

Mensuel  
numéro

**11**

Novembre 2001

# **l'actualité chimique**



**Macrocycles :  
insertion  
et propriétés de transport**

**Cycles économiques  
et éléments chimiques**



# La Société Française de Chimie et ses revues

Après une phase quelque peu chaotique, les négociations sur le système européen de publications dans le domaine de la chimie se sont heureusement achevées. Un bilan est donc devenu possible. Du point de vue de la SFC, il est très positif. La SFC est dorénavant propriétaire ou copropriétaire de sept journaux scientifiques. *AL'Actualité Chimique* qu'elle possède en propre, s'ajoutent les titres suivants : *Chemistry A European Journal*, *European Journal of Organic Chemistry*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *ChemPhysChem*, *ChemBioChem* et *Analytical and Bioanalytical Chemistry (ABC)*.

Les cinq premiers de ces journaux sont produits et commercialisés par Wiley-VCH, le dernier par Springer Verlag à partir de 2002. Si l'on mesure le poids des diverses sociétés européennes partenaires à l'aune des parts de propriété, il est clair que la GDCh domine largement le système, mais la SFC en est incontestablement le dauphin. Ainsi la SFC est le partenaire scientifique principal de Wiley-VCH dans *ChemPhysChem* qui est le successeur du *Journal de Chimie Physique*. Elle est placée à égalité avec la GDCh dans *ChemBioChem* et dans *ABC* qui résulte d'une fusion entre *Fresenius* et *Analisis*.

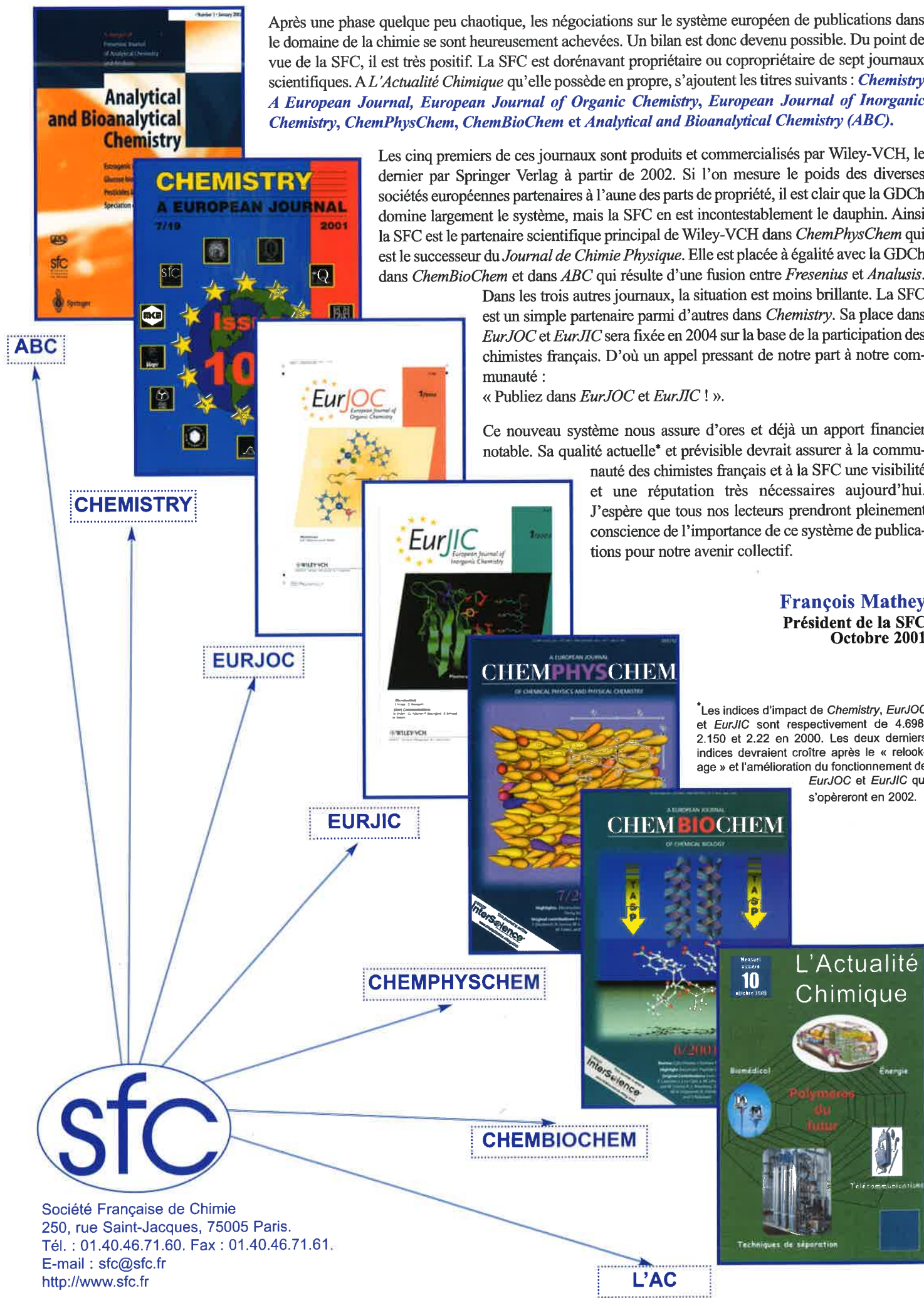
Dans les trois autres journaux, la situation est moins brillante. La SFC est un simple partenaire parmi d'autres dans *Chemistry*. Sa place dans *EurJOC* et *EurJIC* sera fixée en 2004 sur la base de la participation des chimistes français. D'où un appel pressant de notre part à notre communauté :

« Publiez dans *EurJOC* et *EurJIC* ! ».

Ce nouveau système nous assure d'ores et déjà un apport financier notable. Sa qualité actuelle\* et prévisible devrait assurer à la communauté des chimistes français et à la SFC une visibilité et une réputation très nécessaires aujourd'hui. J'espère que tous nos lecteurs prendront pleinement conscience de l'importance de ce système de publications pour notre avenir collectif.

**François Mathey**  
Président de la SFC  
Octobre 2001

\* Les indices d'impact de *Chemistry*, *EurJOC* et *EurJIC* sont respectivement de 4.698, 2.150 et 2.22 en 2000. Les deux derniers indices devraient croître après le « relookage » et l'amélioration du fonctionnement de *EurJOC* et *EurJIC* qui s'opéreront en 2002.



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



## Rédaction

**Rédacteur en chef :** Bernard Sillion

**Rédactrice en chef adjointe :** Séverine Bléneau

**Secrétaire de rédaction, maquettiste, webmaster :**  
Évelyne Girard

**Secrétaire de rédaction, activités de la SFC, BDE :**  
Roselyne Messal

**Chargés de rubrique :** Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)

**Comité de rédaction :** P. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), M. Carrega (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), Y. Gauduel (div. Chim. phys.), J.-S. Girardon (club de jeunes), J.-F. Gruson (IFP), J.-F. Lambert (div. Cat.), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide).

**Journalistes stagiaires :** E. Champion, C. Droniou.

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

## Édition

**Société Française de Chimie**

E-mail : [ac@sfc.fr](mailto:ac@sfc.fr) - <http://www.sfc.fr>

**Directeur de la publication :** François Mathey, président de la Société Française de Chimie

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

**Maquettage articles :** e-Press, 197, Bd Zerkouni 20000 Casablanca (Maroc)

**ISSN 0151 9093**

**Commission paritaire n° 0402 G 75884**

## Diffusion

**EDP Sciences S.A.**

7, avenue du Hoggar, PA de Courtaboeuf, BP 112, 91944 Les Ulis Cedex A. <http://www.edpsciences.org>  
Tél. : 01 69 18 75 75 - Fax : 01 69 86 06 78

**Marketing :** Catherine Duval

**Publicité :** Céline Hoarau, EDP Sciences

Tél. : 01 55 42 80 52 - Fax : 01 46 33 21 06  
[hoarau@edpsciences.org](mailto:hoarau@edpsciences.org)

• **Index des annonceurs :** p. 65.

## Couverture

Champ de maïs transgénique.

Photo : Monsanto. DR.(voir article p. 3).

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant 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.

## 2 Éditorial

Toulouse, par **B. Sillion**

## 3 Recherche

- 3 **Detection of genetically modified foods. Past and future, par B. Pöpping et H. Broll**
- 13 **Mouvements d'ions métalliques le long de squelettes macrocycliques, par C. Dieleman, C. Jeunesse et D. Matt**
- 18 **Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat, par G. Crini, M. Morcellet et N. Morin**

## 26 Industrie

- 26 **BASF : le choix de la chimie, par E. Champion**

## 30 Enseignement

**Les travaux pratiques**

- 30 **Qualité de l'eau : dosage des nitrites et nitrates, par J. Renaudin**

## 35 Histoire de la chimie

- 35 **Chronologie de la découverte des éléments chimiques et cycles de Kondratiev, par I. Brissaud et M. Bernas**

## 42 Informations générales

## 50 Livres et médias

## 57 Manifestations

- 57 **Kunststoffe 2001 : BASF donne le ton, par G. Schorsch**
- 60 **Gecom-Concoord 2001. Albé, 13-18 mai 2001, par le Comité d'organisation**
- 62 **Réflexion prospective sur les polymères conjugués. Compte-rendu des ateliers EPF et GFP, par HA.-J. Attias et J.-C. Daniel**
- 64 **Calendrier**

## 67 Activités de la SFC

## 71 Bourse de l'emploi

## 72 Courrier des lecteurs

### Tarifs 2001 - L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

#### Particuliers/institutions

France 1 100 FF (167,69 €)  
Étranger 1 325 FF (201,99 €)

#### Étudiants\*

France 420 FF (64,02 €)  
Étranger 660 FF (100,61 €)

#### Membres de la SFC

nous consulter

[\*] sur présentation de la carte d'étudiant

#### 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 (18,29 €)



## Toulouse

**D**evant l'ampleur de la catastrophe de Toulouse, les chimistes partagent l'émotion de toute la population et se sentent particulièrement concernés par l'explication et la compréhension du phénomène. Cette fabrication est très ancienne et je suis convaincu que tous ceux qui peuvent disposer d'une bibliothèque scientifique sont allés lire la partie du « Traité de Pascal » décrivant la chimie du nitrate d'ammonium.

