préfacé par Michel Barnier, ancien ministre de l'Environnement, s'attache à décrire les aides financières spécifiques encourageant la compétitivité et les investissements novateurs en matière d'environnement, les choix des technologies ou productions nouvelles les mieux adaptées ainsi que celles permettant la mise en place de dispositifs de surveillance, d'économie d'eau ou d'énergie, de réduction ou de traitement de la pollution.

Les aides européennes sont largement décrites : le 5e Programme-cadre européen, les différentes aides ou structures européennes favorisant la participation et la mobilité des chercheurs ou encourageant les entreprises à s'engager dans des activités de recherche, les aides à l'exportation contribuant notamment à l'exportation de nouvelles technologies environnementales...

Cet ouvrage veut répondre aux besoins et attentes des directions générales, des directeurs R & D ou technique et d'une façon générale à tous ceux qui veulent se doter des moyens de créer une entreprise innovante : qu'il s'agisse de grands groupes, de PME-PMI, de créateurs techniques ou d'inventeurs.

LIVRES PARUS

- **Analyse et caractérisation**
  (5 volumes à fascicules mobiles)
  500 à 600 p. par vol., 6 100 FF HT
  Techniques de l'Ingénieur
- **Sauvegarde des collections du patrimoine**
  La lutte contre les détériorations biologiques
  F. Flieder, C. Capderou
  256 p., 190 FF
  CNRS Éditions
- **New technology handbooks for the rubber industry :**
  - Handbook of rubber bonding
  sous la direction de B. Crowther
  - Science and practice of mixing of rubber
  N. Nakajima
  - Rubber technologist's Handbook
  Rapra Technology (UK), 2000
- **Modélisation et théorie des flammes**
  R. Borghi, M. Champion
  Relié, 432 p., 920 FF
  Éditions Technip, 2000
- **Chemistry, society and environment : A new history of the British chemical industry**
  Sous la direction de Colin Russel
  The Royal Society of Chemistry, 2000
- **Amiante : obligations et responsabilités**
  S. Musso-Gabai
  208 p., 281 FF
  Société Alpine de Publications
- **Boucles de régulation** (3e éd.)
  B. Pigeron, H. Mullot, A. Chaix, L. Felix, Y. Aubert
  347 p., 275 FF
  Bhaly Autoédition, 2000
- **Dictionnaire des sciences de la terre (franco-anglais)**
  M. Moureau, G. Brace
  Relié, 1 152 p., 970 FF
  Éditions Technip, 2000
- **Aéronomie. Physique et chimie de l'atmosphère**
  G. Kockarts
  Broché, 224 p., 197 FF
  De Boeck Université, 2000

Journées Matériaux polymères aromatiques et hétérocycliques. Présent et futur

Compte rendu de ces journées organisées par le CNRS et le GFP

Paris, 13-15 novembre 2000

Bernard Sillion, *V2P*/GFP et SFC*

Objectifs

Organisées à l'initiative de Régis Mercier du Laboratoire des matériaux organiques à propriétés spécifiques, ces journées, qui réunissaient une centaine de participants, avaient plusieurs objectifs :

- apprécier les avancées scientifiques, en chimie, en physico-chimie, et en physique dans le domaine de ces polymères,
- recenser les applications actuelles et potentielles dans différents secteurs industriels,
- mettre en contact les laboratoires universitaires et industriels impliqués afin d'envisager des coopérations,
- enfin, identifier les verrous scientifiques, technologiques ou industriels qu'il conviendrait de faire sauter afin de favoriser le développement des matériaux issus de ces polymères.

Interventions et débats

La **conférence inaugurale** présentée par le Prof. **J. Mc Grath** (Virginia Technology University) était une **revue de l'activité aux États-Unis** dans le secteur des polymères aromatiques et hétérocycliques.

Il est clair que l'effort américain est très supérieur, au moins en moyens et en budget, à celui de l'Europe (où la France occupe une position de leader). On observe aux États-Unis un travail sur les méthodes de synthèse, efficace, mais sans doute moins innovant (au moins en apparence) à ce qui se fait au Japon. Les applications qui « tirent » ces recherches sont actuellement les piles à combustibles (les membranes), l'électronique (les diélectriques, etc.), la perméation gazeuse et les adhésifs et matrices pour composites (dans une perspective de lancement d'un avion supersonique civil entre 2010 et 2020).

Le colloque était ensuite articulé autour de 6 conférences qui avaient pour but de montrer les résultats acquis et les tendances de recherche dans les 6 principaux domaines d'application des polymères aromatiques et hétérocycliques.

Un certain nombre d'interventions, à caractère plus général, faisant état de recherches effectuées en France, ont aussi été retenues et seront évoquées ci-dessous dans la rubrique « interventions hors thèmes ».

Matériaux pour l'optoélectronique (Prof. J. Zyss, ENS Cachan)

Plusieurs raisons militent en faveur de l'utilisation des matériaux polymères en optoélectronique à la place des matériaux inorganiques. D'abord des raisons techniques, liées au fait que, dans le cas des télécommunications optiques à larges bandes, les matériaux inorganiques ont des difficultés vers les très hautes fréquences. Par ailleurs, les mises en œuvre peuvent être simplifiées dans le cas des produits organiques qui pourront être introduits dans les procédés d'une manière progressive, sans modification profonde des installations.

Deux applications importantes sont actuellement envisagées avec les polymères aromatiques : les matériaux pour électroluminescence et les matériaux pour l'optique non linéaire. Dans les deux cas, on tire profit de la rigidité moléculaire associée à de très nombreuses possibilités de fonctionnalisation et d'orientation des chaînes de polymère.

- Deux exposés, l'un du Prof. **A.J. Attias** sur les structures dérivées des bipyridines utilisables en optoélectronique, et l'autre du Dr **Toussaere** sur des exemples de mises en œuvre de polymères électrooptiques ont illustré les travaux dans le domaine.

Les besoins et les orientations des recherches

A terme, il semble souhaitable d'aller vers des matériaux permettant une convergence entre luminescence et optique non linéaire. Les travaux sur des squelettes de polymères aromatiques rigides, contenant des phases cristal liquides orientées permettant d'augmenter le coefficient d'hyperpolarisabilité, trouveront des applications pour les modulateurs électrooptiques ou les diodes laser. D'une manière générale, l'accent est mis sur l'importance de

* Veille technologique et prospective dans le domaine des polymères.

mieux comprendre les relations entre ces structures rigides et l'ensemble des relaxations de la chaîne, et sur la recherche d'une très grande stabilité des orientations que l'on confère par une méthode physique aux substituants fixés sur le squelette.

Matériaux pour l'électronique (Prof. J.-C. Dubois, UPMC)

La conférence traitait des propriétés et des applications des polyimides en électronique. Ces polymères sont déjà utilisés comme film support de circuits intégrés et entrent de plus en plus dans la fabrication du circuit imprimé sous forme de film diélectrique intermétallique.

On commercialise des polyimides photosensibles qui simplifient les procédés de mise en place de la couche diélectrique. Les polyimides sont aussi employés dans les afficheurs à cristaux liquides. Déposés sur l'électrode de commande, ils permettent l'orientation des cristaux liquides.

Les besoins et les orientations des recherches

Dans ces applications, la stabilité thermique des polymères est un facteur important pour les étapes de fabrication. En effet, ces produits doivent supporter des traitements à température élevée pendant les métallisations en phase vapeur ou les soudures par exemple.

L'une des préoccupations actuelles est la recherche de polyimides photosensibles pour des définitions de réseaux submicroniques. En ce qui concerne les propriétés diélectriques, l'évolution vers des systèmes travaillant dans les hautes fréquences implique l'emploi d'isolants avec une constante diélectrique inférieure à 2. Cet objectif semble accessible avec des systèmes polymères possédant des nanoporosités soigneusement contrôlées.