Malheureusement, il faut plus que la lecture d'un traité général pour comprendre et expliquer un tel drame. Il importe de se garder de toute hypothèse trop simplificatrice et, seule, une enquête conduite par des spécialistes pourra avancer une explication. La Grande Paroisse a annoncé la mise en place d'une commission d'enquête composée de spécialistes du groupe (Grande Paroisse et Atofina), de la SNPE et d'experts internationaux du monde universitaire ou de grands organismes (voir p. 42). Les résultats de cette enquête pluridisciplinaire seront rendus publics ; alors, peut-être, un débat permettra de faire avancer la connaissance dans les risques chimiques.

■ Un journal comme le nôtre ne peut prétendre aborder avec compétence tous les aspects du risque, en particulier tout ce qui touche à la réglementation et au domaine de la sociologie. Par contre,

nous devons sans doute consacrer plus de moyens aux aspects chimiques du risque. Autrefois, on publiait des résultats négatifs (c'est en s'inspirant d'une publication d'Adolf von Baeyer sur les « résines » obtenues lors de la condensation du formol sur le phénol que, 25 ans après, Leo H. Baekeland a mis au point le premier polymère synthétique en 1907), et la description des protocoles expérimentaux était très précise. Nous pourrions apporter une contribution en publiant des articles consacrés aux réactions dangereuses et en renforçant ainsi notre rubrique « Hygiène et sécurité ». Il existe sans doute dans les archives des laboratoires et des centres de développements industriels et dans les laboratoires universitaires des observations consignées sur des incidents ou accidents dont la communauté pourrait tirer profit pour une meilleure sécurité dans les laboratoires et installations.

■ Nous faisons appel à tous les collègues qui disposent de ces informations pour qu'ils les adressent à la rédaction. En les publiant, nous rendrons aussi hommage aux victimes de Toulouse.

**Bernard Sillion**  
Rédacteur en chef





# Detection of genetically modified foods Past and future

**Bert Pöpping and Hermann Broll**

## Résumé **Détection des aliments génétiquement modifiés**

Le soja de Monsanto et quelques variétés de maïs transgéniques sont les plus connus des plantes génétiquement modifiées en Europe. On les trouve sous diverses formes dans environ 30 000 denrées alimentaires. Les associations de consommateurs ont poussé la Communauté Européenne à proposer de réglementations obligeant à préciser la présence de produits transgéniques dans les aliments. Dans les pays hors de l'Union Européenne, ces réglementations sur les aliments contenant des produits génétiquement modifiés dépendent du pays considéré et cela va de la non obligation d'étiquetage jusqu'à l'interdiction d'importation.

Les produits génétiquement modifiés tels que maïs et soja ne diffèrent ni en structure macroscopique ni en goût des produits originaux, et il est nécessaire pour pouvoir les identifier de développer des méthodes de détection qui peuvent reconnaître les variétés contenant des séquences transgéniques. Plusieurs méthodes ont été développées et validées. On trouve des méthodes physico-chimiques (tel le MALDI-TOF), des méthodes basées sur les protéines (ELISA), jusqu'à la technique la plus usuelle basée sur l'utilisation de l'ADN (PCR et PCR en temps réel). Les principes de ces méthodes sont discutés et les limites de chacune d'elles sont expliquées dans l'article.

**Summary** The best-known examples for genetically modified crops in Europe are the Roundup Ready soybean from Monsanto and the various transgenic maize varieties. These can be found in various forms in an estimated 30.000 food-products. Consumer concern prompted the European Commission to issue labelling regulations for food-products which require the presence of transgenic material to be indicated. In countries outside of the European Union, these regulations tend to differ from country to country, ranging from no labelling requirements to import bans on products containing genetically modified material. Most genetically modified materials (maize kernels, soy beans) do not differ morphologically or in taste from their conventional counterparts, and in order to enforce the labelling regulations, detection methods are required which can distinguish the varieties containing the transgenic sequences. Several methods for the detection of transgenic material have been developed and validated. These range from physico-chemical (MALDI-TOF) and protein based methods (ELISA) to the most frequently used DNA-based methods (PCR, real-time PCR). The basics of these methods are discussed and the problems and limits of each method explained.

**Mots-clés** **Aliments, plantes transgéniques, modifications génétiques, détection, analyse quantitative, réaction en chaîne des polymérase.**

**Key-words** **Food, transgenic plants, genetic modifications, detection, quantitative analysis, polymerase chain reaction.**

1996 the first large-scale production of genetically modified (GM) crops was launched: cotton, soybeans, maize, canola (rapeseed), tomatoes, potatoes and squash. A summary of crops approved for food-use in Europe can be found in *table I*. Transgenic plants were grown on about 3 million hectares in Canada and 30 million hectares in the US in 2000 [1]. It is estimated that 0.5 million hectares of transgenic crops were grown in China. The major producers of transgenic crops are the US (approximately 70% in 2000), Argentina (20%), and Canada (7%). The projected global market for transgenic plants in the year 2005 is 6 billion dollars. In Europe the first GM food product, tomato puree, was introduced to the UK in February 1996 by Sainsbury's and Safeway.

GM crops have been created for two main reasons: to increase the yield of a crop and to improve the food quality. The yield of a crop can be increased by introducing resistances/tolerances to herbicides, insecticides and certain diseases, by enhancing the productivity or by improving storage, transport and harvest characteristics. As an example for the latter, a genetically modified tomato has been created which skin is more resistant to pressure so that

tomatoes at the bottom of a container don't get squashed that easily. Food quality, on the other hand, can be improved by increasing the synthesis of desired and decreasing the synthesis of undesired compounds (e.g. fatty acid composition, anti-nutritional compounds). In addition, by alteration of metabolic pathways, new substances can be synthesised. As an example for the latter, genetically modified oilseed rape has been created with a high content of oleic acids which are thought to be beneficial to human diet.

Of course, one must not forget the third reason for creating genetically modified crops: the economical advantage to biotechnology industry and the farmer and, potentially, the consumer.

The best-known examples for genetically modified crops in Europe are the Roundup Ready soybean from Monsanto and the Novartis Bt-176 corn which got their approval for food-use in Europe in 1996 and 1997, respectively (covered by EC Decision 96/281/EC and EC Decision 97/98/EC). The Monsanto Roundup Ready soybean has a tolerance to the herbicide glyphosate. This is done by expressing a protein in the plant which is only little sensitive to this herbicide. To achieve this, a gene from *Agrobacterium tumefaciens*, strain CP4 is



# RECHERCHE

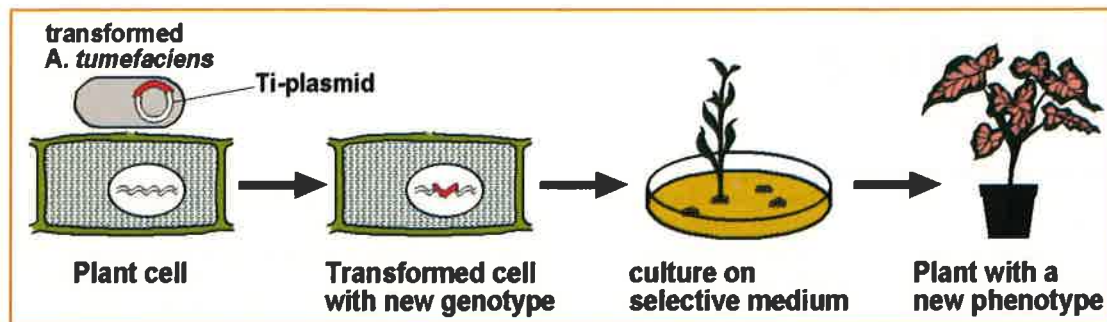


Figure 1 - **Plant transformation.** Genetically modified DNA is inserted into *Agrobacterium tumefaciens*, typically on the Ti plasmid. Plant cells are then transfected with the genetically modified DNA and a plant is re-grown from these cells. This new plant contains the genetically modified DNA in each cell and carries new properties (e.g. new phenotype).

introduced into that plant which encodes a protein very similar to the plant's own protein, with the difference that the bacterial protein is only marginally affected by glyphosate. The way genes are introduced and proteins are expressed is summarised in *figure 1*.

The Novartis Bt-176 corn, also known under the trade-names « Maximizer » and « Knockout », was created by introducing a gene from *Bacillus thuringiensis* (Bt) into the corn which expresses the Bt toxin protein (also called *cryIA*). The protein is lethal to certain insects (*Lepidoptera*, e.g. European Corn Borer) when feeding on the plant but is not toxic to other species because their cells do not have receptors for this protein (i.e. the protein is simply ignored).

Why has the detection of genetically modified food become necessary? There is only one reason: to allow the final consumers to make an informed choice whether a food is produced from a GMO or not. The food safety assessment is in all cases the prerequisite for the placing on the market of Novel Foods.

## Current labelling regulations

The central regulation for labelling of food or food ingredients consists of or contains genetically modified organisms (GMO) or produced from is the EC Novel Food Regulation [2]. In article 8 of this regulation, it states that labelling is mandatory if « any characteristic or food property such as composition, nutritional value or nutritional effects or intended use of food [...] renders a novel food or food ingredient no longer equivalent to an existing food or food ingredient ». This regulation did not apply to Monsanto Roundup Ready<sup>®</sup> soya and Novartis Bt-176<sup>®</sup> maize since these products were already on the market. In September 1998, the EC

Regulation 1139/98 [3] came into force. This regulation applies the general principles of Regulation 258/97 specifically to those two products. Labelling is triggered by detectable recombinant DNA or the resulting novel proteins and defines the wording for specific cases. Products exempt from labelling under these regulations are additives, flavourings and extraction solvents.

As published in the *Official Journal of the European Communities* on the 10<sup>th</sup> of January 2000, the EC Regulation 1139/98 is amended by implementing a tolerance level for adventitious contamination with GMO's. A specific labelling is not required when material derived from GMO is present in a food no higher than 1% of the food ingredients individually considered and the presence of this material is adventitious (EC Regulation 49/2000). Because additives and flavourings are excluded from the scope of the EC Regulation 258/97, specific labelling was not required. EC Regulation 50/2000 laid down that additives and flavourings derived from GM material must be subject to labelling requirements. This is the case where the specified additives or flavourings contain protein and/or DNA resulting from genetic modification. These regulations (49/2000/EC and 50/2000/EC) came into force 90 days after publication in the *Official Journal of the European Commission*.

Outside the European Community several countries have implemented or plan to implement regulations concerning products obtained through genetic modification for placing into the market. A summary can be found in *table I*.

## Negative list

EC Regulation 1139/98 also establishes the principle of a negative list for « [...] specific foodstuffs in which neither protein nor DNA





Table I – GMO labelling regulations in different countries.

Country	Labelling	Status	Language	Special provisions / Thresholds
Japan	Proposed to mandate labelling released 29/11/99	Effective 1/4/2001	« GM » and « non-GM »	« Main ingredients » – top 3 or over 5%
Korea	Released labelling proposal 11/99	Effective 1/3/2001 for commodities, 12/7/2001 for processed foods	« Recombinant food », food using recombinant « X »	Labelling for top 5 ingredients for 27 corn, soy or bean sprouts
Malaysia	Biosafety legislation under consideration	Advisory committee formed 5/99		Possible registration and product labelling requirements
Mexico	Labelling under consideration	4/00 Senate passes bill to mandate labelling – house action on hold	« Transgenic food »	Would require labelling for trait
Norway	Mandatory labelling	Implemented 1998	« Genetically modified X » or produced from...	2.0% threshold for finished products or ingredients
Poland	Registration and labelling required	Effective 11/99		
Russia	Mandatory labelling	Became effective 1/7/2000	Genetically modified « soy » or « produced on the basis of... », no « GMO-free »	Provides for a negative list
Saudi Arabia	Mandatory labelling and certification	Effective 1/12/01	Triangle containing « Contains genetically modified product » (in English and Arabic)	Import certification required, safety approval in country of origin required
Sweden	Mandatory labelling	Effective	EU regulations	Does not provide for GM-free claims
Switzerland	Mandatory labelling	Effective	Produced from genetically engineered « X » or GVO product	1.0% threshold for labelling, 0.2% threshold « GVO-free »
Taiwan	Leaning toward voluntary labelling	No legislation drafted	Unknown	
Thailand	Mandatory labelling under consideration	No legislation drafted yet	Unknown	
Turkey	To require GMO-free certification for imports	Effective 1/2001		
USA	For safety, nutrition or allergen reasons – not substantially equivalent	FDA policy adopted 5/92		Labelling of characteristic – not of process or GM origin. Developing voluntary labelling requirements

resulting from genetic modification is present [...]. A list of products not subject to the additional specific labelling requirements shall be drawn up under the procedure laid down in Article 17 of Directive 79/112/EEC, taking account of technical developments, the Scientific Committee on Food and any other relevant scientific advice » [4]. At present, a number of food ingredients and final products are considered as possible inclusions on such a negative list: starch derivatives (maltodextrin, glucose etc.), protein hydrolysates highly heat-treated finished products, refined oils,

purified enzymatic preparations, sugar and soy sauce [5].

## Detection of GM foods

The detection of genetically modified plants can have several targets: newly synthesised compounds like fatty acids, a newly expressed protein or nucleic acids (DNA or RNA).

As explained in *figure 1*, DNA is the blueprint of each cell, that is transcribed into the less stable RNA which itself is then translated into a protein.



# RECHERCHE

Depending on the processing, a food containing GM material undergoes one or several processing steps (e.g. heating, pressure, etc.) inducing degradation of the above mentioned compounds. As RNA is a highly unstable molecule which usually does not survive any processing, it is not considered a target for detection. Furthermore, in future genetic modification can be carried out by introducing regulatory sequences, which will not be transcribed into RNA.

## Analysis of samples without genetically modified DNA present

For GM food where genetically modified DNA is no longer present in the sample, two types of detection are possible:

- If a new chemical compound (e.g. a new fatty acid) is produced by an altered metabolism as consequence of the genetic modification, this could be tested for by chemical analysis (GC-MS, NMR, FPLC, etc.) or by immunological analysis (ELISA, Western blot). This is, provided the compound is not naturally occurring in the food. Anticipated problems using these methods are cross-reactivity of antibodies and the extensive purification procedures required for GC-MS and NMR.

- If the gene product (protein) is tested for, several options are available:

- **Chemical detection** of the transgenic protein using GC-MS, FPLC or CE. In all cases the expression level of the protein will limit the usefulness of these methods: in approved crops, the expression levels of transgene products in parts of plants used for human consumption are below 0.06%, with most in the lower ppm range and some even in the ppb or ppt range [6]. However, for the detection of chymosyn produced from genetically modified organisms, FPLC has been used successfully. Here the production process for chymosyn from bacteria and cattle results in different characteristic FPLC profiles which can be used for identification [7].

- **Immunological detection** of the transgenic protein using Western Blot or ELISA. In the case of a Western blot, the protein is extracted from a

food and immobilised on a membrane (e.g. nitrocellulose). The proteins bound to the membrane are then immersed in a solution containing an antibody which specifically recognises the target protein (e.g. the protein from *Bacillus thuringiensis* in the Novartis Bt-176 corn). The antibody is coupled to an enzyme which catalysis a colour reaction. The intensity of the colour developed on the membrane is proportional to the amount of protein detected by the antibody. In case of ELISA, the same underlying principle is used but the protein is bound to a well of a microtiter plate instead of a membrane. These plates can have up to 300 wells and most parts of this method can be automated. Western Blot for routine GM analysis is not suitable because it is very labour intensive but ELISA offers a number of benefits, including quantitative analysis and high throughput. Several companies/organisations have developed ELISA GM detection systems [8] and one of them has been successfully ring-trialled in Europe for raw and partially processed materials [9]. However, a significant drawback of ELISA systems is that the transgenic proteins may not be expressed in the part of the plant that is used in food-production. As an example, the Bt toxin protein is expressed in the green parts of the plant but not in the maize kernels. Therefore, protein detection using antibodies would not be successful in the maize kernels. Consequently, for maize covered by the above decision, a DNA analysis has to be performed. From the statement in the open call for the EC Tender XXIV/98/A3/001 [10] it appears that DNA methods for the detection of GM products are preferred by the EC at present. This is based on preliminary results from research laboratories. To date, no samples have been identified in which protein but no DNA was found, whereas samples containing only DNA and no detectable protein have been identified. This is the reason why this study focuses on DNA detection methods.

## Analysis of samples with genetically modified DNA present

In samples where the genetically modified DNA is present, all exogenous DNA present may be suitable for GMO detection (figure 2):

- (a) promoter sequences,
- (b) the introduced gene,
- (c) endogenous terminator sequences,
- (d) marker genes used for selection of transformed organisms.

The promoter serves as start signal to switch-on gene expression and the production of the protein.

CE:	Capillary Electrophoresis
DNA:	deoxyribonucleic acid, the blueprint of each cell
ELISA:	Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay
EtBr:	ethidium bromide
FPLC:	Fast Protein Liquid Chromatography
GC-MS:	Gas Chromatography – Mass Spectrometry
NMR:	Nuclear Magnetic Resonance
RNA:	ribonucleic acid: is transcribed from the DNA



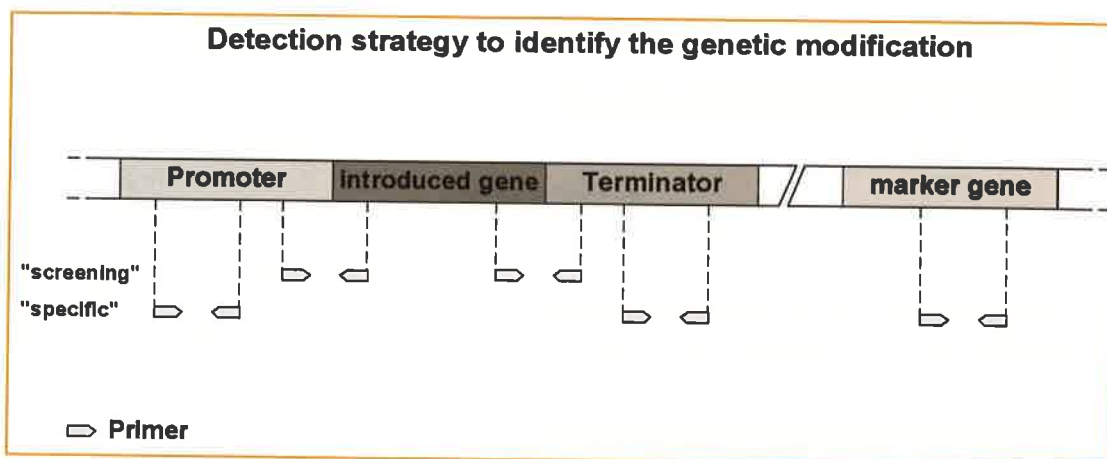


Figure 2 - **The transgenic construct.** This typically consists of the promoter (« on-switch »), the gene coding for the new characteristic of the plant and the terminator (« stop-signal »). In some cases, for easy identification of transgenic plants, a fourth element is introduced: the marker gene. This can be an antibiotic resistance gene which allows the successfully transformed plant cells to grow on medium containing ampicillin while the untransformed cells will die.