Enfin, un domaine pour lequel la compétition est encore très ouverte est celui des couches d'alignement des cristaux liquides.

Le problème est complexe : il s'agit de comprendre la nature des interactions à la surface entre polyimide et cristal liquide et d'imaginer la substitution sur la chaîne polyimide permettant de gérer la propriété interfaciale.

Matériaux pour l'électrotechnique (Dr J. Fournier, Alcatel/Nexans)

Le marché des vernis d'émaillage des conducteurs électriques est désormais bien établi.

Les volumes de polymères consommés sont importants. Nexans, dans son usine de Meyzieu, produit 25 000 t/an de vernis.

Environ 45 % du marché européen est constitué de polyester-imides (PEI) et de polyamide-imides (PAI). Ces vernis sont utilisés en solution à des concentrations comprises entre 15 % et 45 % dans le crésol pour les PEI et N-méthyl-pyrrolidone pour les PAI. Vu les volumes, il ne s'agit pas de « marchés de niche » et le prix est une barrière importante pour l'introduction d'un nouveau polymère.

Les besoins et les orientations des recherches

Le coût des solvants qui sont éliminés par évaporation dans les tours d'émaillage et l'éventuel impact sur l'environnement sont des facteurs qui peuvent motiver des travaux en vue de la mise au point de formulations ne présentant pas ces inconvénients. En ce qui concerne les propriétés, une meilleure résistance aux décharges et effet corona pourrait être obtenue avec des charges minérales. De meilleures propriétés de glissement sont recherchées. Enfin, des travaux récents semblent montrer que des matériaux hybrides tels que PEI modifiés par des silanes ou siloxanes pourraient permettre d'atteindre une classe thermique supérieure à 220 °C qui est celle des PAI.

Matrices organiques pour composites utilisables à haute température (Dr B. Sillion, SFC)

Les matrices utilisables à haute température sont conçues pour répondre à trois applications principales : les composites pour engins militaires (le temps d'utilisation est de quelques minutes, mais la température de fonctionnement est supérieure à 400 °C), les composites pour avions militaires (le temps de fonctionnement est de l'ordre de 5 000 h et la température de 300 °C) ; enfin, les composites pour transports civils supersoniques (la durée de vie du matériau sera de 60 000 h, avec un bon comportement mécanique requis jusqu'à 180 °C). Depuis les années 70, un énorme travail a été effectué sur ce thème aux États-Unis, en Russie, au Japon et en France. Mais, actuellement, aucune solution satisfaisante n'est proposée. Les axes de recherche ont évolué vers les oligomères téléchéliques, de masses molaires comprises entre 1 000 et 2 000 Da, terminés par des fonctions phényl-acétylène, qui assurent une large fenêtre de mise en œuvre et une stabilité thermique jusqu'à 371 °C des réseaux réticulés. Les travaux conduits à la NASA et dans l'organisme correspondant japonais, permettent de penser qu'une solution pour les supersoniques civils est en vue, avec possibilité de production industrielle.

Au cours du colloque, plusieurs travaux de laboratoires français ont été présentés :

- Le Dr **Buvat** (CEA) a montré des résultats obtenus avec des oligomères contenant des motifs phénylènes, silanes et acétylène. La faible viscosité des oligomères et la T_v élevée des réseaux obtenus après réaction sont des atouts pour ces produits.
- Le Prof. **J. Verdu** (ENSAM) a présenté une modélisation cinétique permettant une prédiction de la stabilité thermooxydative des réseaux thermostables.
- Enfin, le Dr **G. Boiteux** (université Claude Bernard) a discuté l'intérêt de la spectroscopie électrique pour le suivi cinétique de la formation des réseaux et l'étude de leurs propriétés.

Les besoins et les orientations des recherches

La nécessité de disposer d'un produit pouvant satisfaire les trois applications militaires et civiles pouvant être mis en œuvre par « reaction transfert moulding » (RTM) et, enfin, pouvant être formulé en adhésif est clairement reconnue. Pour cela, la synthèse devra sans doute explorer de nouvelles voies, par exemple celle des polymères hyperbranchés dont on sait que, à masse molaire équivalente, ils présentent des

viscosités bien inférieures à celles des polymères linéaires. La bonne solution consisterait à disposer de trois ou quatre réactifs dont différentes combinaisons pourraient offrir les propriétés recherchées.

Le suivi des réactions en masse pourrait être amélioré par l'utilisation de technique Raman. L'amélioration de la ductilité des réseaux à T_v élevées par mélange avec des polymères linéaires (eux-mêmes avec T_v élevées) a été observée, mais le mécanisme est inconnu. D'autres travaux seraient nécessaires en physique et en mécanique pour mieux comprendre les phénomènes de cisaillement interlaminaires et plus généralement les mécanismes d'endommagement de ces matériaux.

Enfin, pour un futur plus lointain, d'autres structures (hybrides organiques-inorganiques ?) peuvent-elles être envisagées pour l'amélioration de la thermostabilité ?

Matériaux pour membranes conductrices ioniques (Dr M. Pineri, CEA)

Il n'y a que quelques années que les polymères aromatiques et hétérocycliques sont entrés dans le domaine des conducteurs ioniques, mais ce secteur a mobilisé de nombreuses et fortes équipes dans le monde. La motivation principale est la mise au point de membranes de séparation des compartiments anodique et cathodique des piles à combustibles. L'objectif est de remplacer le Nafion afin de pouvoir faire travailler les piles à plus haute température (T supérieure à 80 °C) et avec le méthanol. Les marchés seront très importants et, en outre, d'autres applications telles que l'électrodialyse, sont envisagées. Trois démarches principales ont été effectuées pour la préparation de ces polymères : la sulfonation directe de polymères préformés, la complexation de polymères hétérocycliques basiques par des acides forts et, enfin, la synthèse des polymères par polycondensation de réactifs sulfonés. Pour les travaux de recherche, cette dernière voie est intéressante car elle permet la comparaison entre copolymères statistiques et copolymères à blocs. Les résultats sont très prometteurs, à la fois en ce qui concerne les propriétés électrochimiques et la durabilité.

Sur ce thème, le Dr **C. Vallois** (IEM-CNRS) a discuté les applications en électrodialyse, en électrolyse à membrane et oxydation par médiateur électrogénéré, puis a présenté des résultats obtenus avec un polymère préparé au LMOPS dont les performances dans les applications évoquées ci-dessus sont équivalentes à celles du Nafion.

Les besoins et les orientations des recherches

Sous l'angle technologique, il faudra prendre en considération un ensemble de propriétés requises pour élaborer une membrane de qualité : propriétés électrochimiques, propriétés mécaniques, et propriétés barrières. Cela devrait conduire à des membranes composites ou multicouches. D'autre part, une évolution est prévisible vers des systèmes comprenant un assemblage compact membrane-électrodes.

Sous l'angle fondamental, les problèmes de formation du film à partir de la solution, l'influence de l'organisation des blocs hydrophiles et hydrophobes sur les propriétés électrochimiques, l'influence d'espaceurs entre la chaîne aromatique et le groupe acide sont sans doute des points à explorer.

Matériaux pour membranes de perméation gazeuse et pervaporation (Dr D. Langevin, CNRS)

D'une manière générale, les procédés de séparation membranaire sont intéressants sous l'angle de la gestion de l'énergie et les polymères aromatiques et hétérocycliques ont connu ces dernières années des développements importants dans ce domaine. Cela tient essentiellement à de bonnes sélectivités associées à la rigidité moléculaire et aux excellentes propriétés mécaniques des films et fibres que l'on peut préparer à partir des solutions. Les industries pétrolières, de traitements des gaz, etc. représentent des marchés importants pour ces matériaux. Les très grandes possibilités de modifications structurelles des chaînes (introduction de substituants volumineux ou polaires) ont permis d'ébaucher les relations entre la structure et le couple perméabilité/sélectivité de deux produits à séparer.

Trois communications complétaient cette session :

- Le Dr **A. Jonquières** (ENSIC) a montré l'intérêt de l'introduction de blocs imides dans des polyuréthanes pour la séparation de l'éthanol dans le procédé de préparation du méthyltertiobutyléther.
- Le Dr **É. Espuche** (LMPB-CNRS) a expliqué l'importance du procédé de préparation de la membrane sur les propriétés de transport.
- Enfin, le Dr **D. Le Cerf** (CNRS-Rouen) a présenté un exemple de polyimide fluoré pour la perméation gazeuse.

Les besoins et les orientations des recherches

La question la plus pertinente en matière de physico-chimie est le contrôle de la formation de la couche mince, d'environ 100 nm, qui est la partie active de la membrane asymétrique. En ce qui concerne la nanostructure de cette couche active, une modélisation de la répartition des volumes libres en fonction des structures chimiques serait sans doute un outil intéressant pour la prédiction de la perméabilité et de la sélectivité.

Interventions « hors thèmes »

- Le Prof. **B. Boutevin** (ENSC, Montpellier) a présenté les travaux de son équipe sur la chimie des élastomères thermoplastiques préparés avec des phases rigides polyimides et des phases souples siloxanes.
- Le Prof. **J.-P. Pascault** (INSA, Lyon) a montré que les polyimides linéaires, dont on connaît les difficultés de transformation en masse, pouvaient être mis en œuvre en utilisant une technique de solvant réactif.

Le polymère est dissous dans un époxide, le traitement thermique provoque une séparation de phase qui, si elle est bien contrôlée, conduit à un mélange qui conserve l'essentiel des propriétés du polyimide linéaire.

- Le Prof. **M. Abadie** (université de Montpellier) a présenté les possibilités de réticulation des structures hetérocy-

cliques par rayonnements UV et électrons accélérés.

• Le Dr **M. Bartholin** (LMOPS, Lyon) a discuté et illustré, par des exemples, les possibilités de concilier T_v élevée et solubilité.

• Le Dr **R. Mercier** (LMPOS, Lyon) a montré, avec des exemples tirés de son laboratoire, la méthodologie de création de polymères à fonctionnalité contrôlée pour applications en optique et dans le domaine des piles à combustibles.

• Le Dr **C. Bas** (LMOPS, Chambéry) a abordé le problème de l'adsorption d'eau dans les polyimides et montré que les techniques de dynamique moléculaire permettaient de modéliser ces phénomènes avec une excellente corrélation avec l'expérience.

• Enfin, les Dr **M. Piotto** (Brucker SA), **B. Beccard** (Nicolet), **B. Millot** (Mettler-Toledo), et **B. Lenain** (Kaiser Optical Systems) ont présenté les dernières réalisations dans leurs domaines pour l'analyse et la caractérisation des polymères.

Conclusions générales

Une table ronde clôturait ces journées.

• Une partie de la discussion a été consacrée à une réflexion sur les besoins en approfondissements des connaissances de base sur ces polymères.

- En ce qui concerne la chimie, les réactions de polymérisation « non conventionnelles » en phase solide, les nouveaux solvants, moins associés que ceux actuellement utilisés, ont été évoqués. L'importance croissante de la catalyse homogène pour les réactions de couplages entre motifs aromatiques a été soulignée.

Diverses idées ont été émises sur de nouvelles structures telles que les polymères hyperbranchés (avantages : viscosité des fondus et fonctions utilisables pour la réticulation), et sur des réactions anciennes qu'il conviendrait peut-être de revisiter (Dr **S. Boileau** : chimie de dérivés nitrés, chimie des cyanhydrines, chimie du glyoxal associé à la benzylamine), ou encore sur l'utilisation des squelettes aromatiques et hétérocycliques pour une chimie supportée (**Dr Vidal**).

- En ce qui concerne la physico-chimie, le mécanisme de formation de la couche mince à partir de la solution de polymère et le contrôle de la morphologie du film méritent une approche fondamentale. Les études concernant les mélanges de polymères linéaires et d'oligomères thermodurcissables devraient être développées pour faciliter la mise en œuvre, mais aussi pour contrôler la ductilité des réseaux.

Le contrôle de l'isotropie ou de l'anisotropie des couches minces de ces polymères rigides est aussi un axe important par l'impact sur les propriétés optiques et diélectriques.

Enfin, des techniques analytiques, telles que Maldi-Tof et surtout l'annihilation des positrons, ne sont pas assez développées en France sur ces polymères.

• Les grands domaines d'application ont fait l'objet d'une analyse en termes de besoins et d'orientation en matière de recherche et de développement dont les conclusions sont rapportées ci-dessus. Nous mentionnerons ici quelques réflexions communes à tous les sujets abordés :

- **Des moyens de production capables de préparer de façon fiable des échantillons de nouveaux produits font cruellement défaut en France.**
- **Les faibles volumes de certains marchés et les risques encourus (évolution rapide des technologies) ne poussent pas les grands chimistes producteurs de polymères à se lancer à développer de nouveaux produits pour des applications qu'ils connaissent ou contrôlent mal.**
- **Il ne semble pas que les industriels français utilisateurs potentiels de polymères très techniques aient, comme par exemple IBM aux États-Unis, la volonté ou la capacité de développer eux-mêmes des structures R & D et de production pour ce type de produits.**
- **Le domaine des polymères aromatiques et hétérocycliques constitue en France une thématique intéressant de nombreux laboratoires universitaires et industriels qui l'abordent sous des aspects variés et souvent complémentaires. Une véritable communauté pourrait naître avec un laboratoire de synthèse qui irrigue déjà la plupart des partenaires, comme point central.**
- **Une meilleure coordination serait souhaitable. Cette coordination pourrait aider à définir et mettre en place une plate-forme de production d'échantillons adaptée aux besoins et, sans doute, faciliterait des investissements en matériel de caractérisation.**
- **Pour ce qui concerne le problème de la production d'échantillons, il semble bien que 2 niveaux soient à considérer :**
- **la préparation de faibles volumes de produits pour valider une idée ne nécessiterait qu'une structure très légère, mais dotée de matériel adapté et apte à fournir de premières informations sur les perspectives d'extrapolation et sur les aspects économiques. Cette opération ne serait pas la simple reproduction de la synthèse du laboratoire, mais une première démarche pilote avec une vision de développement industriel.**
- **la fabrication de produits en vue de la qualification du matériau. Les coûts très élevés de qualification imposent de proposer des matériaux dont le développement est achevé. Dans ce cas, les produits doivent donc être issus d'une unité de production de type industriel.**
- **Un facteur clé de la réussite industrielle semble bien être la mise en place de partenariats équilibrés entre utilisateurs et producteurs de polymères. La valeur ajoutée se situant en aval, ceci n'est possible que si le producteur de polymère retire une part de sa rétribution au niveau du produit fini.**
- **Pour certains polymères, les marchés sont très étroits, même à l'échelle de l'Europe, et il faut sans doute songer à des coopérations plus larges. C'est sans doute le cas pour les matrices de composites pour l'aéronautique qui justifieraient une coopération avec les États-Unis et le Japon. Une telle perspective ne peut que renforcer la nécessité d'approfondir la réflexion sur une meilleure coordination des efforts sur le plan national et sur la mise en place de moyens de production pertinents.**

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

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

Séminaires mensuels d'électrochimie 2001

Bordeaux

- **15 février à 14 h** : *L'électrochimie : un outil pour la reconnaissance moléculaire à l'aide de métallodendrimères*, par Didier Astruc (LCOO).
- **8 mars à 14 h** : *Les nitrofluorénones : nouvelle génération de médiateurs redox pour l'élaboration de biocapteurs*, par Nicolas Mano (LACReM).
- **5 avril à 14 h** : *Nanostructures made simple. The use of self assembled templates and electrochemistry to make nanostructured materials and devices*, par Philippe Bartlett (Southampton).
- **10 mai à 14 h** : *Ultramicroélectrodes, nouvelles perspectives et nouveaux enjeux*, par Christian Amatore (ENS).
- **21 juin à 14 h** : *Croissance électrochimique de films métalliques à l'interface air/liquide*, par Raphaël Saliba, CRPP.