In many of the approved plants the 35S promoter derived from the Cauliflower Mosaic Virus (CaMV) is found.

The induced gene encodes the new protein. The gene can either occur naturally or can be fully synthetic, i.e. consist of a sequence of nucleic acids which do not occur naturally and had to be synthesised in a laboratory.

The terminator sequence is the stop-signal. The terminator in many of the approved plants is derived from the nopaline synthase gene (NOS) of *Agrobacterium tumefaciens*, a common soil bacterium. This terminator is called NOS or NOS 3'. Although any of the elements mentioned could serve as a target for the detection of genetic modifications, the sequences to be used for this task have to be chosen carefully.

In some cases sequences can be amplified from a food sample that is due to contamination by bacteria or viruses [11]. As both the 35S promoter of CaMV and the NOS terminator of *Agrobacterium tumefaciens* occur naturally, the presence of one of these sequences is not necessarily evidence for the presence of transgenic material. However, the presence of both sequences in a tested sample strongly indicates the presence of genetically modified material. But the optimal strategy to test for sequences not occurring naturally, i.e. to amplify overlapping areas comprising the promoter and gene, i.e. a sequence arrangement which had to be created in a laboratory. This has been done successfully in the case of glyphosate resistant crops (Roundup Ready cotton and soybeans) and the insect resistant maize (Bt maize). A ring-trial organised by the Federal Institute for Health Protection of Consumers and Veterinary

Medicine (BgVV) with partners from Austria, Switzerland and Germany has been finalised for Roundup Ready soybeans and Bt-176 and Bt-11 maize [12].

## Preparation of samples

The extraction procedure for DNA has to be optimised for samples from different foods, but the standard procedure of guanidiniumisothiocyanate, proteinase K and sodium dodecyl sulphate with a subsequent phenol chloroform extraction are applicable to most foods. As an alternative the chaotropic CTAB is used for DNA extraction in a broad range of different processed food sample. Commercially DNA extraction kits from different suppliers have been tested successfully, too. The subsequent PCR is highly dependent on the successful DNA extraction.

## Screening methods

As mentioned above about 80% of the world-wide approved GM crops contain the CaMV 35S promoter and/or the NOS terminator. By using primers in PCR specific for the promoter or the terminator, a large amount of samples can be screened for GM sequences. In the case of a positive result, a subsequent PCR with specific primers for the GM crop can be carried out. Screening PCRs to detect the CaMV 35S promoter or the NOS terminator have been successfully tested by the BgVV in ring trials with GM tomatoes and the Roundup Ready soybeans. On the European level a similar ringtest was organized by the Joint Research Center in Ispra, Italy (Lipp, 1999).



# RECHERCHE

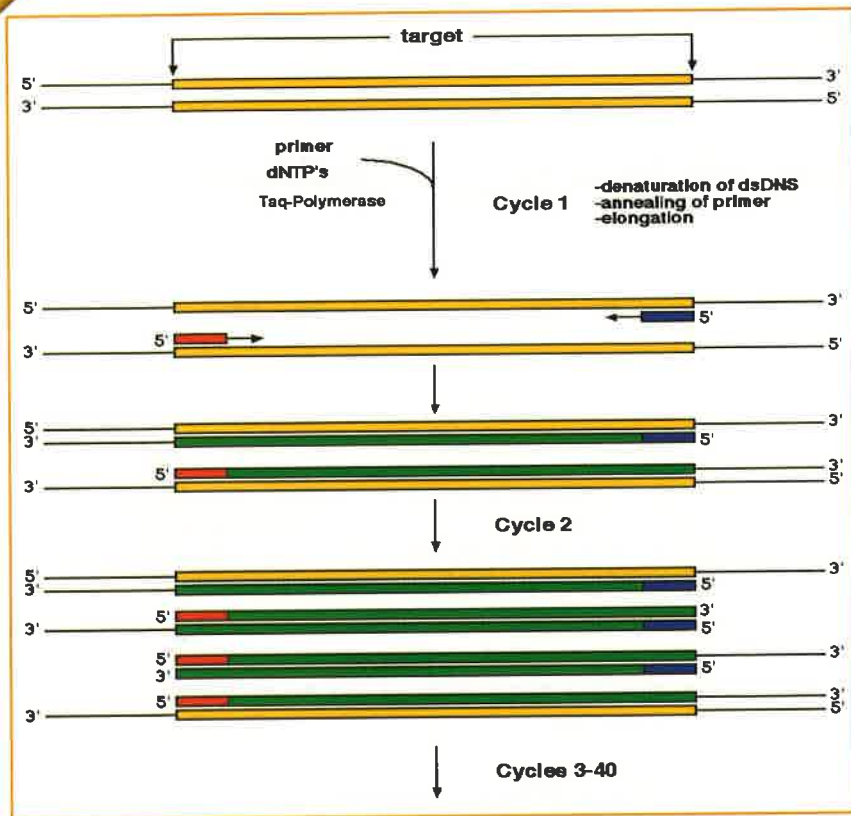


Figure 3 - **Polymerase chain reaction (PCR)**. PCR is an amplification process in which the target DNA (e.g. transgenic DNA sequences) are amplified in amounts that allows visualisation on an agarose gel after staining the DNA with special intercalating colours.

## The specific detection

The detection can be performed in several ways:

a) **Selective amplification**: a specific region of the introduced gene is amplified using specific primers which anneal to the sequence and the product is then amplified by standard PCR (figure 3). The products are then separated on an agarose gel or polyacrylamide gel and visualised by staining with EtBr (figure 4). Problems can arise from non-specifically amplified products that could give rise to false-positives. These can be excluded by using a nested PCR where after amplification of a longer sequence with specific primers an internal part of the amplified sequence is re-amplified using a different set of primers which specifically anneal to internal sites. To exclude possible food contaminants as mentioned above, primers are usually designed to detect the construct which does not occur naturally, rather than sequences

which can also occur in certain viruses or bacteria (e.g. for Roundup Ready soya and Bt maize products). Problems occur if polymerase chain reaction (PCR) inhibitors are present in the food matrix. In particular  $\text{Ca}^{2+}$  ions compete in the PCR with the essential  $\text{Mg}^{2+}$  ions and cause inhibition of enzymatic activities. The effect can be reversed by addition of excess  $\text{Mg}^{2+}$  ions. Other inhibitory substances present in some food matrices are high levels of hydrolysed proteins, presumably due to coagulation during PCR. Also specific plant polysaccharides (dextrane sulfate and gum ghatti) strongly inhibit PCR. In the latter case, inhibition can be reversed by additions of non-ionic detergents. In addition, causes for false negative results can be the presence of DNA-degrading nucleases. On the other hand, most salts, oils, carbohydrates and amino acids do not cause inhibitory effects on the PCR. Some detergents like CTAB and SDS also reduce the efficiency of the PCR at low concentrations ( $> 0.001\%$ ). Another possible cause of PCR inhibition is the presence of

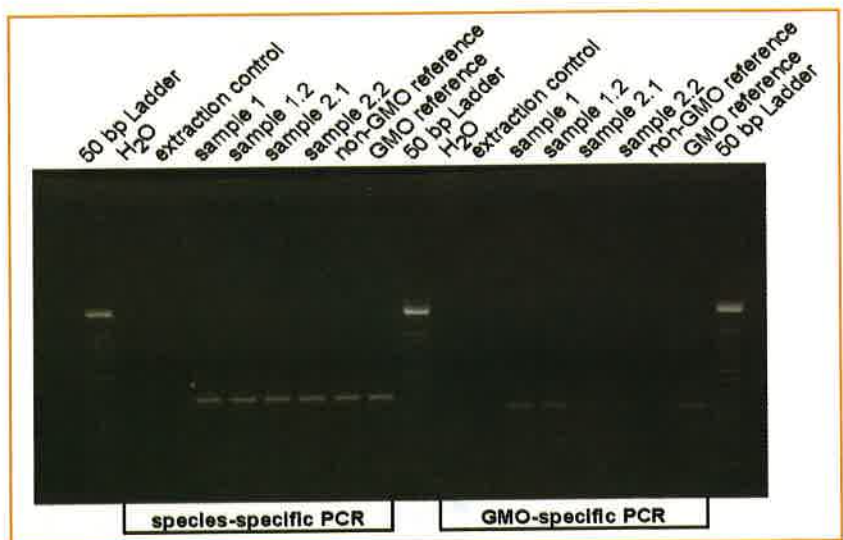


Figure 4 - **Agarose Gel** showing control and GMO-specific PCR. All samples contain the control DNA sequence (« species-specific PCR ») but only samples containing transgenic material also contain the GMO-specific DNA. The horizontal bands in sample 1 and 1.2 show the transgenic DNA being present.





polyamines (spermine and spermidine), which are known to inhibit restriction enzymes and Taq polymerases at certain concentrations [13]. These polyamines can easily be carried over in the purification steps.

b) **Hybridization:** a sequence complementary to the target sequence is designed and labelled (either « cold-labelled », i.e. with Digoxigenin (DIG), biotin or « hot-labelled » with radionuclides, i.e.  $^{32}\text{P}$ Phosphorous). The sequence is then hybridized to the target sequence and detected by exposure of x-ray film or Phosphoimager ( $^{32}\text{P}$ ) or by monoclonal antibodies (DIG, biotin). The target sequence is usually transferred onto a membrane (e.g. nitrocellulose). These techniques are not considered useful for routine application. However, two commercially available systems in conjunction with PCR, ABI Prism 7700™ [14] and Lightcycler™ [15], based on the hybridization technique as detection method, appear to have a number of advantages over conventional hybridization techniques and allow high throughput of samples as well as quantitation.