(*L'Act. Chim.*, déc. 2000, p. 51)

- **Renseignements : Alexander Kuhn. Tél. : 05.56.84.65.73. E-mail : kuhn@enscpb.u-bordeaux.fr http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lacrem**

4-7 mars 2001

SyCOCAL : 1er Symposium de chimie organique en Centre-Auvergne-Limousin

La Bourboule

- **E-mail : sycocal@chimtp.univ-bpclermont.fr http://chimtp.univ-bpclermont.fr/sycocal/accueil.html**

3-5 avril 2001

3e Colloque Science et technologie des poudres

Nancy

(*L'Act. Chim.*, oct 2000, p. 57)

- **Hervé Muhr. Tél. : 03.83.17.51.90. E-mail : cpic@ensic.u-nancy.fr**

15-17 mai 2001

VIM 2001 : visualisation, image, modélisation

Nancy

(*L'Act. Chim.*, oct. 2000, p. 57)

- **Claude Poulain. Fax : 03.83.17.52.15. www.ensic.u-nancy.fr/VIM2001/**

14-16 juin 2001

In vino analytica scientia 2001

Bordeaux

(*L'Act. Chim.*, mai 2000, p. 50)

- **Congress Rive Droite. Tél. : 05.56.32.82.29.**

2-6 juillet 2001

10th ISHHC : International Symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis

Villeurbanne

(*L'Act. Chim.*, oct. 2000, p. 57)

- **Catherine Santini. Tél. : 04.72.43.18.10. http://www.cpe.fr/lcoms/shhc10/**

12-15 septembre 2001

Interaction of laser radiation with matter at nanoscopic scales

Bressanone/Brixen (Italie)

Div. Chimie physique (*L'Act. Chim.*, juillet-août 2000, p. 79)

- **E-mail : bozio@chfi.unipd.it**

Calendrier des manifestations à venir

École doctorale de chimie organique fine

Villeurbanne (France)

Les conférences ont lieu à 16 h dans le petit amphithéâtre de l'ESCPE-Lyon, domaine scientifique de La Doua.

25 janvier 2001

- *Le fluor, la chiralité : deux aspects importants de la découverte de nouveaux produits agrochimiques*, par Jean-Pierre Vors (Aventis CropScience, Lyon).

8 février 2001

- *Synthèse d'inducteurs, de substrats et d'inhibiteurs potentiels de pectinases*, par Alain Doutheau (INSA, Lyon).

22 février 2001

- *Enantioselective metal catalysis in the formation of C-C bonds*, par Carsten Bolm (Univ. Aachen, Allemagne).

- **Renseignements : Bernard Cazes, Université Claude Bernard Lyon I, Lab. Chimie organique I, ESCPE-Lyon (bât. 308), 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne. Tél. : 04.72.44.85.39. Fax : 04.72.43.12.14. E-mail: cazes@univ-lyon1.fr**

27 janvier 2001

Quelles énergies pour le XXIe siècle ?

Lille (France)

- **Renseignements : URIS Nord Pas-de-Calais, 77, rue Nationale, 59800 Lille. Tél./Fax : 03.20.54.33.76. E-mail: Uris.npdc@libertysurf.fr**

29- 31 janvier 2001

Functional Tire Fillers 2001

Fort Lauderdale (FL, États-Unis)

- **Renseignements : Intertech, Sheila Rodriquez, 19, Northbrook Drive, ME 04105 Portland (États-Unis). Tél. : +1 (207) 781-9800. Fax : +1 (207) 781-2150. E-mail: sheila@intertechusa.com http://www.intertechusa.com**

30- 31 janvier 2001

Industrie automobile : thermodurcissables, thermoplastiques, quels composites pour quelles exigences du marché ?

Paris (France)

- **Renseignements : Euroforum, Carine Garnier, 35, rue Greneta, 75002 Paris. Tél. : 01.44.88.14.61. Fax : 01.44.88.16.99. E-mail: inscription@euroforum.fr http://www.euroforum.fr**

Conférences de l'Institut de Chimie de Rennes

Rennes (France)

Les conférences se tiendront dans l'amphithéâtre du bâtiment 10B à 10 h 30.

7 février 2001

- *Chimie et textile : la nouvelle donne*, par R. Chatelin (Institut du Textile, Lyon).

7 mars 2001

- *La qualité de l'eau : de la norme au robinet du consommateur*, par J.-P. Duguet (Sagep, Paris).

- **Renseignements : Institut de Chimie de Rennes, Campus de Beaulieu, 75005 Paris. Tél. : 02.99.28.62.80. Fax : 02.99.28.69.39. E-mail : institut.chimie@univ-rennes1.fr www.chimie.univ-rennes1.fr**

1- 2 février 2001

Comment optimiser la fabrication des produits pâteux ?

Paris (France)

- **Renseignements : Euroforum, Carine Garnier, 35, rue Greneta, 75002 Paris. Tél. : 01.44.88.14.61. Fax : 01.44.88.16.99. E-mail: inscription@euroforum.fr http://www.euroforum.fr**

7- 8 février 2001

Forum Horizon Chimie

Paris (France)

Le dernier Forum a réuni plus de 3 000 visiteurs venant d'horizons divers, à la recherche d'un emploi ou d'informations : en majorité des étudiants des grandes écoles de chimie françaises et d'écoles généralistes (X, Centrale, Mines...), mais aussi des universitaires, des ingénieurs, des chercheurs et des enseignants, et enfin, des étudiants et des professeurs venant d'universités européennes renommées.

L'objectif principal du Forum, qui se tiendra à la Maison de la Chimie, reste de favoriser les contacts entre les visiteurs et le monde industriel. Cependant, pour toujours mieux promouvoir l'image des sociétés participantes et de la chimie, il touchera un plus large public, des manifestations

annexes sont développées :
- l'European Students Meeting ;
- l'Espace Conseil et Communication avec réunions sur l'embauche, simulations d'entretiens d'embauche, tables rondes ;
- Conférences et projections de films d'entreprises.

Le Forum est organisé par une équipe d'étudiants venant de grandes écoles : ENSIC (Nancy), ESCPI (Paris), ECPM (Strasbourg) et ENSC (Paris).

- E-mail : durupt@ensic.inpl-nancy.fr

7- 8 février 2001

2e Atelier sur les technologies de dessalement

Alexandrie (Égypte)

- Renseignements : R.R. Zahran, Department of Chemical Engineering, faculty of Engineering, Alexandria University 21544 Alexandrie (Égypte). Tél. : +203 591-1152. Fax : +203 591-4340. E-mail : zahranrr@intouch.com

21- 22 février 2001

2nd Annual world sugar by-products conference

Miami (FL, États-Unis)

- Renseignements : F.O. Licht, 80 Calverley Road, TN1 2UN Tunbridge Wells (Royaume-Uni). Tél. : +44 1892 533813. Fax : +44 1892 544895. E-mail : marketing@fo-licht.com http://www.fo-licht.com

22- 23 février 2001

Strategies for innovation III

Londres (Royaume-Uni)

- Renseignements : Access Conferences International Ltd , 22-26 Albert Embankment, SE1 7TJ Londres (Royaume-Uni). Tél. : +44 (20) 7840 2700. Fax : +44 (20) 7840 2701. http://www.access-conf.com/RI105

5- 7 mars 2001

Fluorine in coatings IV

Bruxelles (Belgique)