c) **ELISA-PCR:** several variations of this technique are known to perform well. The first step is the PCR where primers are used which have been labelled with molecules which can be recognised by commercially available antibodies (e.g. biotin, DIG). The labelled primers anneal to the exogenous gene or construct and amplify a fragment of it. The next stage differs depending on the type of ELISA. In one variation, the ELISA plates are coated with antibodies recognising the substance one or both primers are labelled with. The amplicons, i.e. the fragments amplified during the PCR, will therefore be bound to those molecules in the ELISA well (trap). In the following step, a specific sequence which itself is labelled with a different molecule recognisable by a commercially available enzyme-coupled antibody is hybridised to the trapped amplicon and detected by either a colour- or chemiluminescent reaction. In a variant, a sequence complementary to a region of the amplicon is already covalently bound to a CovaLink™ plate, an ELISA plate made from a plastic which preferentially binds nucleic acids. The amplicon from the PCR reaction is hybridised to this sequence and in a subsequent step another probe which is labelled with a molecule recognisable by a commercially available enzyme-coupled monoclonal antibody is hybridized to another part of the amplicon and detected by either a colour- or chemiluminescent reaction (figure 5). The systems are more time consuming than standard PCR but have a higher specificity. If the systems have a

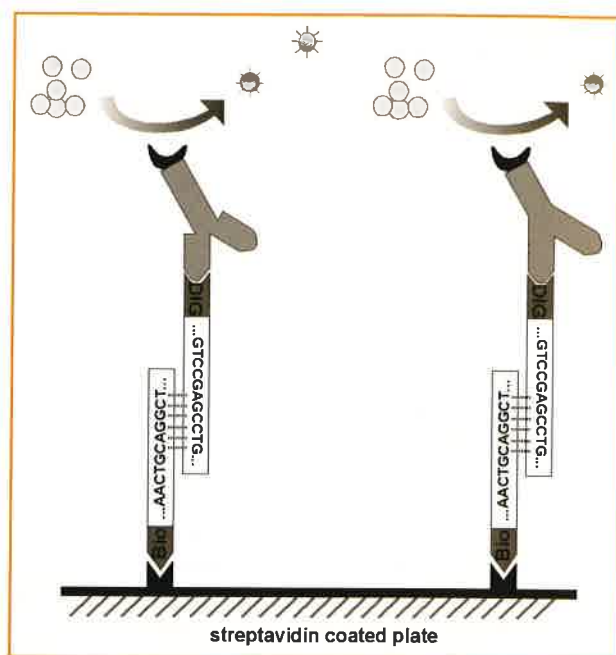


Figure 5 - **PCR ELISA.** The DNA is amplified using specific biotinylated primers which are bound by the streptavidin-coated plate. Complementary « detection » sequences containing a digoxigenin (DIG) label hybridise to the DNA and are recognized by an anti-DIG antibody which is coupled to an enzyme catalysing a colour reaction. The colour-intensity is proportional to the number of target sequences hybridised to the target DNA.

distinct advantage over real-time analysis (Taqman, Light Cycler) is questionable.

## Common problems of the different methods

### DNA quality

Very common detection problems arise with highly degraded samples. DNA exhibits variable stability depending on the environmental, the physical and enzymatic conditions. All assays require products that contain intact DNA sequences in the region where the primers for the detection should anneal. Primers should be designed to amplify target sequences which are not longer than 100-200 bp in order to allow detection of genetically modified sequences in processed food. In the case of bread [16], canned corn [17] and soybean protein preparations [18], it was shown that the typical fragment size is smaller than 300 bp.

### PCR analysis

One problem of PCR analysis is to design primers that clearly discriminate between transgenic and native organisms. This means the amplified sequence has to be unique to the transgenic organism. The detection of a fusion of a viral



promoter (35S) and the synthetic sequence from *Bacillus thuringiensis* (cryIA) has not been found to occur naturally. And although this is no proof for absence, it gives a more reliable basis for the identification of transgenic plants. The detection of marker genes in transgenic plants again poses the question of ambiguity since plants are hosts for many different micro-organisms and viruses and many marker genes used for plant transformation are of bacterial or viral origin. A positive result from a PCR could be due to bacterial contamination of the plant DNA preparation. It is currently impossible to exclude all uncertainty from the PCR analysis. However, in the absence of other, at least equally efficient and sensitive detection methods, standard PCR is used in most laboratories for the detection of genetically modified material.

## Quantification

### Threshold limit

EC Regulation 49/2000 introducing a 1% threshold limit above labelling is required. Consequently quantitative methods have to be applied to food sample for compliance with the 1% threshold. The Swiss national ring-trial using competitive PCR (see also « Validation of Detection systems and Projects for the Development of Detection Methods for GM materials ») was based on a 2% threshold level.

Apart from the European Community, some other countries have already introduced a threshold level: Norway has introduced the 2% threshold level several years ago and Switzerland has, on the 1<sup>st</sup> July 1999, introduced the 1% threshold level [19]. Australia and New Zealand have also introduced a 1% threshold level.

PCR is an extremely sensitive method which can detect 0.01% of GM DNA in an assay. But this technology is qualitative and not quantitative. Therefore, even products with very low but detectable levels of GM material (e.g. by adventitious co-mingling) would have to be labelled. However, as it is the opinion of the EC Economic and Social Committee on « Genetically modified organisms in agriculture – Impact on the Common Agricultural Policy » that the concept of a threshold limit should be introduced, one has to

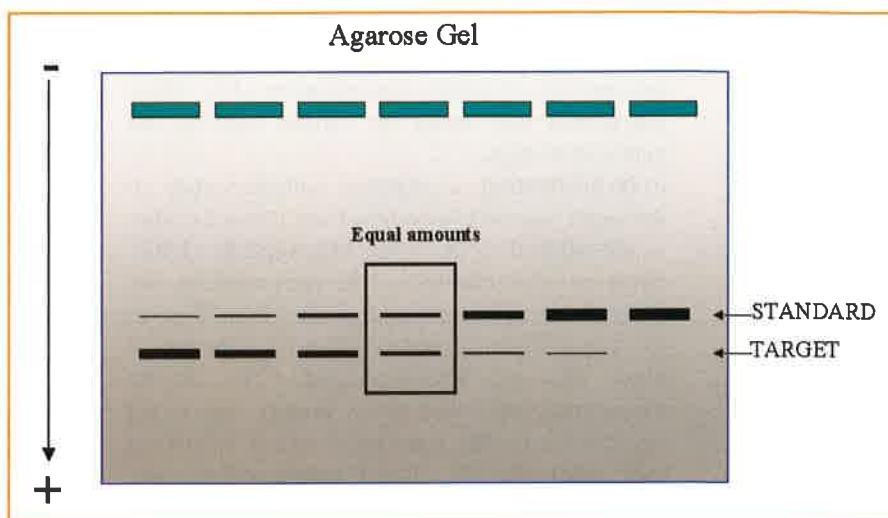


Figure 6 - **Competitive PCR.** The target DNA is titrated against a known standard and then amplified by PCR. When both reactions (in the same reaction vial) show the same band intensity, the amounts of target DNA are equal. Since the amount of standard DNA is known, the amount of target DNA can be calculated from the dilution steps performed.

identify the problems associated with it: a threshold level for protein is not equal to a threshold level for DNA. For the quantification of protein, the percentage of GM protein reflects the ratio of GM protein to total protein in the sample. For the quantification of GM-DNA the percentage could either reflect total DNA present in the sample or total plant DNA in which the GM occurs (the so-called « genome-equivalent »). In the latter case it will be difficult to calculate the percentage when genomes are multiploid (e.g. hexaploid wheat) and/or a mixture of different varieties of the same plant is present. The former will be difficult to establish since there are no primers amplifying all DNA which could be present (eukaryotic and prokaryotic). A further problem generally is the quantification of processed food samples since the DNA is at least partially degraded during the production process in most cases. Therefore, no absolute quantitation is possible.

Presently, three approaches to quantitation are being assessed:

a) The protein-based ELISA assay by SDI [20]. This assay has been successfully validated for Roundup Ready GM flour [21].

b) The DNA-based competitive and double competitive PCR system (figure 6). This system has been successfully tested in Switzerland in a recent national ring-trial by the governmental Kanton laboratories [22]. A ring-trial with Bt-176 maize organised by the BgVV with different partners from the EU is currently under investigation. This method however is very time consuming. The



advantage is that this method – once established – can be used in any molecular biological laboratory with standard equipment. No purchase of expensive systems is required.

c) The DNA-based PCR/hybridization systems Taqman™ and Lightcycler™ (also called real-time analysis). The systems are based on measuring the emission of light depending on the amount of product amplified by PCR. The amount of product amplified in the linear-exponential phase of the PCR is directly correlated to the amount of target sequences present in the sample. Thereby the amount of target material can be calculated. The Taqman™ and Lightcycler™ systems are relatively expensive equipment but available to several laboratories. Within a national working group according to the German Food Act a first ring-trial has been started to quantify Roundup Ready soybean with the Taqman™ as well as with the Lightcycler™ and the ABI systems. Results will be achieved until the November.

## Validation of detection systems and projects for the development of detection methods for GM materials

At present the DG JRC [23] has validated [24] a single PCR-based method for the detection of genetically modified products and an ELISA method by SDI. The aim of these validation trials was to analyse flours of soya beans and maize for the presence of the 35S promoter, NOS terminator and the Roundup Ready protein. In addition qualitative ring trials have been co-ordinated by the Federal Institute for Health protection of Consumers and Veterinary Medicine (BgVV), Germany, for Roundup Ready™ soybeans, Bt-176, Bt-11, T-25 and MON-810 as well as real time based methods for the quantification of Roundup Ready™ soybeans and Bt-176 [25].

## Present and future of GMO detection

At present, most laboratories analyse products for the presence of GM material by PCR. However, since several countries have already introduced a threshold level above which GM material requires labelling, quantitative methods are more and more in the focus of attention. Namely the real-time analysis methods (ABI Prism 7700 and Light Cycler) are favoured which allow to exactly calculate the amount of genetically modified material present in a sample. But even though, one

problem remains: how to cope with the ever increasing number of different modifications being approved? If for each modification a PCR assay has to be set up, the analysis will soon become too costly and time-consuming. Even if several PCR's are combined within one assay (multiplex PCR), where the primer sequences of several different traits are in one reaction tube, the number of different sequences which can simultaneously be amplified in such an assay is usually limited to two or three.

The next development are so-called gene-chips which are already in use in the medical sector. These chips or multi-array assays have a huge number of different DNA sequences bound to defined positions on the chip. The sequences, in the case of GM testing, will bind the complementary target GM sequences from the sample and these can then be amplified using primers which have a fluorescent tag. After PCR the chip is analysed by position for fluorescence, indicating the different GM sequences present in a sample. Such a chip is expected to enter the market in 2001.

Is it thinkable to have, in a few years time, a dipstick assay which allows consumers to test their goods for GM sequences directly in the supermarket without having to rely on testing laboratories? Thinkable it is, but will GM foods still be an issue in a few years time?

This all will depend whether detrimental effects to environment or health can be shown from GM crops.

## Notes and references

- [1] Clive James.
- [2] EC Regulation 258/97 of the European Parliament and the Council of 27 January 1997 concerning novel foods and novel food ingredients. *Official Journal* No L 043, 14/02/1997, p. 0001.
- [3] Council Regulation 1139/98/EC, *Official Journal of the European Communities*, L 159/4, 03/06/1998.
- [4] 1139/98 Article 2.
- [5] Workshop on Detection Methods for Novel Foods Derived from Genetically Modified Organisms, ILSI Meeting, Brussels, 1998.
- [6] Lüthy J., *Workshop on Detection Methods for Novel Foods Derived from Genetically Modified Organisms*, ILSI Meeting, Brussels, 1998.
- [7] Jany K.D., Greiner R., *Gentechnik und Lebensmittel, Berichte der Bundesforschungsanstalt für Ernährung*, 1998.
- [8] TNO, NL; SDI, US.
- [9] see <http://www.jrc.it>
- [10] Open call for Tender DG XXIV: XXIV/98/A3/001: Development of detection methods for the identification of GMO's in food and food ingredients.
- [11] In many cases promoters and terminators originate from bacteria and viruses. A very commonly used promoter in products which have been placed on the market is the 35S promoter from Cauliflower Mosaic Virus (CaMV), a very commonly used terminator is the NOS terminator from *Agrobacterium tumefaciens*.
- [12] Zagon J. *et al*, Methoden zum Nachweis der gentechnischen Veränderung in glyphosatresistenten Sojabohnen und zur Identifizierung anderer gentechnisch veränderten Pflanzen,





# RECHERCHE

Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, 03/1998.

- [13] Gasch A. *et al*, Nachweis gentechnisch veränderter Organismen mit der Polymerase-Kettenreaktion: Potentielle Probleme mit der Lebensmittelmatrix, *Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin*, 05/1997.
- [14] ABI Taqman 7700. ABI, UK.
- [15] Light cycler, Idaho Technologies, USA.
- [16] Allmann M. *et al*, Detection of wheat contamination in dietary non-wheat products by PCR, *Lancet*, 1992, vol. 339, p. 309.
- [17] Pietsch *et al*, Screeningverfahren zur Identifizierung « gentechnisch veränderter » pflanzlicher Lebensmittel, *Deutsche Lebensmittelrundschau*, 1997, vol. 93, p. 35.
- [18] Meyer R. *et al*, PCR-based DNA analysis for the identification and characterisation of food components, *Lebensm.-Wiss. und -Technologie*, 1996, vol. 29, p. 1.
- [19] Schweizerische Lebensmittelverordnung (LMV), p. 3, section 7.
- [20] SDI: Strategic Diagnostic Inc., USA.
- [21] Pöpping B., personal communication.
- [22] Kantonale Laboratorien der Schwieitz, Mitglieder der LMB-Subkommission 29a.
- [23] DG JRC: Directorate General Joint Research Centre.
- [24] Web Si. JRC validates method for the detection of genetically modified soy beans and maize in food raw material. Technical background information (10-6-98).
- [25] Broll H., personal communication.



**B. Pöpping**

## Bert Pöpping

is director of Molecular Biology & Immunology at Eurofins\*, a leading global bioanalytics service provider with a network of more than 50 laboratories across Europe and North America with almost 1 800 employees.



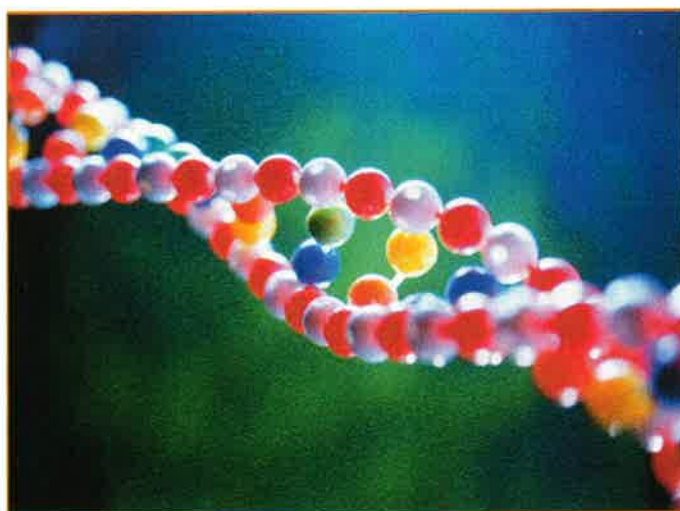
**H. Broll**

## Hermann Broll

is senior scientist in the Federal Institut for Health Protection of Consumers and Veterinary Medicine\*\*.

\* Eurofins Scientific, 69A Killnwick Road, Pocklington, Yorkshire, YO42 2JY (Royaume-Uni).  
Tel.: +44 7768 166673. Fax: +44 870 168 8047.  
E-mail: bertpopping@eurofins.com  
<http://www.eurofins.com>

\*\* Thieleallee 88-92, D-14195 Berlin (Allemagne).  
Tel.: +49 (30) 8412 3639. Fax: +49 (30) 8412 3685.  
E-mail: h.broll@bgvv.de





# Mouvements d'ions métalliques le long de squelettes macrocycliques

## Chimie de coordination de calix[4]arènes phosphorés

Cedric Dieleman, Catherine Jeunesse et Dominique Matt

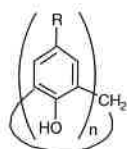
Cet article est dédié à François Mathey (président de la SFC), pour son 60<sup>e</sup> anniversaire.

**Summary** Migration of metal ions along macrocyclic skeletons. Coordination chemistry of modified calix[4]arenes  
Calix[4]arenes bearing several phosphorus ligands tethered at the same rim provide valuable tools for the study of metal ions that migrate along a macrocyclic skeleton.

**Mots-clés** Calixarènes, chimie du phosphore, métaux de transition, dynamique moléculaire.  
**Key-words** Calixarenes, phosphorus chemistry, transition metals, molecular dynamics.

Les calixarènes (**G**) sont loin d'avoir révélé tout leur potentiel [1-4]. Ces molécules macrocycliques avaient déjà fait parler d'elles, lorsqu'en 1992, des chercheurs du CEA découvrirent que certains dérivés de ces polyphénols présentent une sélectivité exceptionnelle dans la séparation césium/alcalins [5-6].

Ce résultat a fait l'objet de nombreuses investigations visant à une récupération du césium 137 présent dans des effluents de l'industrie nucléaire [7-8]. Les propriétés complexantes de ces molécules, à l'instar de celles de nombreux autres calixarènes, découlent directement de la structure particulière du cœur macrocyclique. Celle-ci est en effet parfaitement adaptée à la confection de molécules-cages dont la taille et les propriétés complexantes peuvent être modulées en faisant varier les substituants greffés sur les parties haute et basse du calixarène.



**G**

La richesse des calix[n]arènes génériques **G** [9] réside dans le fait qu'ils possèdent un grand nombre de sites fonctionnalisables, donnant ainsi accès à de véritables bouquets de ligands arrangés autour d'une même unité centrale. C'est naturellement des propriétés intrinsèques de chaque composante d'un tel assemblage que découleront les propriétés du ligand multitopique étudié. Une idée récente consiste à n'utiliser pour la complexation d'un ion métallique qu'une fraction des ligands greffés sur

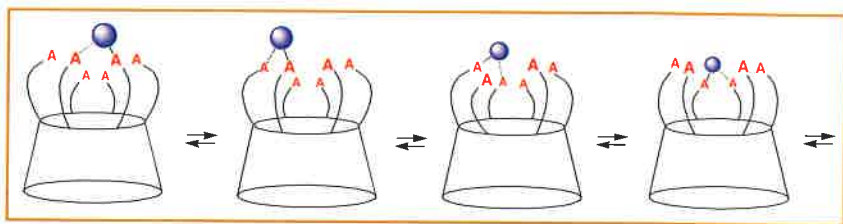


Schéma 1 - Exemple de dynamique d'ion se déroulant à la « surface » d'un calix[6]arène substitué par six ligands identiques. A désigne un atome coordinateur.

un calixarène multifonctionnalisé, les podands libres voisins pouvant alors, s'ils ont un pouvoir complexant suffisant, entrer en compétition avec les ligands déjà coordonnés au métal auxquels ils pourront se substituer. Lorsque cette dernière hypothèse se produit, on provoque un changement de position du métal. Un processus similaire peut ensuite se reproduire avec un autre voisin. De proche en proche, on peut ainsi guider le déplacement d'un ion le long du squelette organique. On comprend que la grande flexibilité [10] structurale du squelette calix[n]arène est de nature à faciliter le déroulement du processus migratoire (schéma 1).