- Renseignements : Janet Saraty, Paint Research Association, 8 Waldegrave Road, Middlesex, TW11 8LD Teddington (Royaume-Uni). Tél. : +44 (20) 8614 4800. Fax : +44 (20) 8614 4812. E-mail : j.saraty@pra.org.uk http://www.pra.org.uk

7- 8 mars 2001

Excipients, formulants, additifs

Paris (France)

- Renseignements : Chantal Faille, Euroforum, 35, rue Greneta, 75002 Paris. Tél. : 01.44.88.14.60. Fax : 01.44.88.14.99. E-mail : cfa@euroforum.fr http://www.euroforum.fr

14- 16 mars 2001

17e Réunion du Groupe Français des Zéolithes (GFZ 2001)

Namur (Belgique)

- Renseignements : Bao Lian Su, Association du Groupe Français des Zéolithes, Faculté universitaire Notre Dame de la Paix, 61, rue de Bruxelles, 5000 Namur (Belgique) . http://www.gfz.enscm.fr

14- 18 mai 2001

MACS II : 2nd International Symposium on the molecular aspects of catalysis by sulfides

Porquerolles (France)

- Renseignements : Secrétariat MACS II, Groupe CPS, IRC, CNRS, 2, avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.44.53.39 E-mail : macs2@catalyse.univ-lyon1.fr http://catalyse.univ-lyon1.fr/MACS2/head.htm

10- 14 juin 2001

13th International Colloquium on plasma processes (CIP'2001)

Antibes-Juan-les-Pins

- Renseignements : Société Française du Vide, 19, rue du Renard, 75004 Paris . Tél. : 01.53.01.90.30. Fax : 01.42.78.63.20. E-mail : sfv@vide.org http://www.vide.org/cip2001.htm

15- 18 juillet 2001

Fast reactions in solution meeting : FRIS 2001

Versailles

Date limite de soumission : 30 avril 2001

- Renseignements : F. Terrier, Université de Versailles, Laboratoire SIRCOB , 45, avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex. Tél. : 01.39.25.44.50. Fax : 01.39.25.44.52. E-mail : fris01@chimie.uvsq.fr http://www.uvsq.fr/rech/colloques/010715fris.html

30 septembre-5 octobre 2001

Ecasia'01 : 9th European Conference on applications of surface and interface analysis

Avignon

- Renseignements : P. Marcus, Laboratoire de physico-chimie des surfaces, ENSCP, 11, rue P. et M. Curie, 75005 Paris. Tél. : 01.44.27.67.37. Fax : 01.46.34.07.53. E-mail : ecasia01@enscp.jussieu.fr http://www.enscp.jussieu.fr/ECASIA

17-19 octobre 2001

Congrès francophone de génie des procédés

Nancy

- Renseignements : CPIC, BP 451, 54001 Nancy. Tél. : 03.83.30.11.61. Fax : 03.83.17.52.15. E-mail : cpic@ensic.inpl-nancy.fr http://www.ensic.inpl-nancy.fr

25 octobre-1er novembre 2001

K'2001 : 15e Salon international du plastique et du caoutchouc

Düsseldorf (Allemagne)

- Renseignements : Promessa, 3, rue de la Louvière, 78120 Rambouillet. Tél. : 01.34.57.11.44. Fax : 01.34.57.11.40. E-mail : Promessa@pelnet.com http://www.tradefair.de

3- 8 novembre 2001

3rd IUPAC International Conference on biodiversity (ICOB-3)

Antalya (Turquie)

- Renseignements : Conference secretariat ICOB-3, PO Box 143, 06572 Maltepe, Ankara (Turquie). Tél. : +90 312 212 22 67. Fax : +90 312 213 39 21. E-mail : blgsener@tr-net.net.tr

6-8 février 2002

7th International Symposium on hyphenated techniques in chromatography and hyphenated chromatographic analyzers (HTC-7)

Bruges (Belgique)

Date limite de soumission : 30 juin 2001

- Renseignements : HTC-7 Congress Secretariat, Ordibo bvba, Lucas Henninckstraat 18, B-2610 Wilrijk (Antwerp) (Belgique). Tél. : +32 (58) 52 31 16. Fax : +32 (58) 51 45 75. E-mail : htc@ordibo.be http://www.ordibo.be/htc

7-11 avril 2002

223rd ACS National Meeting

Orlando (FL, États-Unis)

- Renseignements : ACS Meetings, 1155 16th St. N.W., DC 20036-4899 Washington (États-Unis). Tél. : +1 (202) 872-4396. Fax : +1 (202) 872-6128. E-mail : natlmtgs@acs.org

3-7 juin 2002

Europlast 2002 - 12e Salon international des plastiques, du caoutchouc et des matériaux composites

Paris-Nord Villepinte

- Renseignements : Europlast, Miller Freeman, 70, rue Rivay, 92532 Levallois Cedex. Tél. : 01.47.56.50.00. Fax : 01.47.56.21.40. http://www.europlast-paris.com

4-7 juin 2002

Xth International Symposium on luminescence spectrometry - detection techniques in flowing streams - quality assurance and applied analysis

Grenade (Espagne)

- Renseignements : Ana Mª Garcia-Campaña, Dept. of Analytical chemistry, Faculty of Sciences, University of Granada , av. Fuentenueva s/n, E-18071 Granada (Espagne). Tél. : +34 (9)58 24 85 94. Fax : +34 (9)58 24 33 28. E-mail : amgarcia@goliat.ugr.es

18-22 août 2002

224th ACS National Meeting

Boston (États-Unis)

- Renseignements : ACS Meetings, 1155 16th St. N.W., DC 20036-4899 Washington (États-Unis). Tél. : +1 (202) 872-4396. Fax : +1 (202) 872-6128. E-mail : natlmtgs@acs.org

15-18 octobre 2002

Ilmac, Salon international et Congrès de la technique chimique, de la technique analytique et de la biotechnologie

Bâle (Suisse)

- Renseignements : Schweizer Mustermesse AGCH-4021 Basel (Suisse). Tél. : +41 (61) 686 20 20. Fax : +41 (61) 686 21 91. E-mail : messe@messebasel.ch http://www.ilmac.ch

DIVISIONS

Chimie organique

11-13 septembre 2001

Journées de chimie organique JCO 2001

Palaiseau

Les Journées de chimie organique JCO 2001, manifestation principale de la division Chimie organique de la Société Française de Chimie, se dérouleront à l'École polytechnique.

Des conférenciers étrangers et français de renom ont donné leur accord pour animer cette manifestation : C. Aubert (Paris), N. Bhatnagar (Romainville), J.P. Behr (Ilkirch), T. Carell (Marburg), T.J. Donohoe (Manchester), E. Dunach (Nice), J. Eustache (Mulhouse), J.C. Florent (Paris), G.C. Fu (Cambridge, États-Unis), J.L. Marco-Contelles (Madrid), M. Mori (Sapporo), M. Santelli (Marseille), A.B. Smith III (Philadelphie), K. Soai (Tokyo), S. Zard (Palaiseau).

Comme il est de tradition aux JCO, le programme sera complété par des séances de communications par affiche et des présentations orales courtes par de jeunes chercheurs.

Des informations complémentaires et les formulaires d'inscription seront prochainement mis en ligne sur les sites de la SFC http://www.sfc.fr et de Congrès Scientifiques Services C2S http://www.congres-scientifiques.com

Les inscriptions et les résumés de communication par affiche (1 page) devront impérativement être envoyés **avant le 10 mai 2001**. Le comité scientifique d'organisation sélectionnera une quarantaine d'affiches pour présentation orale.