### Systèmes multifonctionnels pour la complexation du lithium

La situation qui vient d'être décrite a été observée dans un complexe de lithium obtenu à partir du calixarène **1** [11-12]. Ce dernier, porteur de deux amides et de deux fonctions phosphorylées sur la partie inférieure, peut être synthétisé en deux étapes à partir du *p*-tert-butylcalix[4]arène (schéma 2) [13]. La première consiste en une dialkylation distale avec le couple  $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NET}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ . Une fois les amides fixés, on greffe aisément les chaînes phosphorylées  $-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  sur les deux atomes d'oxygène

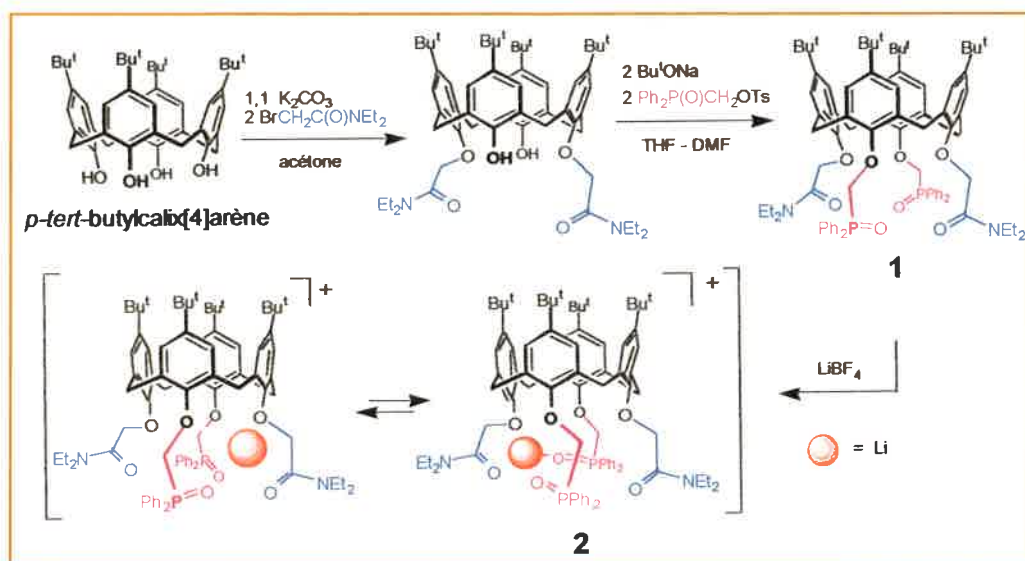


Schéma 2 - Synthèse de **1** et [1•Li]BF<sub>4</sub> (**2**).

restants. Cette seconde étape requiert l'utilisation de l'auxiliaire TsOCH<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub> (Ts = tosyl). Lorsque les conditions indiquées dans le schéma 2 sont respectées, on aboutit à un calixarène en conformation *cône* avec les quatre brins fonctionnels orientés dans la même direction. Ce calixarène forme avec les cations alcalins des complexes de stœchiométrie 1:1. Le cas le plus intéressant est celui du lithium. Contrairement à ce que l'on observe avec les autres alcalins, notamment le sodium qui forme à l'état solide avec **1** un complexe de symétrie C<sub>2v</sub>, la structure du complexe lithié (**2**) est dissymétrique. En effet, par suite de la petite taille de cet ion, seuls trois des quatre substituants sont impliqués dans la complexation de l'ion, les deux fonctions phosphore et l'une des fonctions amide. Comme le montrent des études RMN et IR en solution, l'amide libre et l'amide coordonné sont en échange, la barrière d'activation de ce phénomène se situant à environ 53 kJ.mol<sup>-1</sup>. La substitution rapide de l'amide coordonné par son frère jumeau provoque une translation de l'ion lithium dans la zone des oxygènes phénoliques (schéma 2). Une étude théorique réalisée par M. Baaden et G. Wipff au moyen du programme AMBER [14] montre, qu'en fait, le lithium décrit une trajectoire courbe (figure 1) et que ce déplacement est probablement assisté par les atomes d'oxygène phénoliques portant les bras phosphorylés [11]. On observe donc ici un mouvement linéaire d'un ion dont le transport est assuré par un ensemble d'atomes coordinateurs de nature similaire, en l'occurrence des atomes d'oxygène, tous situés dans le domaine de complexation de l'ion.

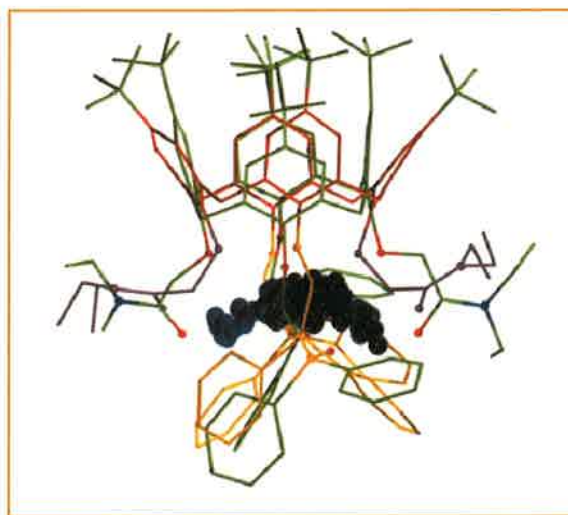


Figure 1 - Dynamique du complexe **1**•Li<sup>+</sup> dans le vide à 500 K sur l'intervalle 500-550 ps.

## Déplacement d'ions transitionnels à la périphérie d'un calix[4]arène

Dans le composé **3** (schéma 3), quatre ligands identiques sont arrangés circulairement sur une plateforme calix[4]arène [15]. Les atomes coordinateurs sont des atomes de phosphore trivalents, complexants de choix pour les métaux de transition. Une étude détaillée a montré que cette tétraphosphine peut effectivement coordonner jusqu'à quatre fragments métalliques. Par exemple, la réaction avec quatre équivalents de [AuCl(THT)] (THT : tétrahydrothiophène), conduit en quelques secondes au composé tétranucléaire **4** (figure 2) [16]. L'aspect prévisible de ce résultat ne



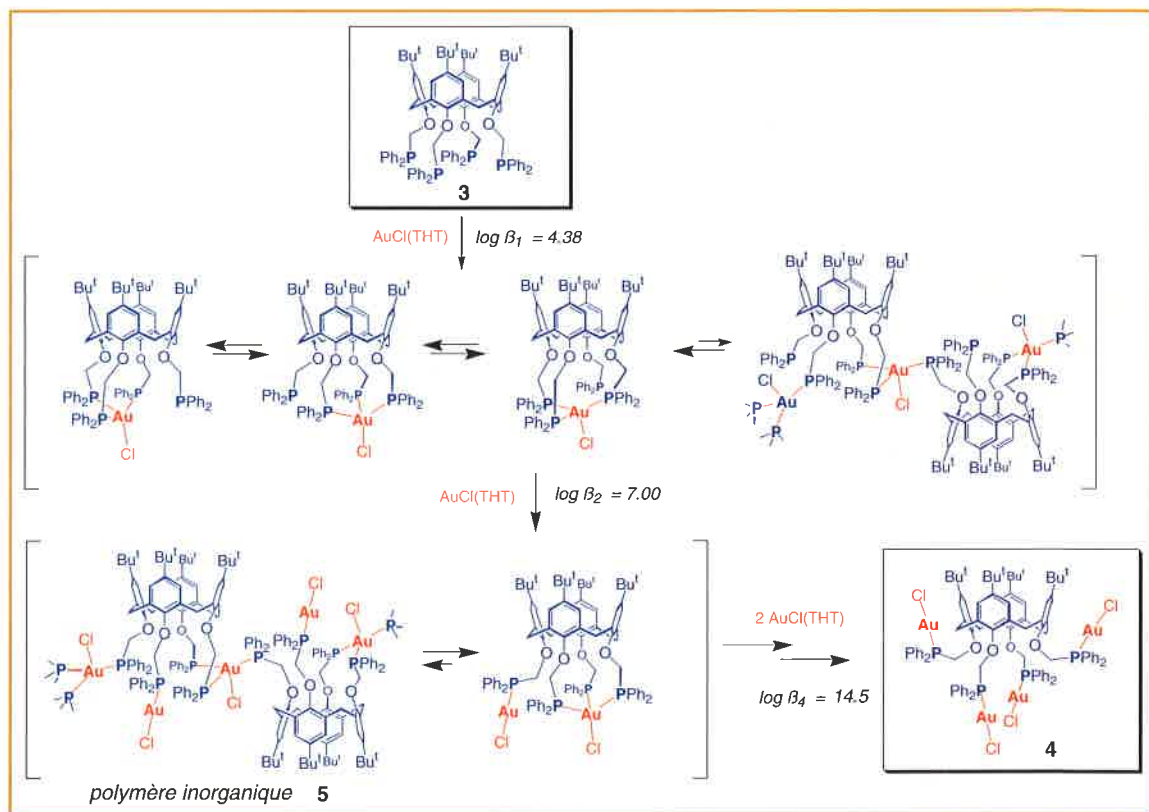


Schéma 3 - Détails de la formation du complexe tétranucléaire 4.