- **Renseignements : Prof. Michel Pereyre. Tél. : 05. 56.84.64.41. Fax : 05.56.84.69.94. E-mail : m.pereyre@lcoo.u-bordeaux.fr**

Matériaux polymères et élastomères

27-29 novembre 2001

31e Colloque annuel du GFP dans le cadre du colloque SAGE 2001

Bordeaux

Le colloque SAGE 2001 a pour double objectif de rapprocher les communautés concernées par les polymères (élastomères, plastiques...) et de faire le point sur certaines des problématiques scientifiques et techniques actuelles. Dans le cadre de cette manifestation, se tiendra le 31e colloque du GFP sur le thème des nouvelles tendances en synthèse, formulation et mise en forme des polymères : impact sur les propriétés et performances.

Des conférences principales et invitées seront présentées sur les thèmes suivants : polyoléfines, polystyrène, polydiènes et leurs copolymères, poly(chlorure de vinyle) : problèmes, solutions et substituts, polyesters.

Des séances de communications et des sessions affiches seront organisées également autour de ces thèmes.

- **Renseignements : Laboratoire de chimie des polymères organiques (LCPO), ENSCPB, av. Pey-Berland, BP 108, 33402 Talence Cedex. Tél. : 05.56.84.84.86. Fax : 05.56.84.84.87. E-mail : sage2001@enscpb.u-bordeaux.fr www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo/fr/sage.htm**

Commission interdivisions Enseignement

30 mai-1er juin 2001

18e JIREC - 10e MIEC

Nice

Les 18e Journées sur l'innovation et la recherche pour l'enseignement de la chimie et les 10e Journées multimédia et informatique dans l'enseignement de la chimie sont organisées conjointement par la Société Française de Chimie et le Centre Documentaire Informatique Enseignement Chimie (CDIEC) de l'université de Nice Sophia-Antipolis.

Thème : les spectroscopies : l'œil du chimiste.

- **Renseignements : Jean-Pierre Rabine, EducaSup-Chimie, CDIEC, université de Nice Sophia-Antipolis, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 04.92.07.61.23. Fax : 04.92.07.61.25. http://www.unice.fr/cdiec/**

SECTIONS

Aquitaine

Nouveau bureau

Président :	Éric Papon
Vice-présidents :	Jean-Pierre Doumerc
	Christophe Mingotaud
Trésorier :	Jean-Paul Picard
Secrétaire :	Frédéric Fagès

Membres : François Guillaume, Alexander Kuhn, Christian Jarry, Jean-Marc Sotiropoulos, Thomas Roulet.

- **Éric Papon, ERT chimie de l'adhésion-LCPO (UMR 5629), Université Bordeaux I-ENSCPB, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05.56.84.62.52. Fax : 05.56.84.28.41. E-mail : papon@enscpb.u-bordeaux.fr**

Bourgogne-Franche-Comté

28-29 mai 2001

Journées de l'AMAC

Besançon

Ces Journées scientifiques et techniques de l'Association pour les matériaux composites (AMAC) ont pour objectif d'actualiser la compréhension des mécanismes chimiques et de leur relations avec les propriétés des composites, à partir de communications orales.

La chimie des composants et des interfaces, dans un champ déterminé de contraintes physico-chimiques et/ou mécaniques, est nécessaire pour analyser l'évolution structurale du matériau en cours d'élaboration, d'utilisation et lors d'un vieillissement artificiel.

On tentera d'établir des prévisions valables de comportement en service.

Le couplage chimie/mécanique joue un rôle déterminant dans le comportement des composites.

- **Renseignements : C. Dubois, J. Vebrel, UFR ST, LMN, 16, route de Gray, 25030 Besançon Cedex. Tél. : 03.81.66.65.02. Fax : 03.81.66.65.22. E-mail : claude.dubois@univ-fcomte.fr**

Ile-de-France

Conférences de la section

Le prochain cycle annuel de conférences organisé par la section Ile-de-France débutera en janvier 2001. Ces conférences auront lieu à l'ENSCP (11, rue Pierre et Marie Curie) à 17 h, les jeudis 25 janvier, 1er mars, 29 mars, 26 avril et 31 mai 2001.

Le programme sera précisé ultérieurement.

- **Renseignements : J. Fraissard, UPMC, Lab. chimie des surfaces. Tél. : 01.44.27.60.13. Fax : 01.44.27.55.36. E-mail : jfr@ccr.jussieu.fr**

Normandie

Février 2001

Conférences de chimie organique de l'IRCOF (Institut de Recherche en Chimie Organique Fine)

Rouen

Les conférences ont lieu dans l'amphithéâtre J.M. Poirier à l'IRCOF.

- 1er février à 10 h 30 : *Synthèses de produits naturels : diènediynes et oxylipines*, par Patrick Pale (Université Strasbourg I).
- 15 février à 10 h 30 : *Synthèses diastéréosélectives de motifs propargyliques et homopropargyliques*, par Fabrice Chemla (Univ. Paris VI).

- **Renseignements : Gérard Plé, Université de Rouen, IRCOF, 76130 Mont Saint-Aignan Cedex. Tél. : 02.35.52.24.48. E-mail : gerard.ple@univ-rouen.fr**

Février-avril 2001

Séminaires de chimie organique

Caen

Ces conférences (université-ISMRA) sont organisées par l'École doctorale chimie-biologie, le DEA de chimie organique, la SFC, le LCMT, le CERMN et le Centre Cycéron. Elles ont lieu dans l'amphi 49, bât. Sciences 3, les vendredis à 11 h 15 (sauf précision contraire).

- 2 février, conférence de la section (titre non communiqué).
- 9 février 2001, J. Ardisson (université de Cergy-Pontoise) (titre non communiqué).

- 23 février, J.-J. Bourguignon (Faculté de Pharmacie, Strasbourg) : *Conception rationnelle de ligands de récepteurs de neuropeptides : du peptide au peptidomimétique.*
- 9 mars, C. Giusti-Spring (Pierre-Fabre Médicament) (titre non communiqué).
- 16 mars, A. Haudrechy (université Paris XI) : *Synthèses totales de l'Huperzine A et de la Fumagilline.*
- 30 mars, J. Levallois (université de Lille) : *Complexation, extraction et transport de cations par des polymacrocycles phosphorés.*
- P. Knochel (université de Munich, Allemagne) (date et titre non communiqués).
- 27 avril1, B. Crousse (Faculté de Pharmacie, Châtenay-Malabry) (titre non communiqué).

- **Renseignements :**
  - Marie-Claire Lasne.
  Tél. : 02.31.45.28.92. E-mail : lasne@ismra.fr
  - Michèle Croute.
  Tél. : 02.31.45.28.75. E-mail : croute@ismra.fr
  - Mihaela Gulea.
  Tél. : 02.31.45.28.97. E-mail : gulea@ismra.fr

CLUBS DE JEUNES

Montpellier

Nouveau bureau

Président :	Agnès Hervé
Vice-présidents :	Virginie Vicente
	Thierry Lioux
Secrétaires :	Luc Vellutini
	Jean-Charles Bres
Trésorier :	Frédéric Jeannot

Responsable bourse emploi jeunes locale : Anne Jochum

Responsable communication : Emmanuelle Juan

- **Agnès Hervé, Laboratoire de chimie organique, UMR 5076 CNRS-ENSCM, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5. Tél. : 04.67.14.43.18. E-mail : aherve@cit.enscm.fr**

PARRAINAGE

13-18 mai 2001

Gecom-Concoord 2001

Albé

- **Renseignements : Gecom-Concoord 2001, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex. Tél. : 03.88.41.62.90. Fax : 03.88.60.75.50. E-mail : gecomconcoord@chimie.u-strasbg.fr http://gecomconcoord.u-strasbg.fr**

NÉCROLOGIE

Nous apprenons avec tristesse le décès du Dr **Roger Firmenich**, membre d'honneur de la SFC. Nous adressons nos plus sincères condoléances à sa famille et à la société Firmenich (Genève).

ANALUSIS European Journal of Analytical Chemistry (EurJAC)

Sommaire du n° 8/2000 (octobre 2000)

Dossier

- What's new in luminescence spectroscopy : applications and recent trends, by J.-J. Aaron.
- Luminescence in organized media and supramolecular interactions : physicochemical aspects and applications, by D.A. Lerner, M.A. Martin.
- Usefulness of cyclodextrins for detection in molecular fluorescence. Application to xenobiotics and drugs, by P. Prognon, A. Kasselouri, M.C. Desroches, G. Mahuzier.
- Room temperature phosphorescence in cyclodextrins. Analytical applications, by A. Muñoz de la Peña, M.C. Mahedero, A. Bautista Sánchez.
- Capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection for natively fluorescent analytes, by C. Gooijer, S.J. Kok, F. Ariese.
- Principles and recent analytical applications of chemiluminescence, by A.M. García-Campaña, W.R.G. Baeyens.
- Luminescence methods in pesticide analysis. Applications to the environment, by J.-J. Aaron, A. Coly.
- Fluorescence techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine environment : an overview, by J.J. Santana Rodríguez, C. Padrón Sanz.

Original articles

- Clossed-vessel assisted microwave extraction of polychlorinated biphenyls in marine mussels, by N. Carro, I. García, M. Llompart.
- Free-electron lasers sources for scientific applications, by M.-E. Couprie, J.-M. Ortéga.
- Development of a thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for determination of styrene in air. Application to workplace air, by V. Fernández-Villarrenaga Martín, P. López Mahía, S. Muniategui Lorenzo, D. Prada Rodríguez.
- Use of preconcentration techniques applied to a MS-based « Electronic Nose », by E. Schaller, S. Zenhäusern, T. Zesiger, J.O. Bosset, F. Escher.
- Noise identification and sampling frequency determination for precise Pb isotopic measurements by quadrupole-based Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, by F. Monna, J.-L. Loiseau, B. Thomas, C. Guéguen, P.-Y. Favarger, R. Losno, J. Dominik.

BOURSE DE L'EMPLOI

Contact : Roselyne Messal, SFC.
Tél. : 01.40.46.71.64.
Confidentialité assurée.

Postdoc

97419 - Chercheur postdoc

AstraZeneca recrute pour son centre de recherches de Reims un chercheur postdoctoral en chimie thérapeutique.

AstraZeneca est le troisième groupe pharmaceutique mondial (CA 70 milliards de francs, 50 000 employés et 10 centres de recherches). Le centre de recherches AstraZeneca de Reims est animé par des scientifiques de haut niveau qui sont spécialisés dans la découverte de nouveaux traitements contre le cancer.

Ce poste conviendrait à un **jeune docteur en chimie organique de synthèse** désireux d'acquérir au cours d'un projet d'une durée de 2 ans une expérience significative des méthodes pluridisciplinaires de la chimie thérapeutique moderne.

Intégré dans une équipe internationale, ce chercheur utilisera largement les techniques de pointe de la chimie combinatoire ou de la chimie multiparallèle automatisée, et s'appuiera sur des études de modélisation moléculaire relatives au traitement de librairies chimiques. Il analysera les résultats biologiques *in vitro* obtenus afin d'établir les relations structure-activité destinées à poursuivre l'investigation des séries de molécules étudiées.

Les candidats à ce poste devront montrer des connaissances très significatives en chimie organique de synthèse moderne et faire part de résultats publiés dans des revues scientifiques internationales ; **un bon niveau en anglais courant est requis.**

- **Les lettres de candidatures (joindre CV, photo, réf. et résumé des travaux abordés et publiés) sont à envoyer à AstraZeneca, Secrétariat Centre de Recherches, Parc Industriel Pompelle, BP 1050, 51689 Reims Cedex 2.**
E-mail : catherine.compiegne@astrazeneca.com

Postes académiques

97420 - Maître de conférences (chimie inorganique - Paris VI)

Un poste de maître de conférences en chimie inorganique (section 32 du CNU) est susceptible d'être ouvert au concours à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) en mars/avril 2001.
Le candidat sélectionné assurera des enseignements (TD, TP) de chimie inorganique et chimie générale. Il intégrera une équipe de recherche spécialisée dans la synthèse des matériaux catalytiques au Laboratoire de réactivité de surface (LRS, UMR 7609 du CNRS), où il contribuera à développer de nouvelles thématiques liées à l'application de la chimie colloïdale, de l'électrochimie et de la photochimie. Le LRS possède une expérience internationale reconnue dans la rationalisation des phénomènes interfaciaux et le contrôle de la réactivité catalytique. Une présentation générale de ses activités peut être consultée sur le site internet du laboratoire : http://www.ccr.jussieu.fr/lrs/

Qualifications requises :
- Thèse de doctorat en sciences.
- Inscription sur les listes de qualification aux fonctions de maître de conférences.
- Expérience scientifique, sanctionnée par des publications, dans un des domaines suivants : chimie des matériaux inorganiques, catalyse hétérogène, chimie des métaux de transition, chimie colloïdale, techniques spectroscopiques appliquées à la caractérisation des solides.
- Un stage post-doctoral et un intérêt démontré pour l'enseignement scientifique (ATER, monitorat, éventuellement vacations), sont vivement souhaités.

Entrée en fonction : le 1er septembre 2001.

- **Contacts :**
- Dr Michèle Breysse, directrice du Laboratoire de réactivité de surface. Tél. : 01.44.27.60.33.
E-mail : breysse@ccr.jussieu.fr
- Pr. Jean-François Lambert.
Tél. : 01.44.27.55.19.
E-mail : lambert@ccr.jussieu.fr
Laboratoire de réactivité de surface (UMR 7609 CNRS), Université Pierre et Marie Curie.
Tél. : 01.44.27.55.19. Fax : 01.44.27.60.33.

Offres dans l'industrie

97366 - Chargé d'affaires

Une firme de capital investissements de forte notoriété nationale et internationale, recherche un chargé d'affaires pour rejoindre son équipe de pointe du **secteur santé**, un des principaux secteurs d'investissement de la société.
L'équipe a pour mission la prise de participations dans les métiers de la santé (biotechnologies, produits éthiques et non réglementés, composants, équipements, services aux entreprises du secteur...).
La fonction porte sur :
- la présélection d'investissements, la rédaction, l'analyse, et la défense de dossiers devant le comité d'investissement,
- le suivi des affaires,
- les relations avec les réseaux d'apporteurs d'affaires.

Profil du candidat :
- 26-31 ans
- Formation : pharmacien, chimiste, biochimiste, plus un MBA idéalement
- Bilingue anglais/français
- Pro-actif, très engagé professionnellement
- Esprit d'analyse et de synthèse, forte capacité de jugement
- Entregent, communicant, à l'écoute
- Esprit curieux, axé sur l'innovation et les évolutions en cours
- Expérience professionnelle de deux à six ans en R & D, accord de licence, produits ou business développement, ou de conseil de haut niveau spécialisé sur ce même secteur.

Ce poste qui offre un excellent potentiel d'avenir est basé à Paris.

97418 - Chef de fabrication dans l'industrie chimique

Un grand groupe recherche pour son établissement (1 500 personnes) un chef de fabrication.

Missions :
- assurer la marche courante d'une unité de fabrication en particulier, participer à l'adéquation entre les moyens techniques et le programme de fabrication,
- établir les consignes particulières de fabrication et de sécurité et être garant de leur application,
- suivre les dépenses de maintenance courante et être attentif au bon état de conservation des équipements : optimiser les consommations spécifiques et celles des utilités, et décider des priorités d'intervention des services techniques,
- optimiser l'utilisation de son personnel,
- en cas d'anomalie ou d'incident sur appel de ses chefs de postes : apprécier les moyens mis en œuvre, les avaliser ou les renforcer, en référer à sa hiérarchie,
- participer aux études d'amélioration techniques des procédés.

Profil :
- De formation **bac + 2**, avec au minimum une expérience réussie de chef de poste ou de chef de fabrication dans l'industrie chimique.

Le poste est situé en Moselle.

97422 - Commercial

Une société (Laboratoires d'essais et de contrôles) spécialisée en **chimie, microbiologie et toxicologie** recherche un commercial.

Missions :
- Prospection commerciale : étude du marché, identification de la cible clients, contacts téléphoniques, prise de RV, promotion de l'entreprise dans les secteurs non encore prospectés.
- Promotion des services : présentation de la gamme dans sa globalité auprès des clients en s'assurant de la faisabilité au niveau technique, qualité, coût et délai.
- Écoute des attentes afin d'apporter des solutions adéquates et sur mesure aux problèmes du client.
- Formuler et remettre une proposition complète au client.
- Dès accord commercial avec le client, transmettre au service commercial l'ensemble des données du dossier.
- Se tenir constamment informé des nouveaux services/produits développés, des changements techniques et du secteur concurrentiel (prix, tendances...)
- Établir un rapport régulier pour la direction sur les actions de prospections et de négociations en cours, des difficultés rencontrées et des besoins exprimés par la clientèle.
- Entretenir une relation étroite avec l'équipe technique et l'ensemble des collaborateurs.

Profil :
- Age requis : environ 30 ans.
- Formation : **minimum bac + 2**.
- Expérience : 1 à 2 ans d'expérience commerciale réussie dans un environnement technique. Le tempérament et la personnalité du candidat primeront sur son expérience.
- Bon sens relationnel et commercial, autonome, tenace, rigoureux et méthodique, chasseur, curieux, dynamique, ouvert d'esprit et capable d'évoluer au sein d'une entreprise.

Le poste est basé en région parisienne.

97424 - Directeur commercial

La filiale d'un groupe pharmaceutique recherche, pour son site de production de **chimie fine** agréé FDA, un directeur commercial.

Missions :
- Le candidat aura la responsabilité du développement commercial de l'activité de sous-traitance : production à façon de principes actifs et d'intermédiaires de synthèse destinés à l'industrie pharmaceutique. Pour cela, il aura pour mission de fidéliser et d'optimiser le portefeuille de clientèle.
- Véritable force de proposition, vous apporterez, en lien avec les différents services, une solution commerciale et technique adaptée aux besoins des clients.

Profil :
- De formation supérieure en chimie, vous justifierez d'une **forte expertise de la chimie pharmaceutique**.
- Autonome et d'un excellent relationnel, vous avez acquis une expérience dans un poste similaire.

CIBLAGE DES CELLULES DENDRITIQUES : UNE COMPOSANTE ESSENTIELLE DES VACCINS DE DEMAIN ?

Cyrille GRANDJEAN*, *SEDAC-Therapeutics*

Les progrès réalisés en immunologie ont permis de mettre en évidence la part prépondérante jouée par un groupe de cellules présentatrices d'antigènes, les cellules dendritiques, dans la réponse immune [1].

Les cellules dendritiques, au stade immature, sont disséminées sous la peau ou dans les muqueuses, où elles sont capables d'internaliser un grand nombre d'antigènes par endocytose ou grâce à de nombreux récepteurs membranaires.

La présence de signaux inflammatoires (cytokines) ou de molécules microbiennes (par exemple, les lipopolysaccharides, constituants de la paroi bactérienne) vont induire la maturation des cellules dendritiques : ces dernières vont apprêter les antigènes ingérés puis les exprimer à leur surface en association avec des molécules de classe I ou II du complexe majeur d'histocompatibilité, tout en migrant dans les organes lymphoïdes secondaires. La présentation de ces antigènes et l'expression de molécules de co-stimulation lymphocytaires vont permettre aux cellules dendritiques de recruter et d'activer des lymphocytes T naïfs, donnant lieu à des réponses humorales et cytotoxiques, réponses effectrices du système immunitaire. Qui plus est, la durée et l'amplitude de la stimulation va conditionner la différentiation des lymphocytes T en cellules mémoires [2].

Cette capacité unique à induire la prolifération de cellules T cytotoxiques et mémoires désigne les cellules dendritiques comme des cibles privilégiées pour le traitement d'infections virales et de pathologies cancéreuses par voie vaccinale.

En outre, la localisation des cellules dendritiques dans les tissus périphériques et le développement de techniques autorisant leur culture ex vivo les rendent attractives pour des voies originales de vaccination par voie orale [3] ou de thérapie cellulaire [4].

L'activation des cellules dendritiques reposant sur la capture et la présentation d'antigènes, il est possible de favoriser l'expression de ces antigènes au sein même de ces cellules en utilisant des vecteurs réplicatifs (vecteurs viraux, ADN plasmidique nu ou contenu dans des bactéries atténuées) ou de délivrer directement ces antigènes aux cellules dendritiques. Des toxines bactériennes recombinantes détoxifiées sont capables de délivrer sélectivement des antigènes hétérologues aux cellules dendritiques en se liant à leur membrane (adénylcyclase de *Bordetella pertusis*) ou à des récepteurs membranaires (Shiga-toxine de *Shigella dysenteriae*) [5, 6]. Des approches synthétiques, longtemps considérées comme marginales, viennent dorénavant compléter cet éventail de stratégies vaccinales. La conjugaison d'antigènes à des clusters de mannosides, obtenus par synthèse organique, assure non seulement le ciblage sélectif de ces antigènes vers les cellules dendritiques mais aussi l'induction d'une réponse immune fonctionnelle de 100 à 10 000 fois supérieure à celle obtenue pour ces mêmes antigènes non modifiés in vitro [7, 8]. La vectorisation par des hydrates de carbone permet le ciblage spécifique d'un récepteur membranaire, appelé mannose récepteur, exprimé par les cellules dendritiques. Ce récepteur est directement impliqué dans la clairance de glycoprotéines nocives ou d'agents pathogènes glycosylés et conduit à une activation particulièrement efficace des cellules dendritiques.

* SEDAC-Therapeutics - Institut de Biologie de Lille
1, rue du Pr Calmette - 59021 Lille Cedex
Cyrille.Grandjean@sedac-therapeutics.com

[1] Blanchereau J., Steinman R.M., *Nature*, 1998, 392, p.245.
[2] Lanzavecchia A., Sallusto F., *Science*, 2000, 290, p.92.
[3] Phalipon A., Sansonetti P., *Med. Sci.*, 2000, 8-9, p.905.
[4] Nestle F.O. et coll., *Nat. Med.*, 1998, 4, p.328.
[5] Guermonprez P. et coll., *J. Immunol.*, 1999, 4, p.1910.
[6] Carbonetti N.H. et coll., *Infect. Immun.*, 1999, 2, p.602.
[7] Grandjean C. et coll., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, 39, p.1068.
[8] Tan M.C.A.A. et coll., *Eur. J. Immun.*, 1997, 27, p.2426.SummaryInformation

DE LA CONCEPTION.....

... A LA FABRICATION

FLAMEL: expert de la libération contrôlée de médicaments administrés par voie orale et sous cutanée

FLAMEL TECHNOLOGIES

Dr. Gérard Soula, P.D.G.
soula@flamel.com

Stephen Willard, Finance
willard@flamel.com

Frédérick Simonin,
simonin@flamel.com

Michael Myers, Marketing
myers@flamel.com

Flamel Technologies
Parc Club du Moulin à Vent
33 ave. du Dr. George Levy
69693 Vénissieux Cedex
Tel: (33) 472 783 447
Fax: (33) 472 783 446

Flamel Technologies U.S.
2121 K. Street, N.W.
Washington, D.C. 20037
Tel : (1) 202 862 8400
Fax : (1) 202 862 3933