traduit en rien la complexité du mécanisme de formation de 4. Ainsi, les résultats d'une titration spectrophotométrique et diverses expériences de RMN à température variable montrent que les étapes successives de la tétra-complexation sont interdépendantes (schéma 3). La première étape de la réaction est la formation d'un complexe contenant une unique entité « AuCl ». La RMN

révèle que l'espèce formée est dynamique et que tous les atomes de phosphore sont impliqués dans la coordination. On peut interpréter ces observations en considérant que l'unité AuCl bouge à la « surface » du calixarène en décrivant une trajectoire passant par les quatre atomes de phosphore. Un calcul théorique montre que la structure à l'arrêt la plus vraisemblable comporte un atome d'or tétraédrique lié à trois atomes de phosphore. La conclusion évidente de cette étude est que le fragment Au-Cl effectue des sauts entre les différents atomes de phosphore. Bien entendu, on ne peut pas exclure que des sauts intermoléculaires se produisent. La seconde étape de la genèse de 4 est la formation d'une espèce comportant deux entités AuCl. Le complexe obtenu à ce stade de la réaction est, là encore, dynamique en solution. On remarquera que sa formation est moins favorable ( $\log \beta_2 = 7,00$ ) que celle de l'espèce mono-or de l'étape précédente ( $\log \beta_1 = 4,38$ ), ce qui peut s'expliquer facilement si l'on tient compte du fait que tous les atomes de phosphore participent à la coordination de la première entité « or » complexée. D'une solution contenant un mélange de 3 et de deux équivalents de [AuCl(THT)], il a été possible d'isoler des cristaux du polymère 5. Ce dernier est formé d'une chaîne infinie de

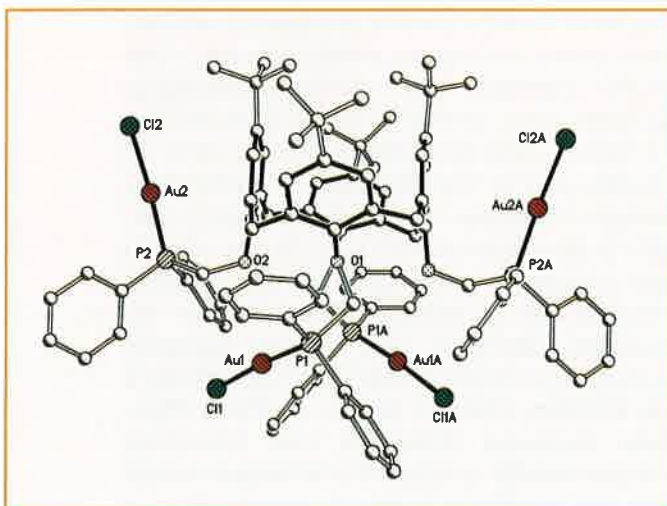


Figure 2 - Structure moléculaire du complexe 4.

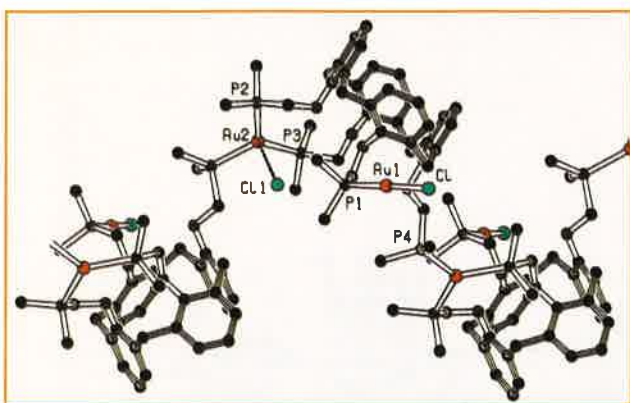


Figure 3 - Polymère inorganique 5.

calixarènes reliés entre eux par des ponts « Au » (figure 3). Aussi, la structure RX de ce composé peut être considérée comme une *photo* montrant l'instant précis où les fragments AuCl passent d'un calixarène à l'autre. On remarquera qu'on se trouve ici dans une situation rare, où un mouvement d'ions est associé à un phénomène d'organisation supramoléculaire. Cet édifice n'est pas viable en solution. Une fois le complexe  $[3 \cdot (\text{AuCl})_2]$  formé, le passage à l'espèce tétranucléaire 4 devient très facile, et en fait, les étapes spécifiques de formation des espèces trinucléaire  $[3 \cdot (\text{AuCl})_3]$  et tétranucléaire  $[3 \cdot (\text{AuCl})_4]$  (= 4) n'ont pas pu être distinguées. La constante globale de formation de 4, produit ultime de la réaction, est  $\log \beta_4 = 14,5$ . A signaler que le complexe 4 est également dynamique, mais cette dynamique concerne principalement la « respiration » du tronc calixarène [17].

Un troisième exemple de dynamique ionique se déroulant sur un calixarène est présenté dans le schéma 4. Le complexe 6 est obtenu quantitativement en traitant 3 avec deux équivalents (ou plus) du cation  $[\text{Au}(\text{THF})(\text{THT})]^+$  (THF : tétrahydrofuranne ; THT : tétrahydrothiophène) [18]. Dans ce complexe, chacun des cations  $\text{Au}^+$  est pris en pince entre deux atomes de phosphore proximaux. Les études RMN montrent que, dans ce cas, le mouvement des deux ions est concerté et exclusivement intramoléculaire, les atomes d'or sautant d'un chélate  $P_2$  vers la pince  $P_2$  adjacente. Il en résulte qu'à chaque instant, les deux ions  $\text{Au}^+$  tournent dans le même sens à la surface du calixarène. Le mécanisme intime de cette dynamique n'est pas encore élucidé, mais on sait, grâce à des expériences effectuées avec des molécules où l'argent (I) a remplacé l'or (I) (les isotopes 107 et 109 de l'argent ont chacun, comme le  $^{31}\text{P}$ , un spin nucléaire de 1/2), que pendant la « rotation » les ions restent toujours liés à l'un au

moins des deux atomes de phosphore. Les données thermodynamiques montrent que pour ce processus le terme entropique est négligeable ( $\Delta S^\ddagger = -0,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $\Delta H^\ddagger = 76,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). On peut se poser la question s'il est possible d'obtenir des molécules qui conservent ce double mouvement à l'état cristallin. Si cette situation devait se produire, on aboutirait à de véritables petites spires comportant deux charges en mouvement [19]. Soumises à un champ magnétique, le sens de la rotation pourrait alors être contrôlé. Les propriétés magnétiques d'un tel matériau pourraient temporairement persister après suppression du champ externe, laissant alors, par exemple, envisager une utilisation comme mémoire informatique.

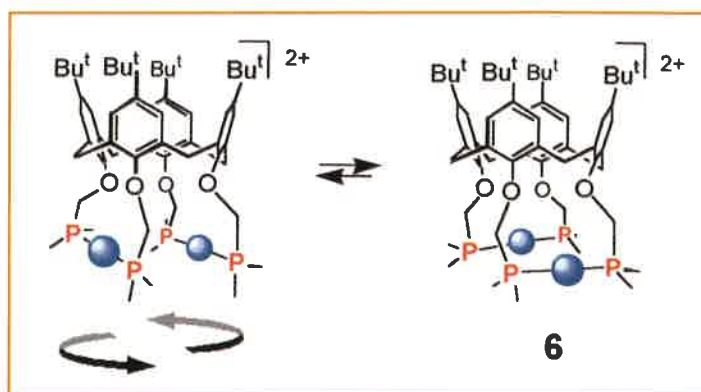


Schéma 4 - Mouvement circulaire des ions  $\text{Au}^+$  dans le complexe 6.

## Perspectives

Les trois exemples décrits dans cet article illustrent bien comment un ensemble de coordinats identiques ou de nature voisine, situés dans une même région de l'espace, peuvent provoquer le déplacement guidé d'un fragment métallique le long d'une chaîne organique. Bien entendu, les molécules polyphosphorées présentées ici n'existent pas dans la nature ; cependant, elles pourraient servir de modèles pour la compréhension de phénomènes de transport d'ions dans des systèmes cellulaires complexes, tels que par exemple le guidage de cuivre (I) par certaines protéines chaperon qui contrôlent effectivement le transport d'ions  $\text{Cu}^+$  vers les récepteurs appropriés [20]. On peut également présager que ce type d'étude permettra d'aboutir à de nouveaux matériaux dont les propriétés physiques résulteront directement d'un mouvement ionique contrôlé. A cet égard, l'idée de faire circuler des ions métalliques le long de macrocycles plus grands – par exemple des calix[8]arènes ou des  $\gamma$ -cyclodextrines – et ainsi obtenir de véritables



carrousel moléculaire, constitue un défi qui mérite d'être relevé au vu des nombreuses applications que l'on peut imaginer.

## Remerciements

Nous remercions la Royal Society of Chemistry et la maison d'édition Wiley de nous avoir accordé le droit de reproduire plusieurs dessins ou figures.

## Notes et références

- [1] Harrowfield J., Böhmer V., Asfari Z., Vicens J., *Calixarenes 2001*, Kluwer, Pays-Bas, 2001.
- [2] Mandolini L., Ungaro R., *Calixarenes in action*, Imperial College Press, London, 1999.
- [3] Gutsche C.D., *Calixarenes revisited*, Monographs in Supramolecular Chemistry, J.F. Stoddart Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [4] Wieser C., Dieleman C.B., Matt D., *Coord. Chem. Rev.*, 1997, 165, p. 93.
- [5] Dozol J.-F., Asfari Z., Hill C., Vicens J., Fr. Demande FR 2698362 (Commissariat à l'Énergie Atomique) (Cl. C07D323/00), 27 mai 1994, Appl. 92/14245, 26 novembre 1992 ; *Chem. Abs.* 121:189685h.
- [6] Dozol J.-F., Rouquette H., Ungaro R., Casnati A., PCT Int. Appl. WO 94 24138 (Commissariat à l'Énergie Atomique) (Cl. C07D493/08), 27 octobre 1994, FR Appl. 93/4566, 19 avril 1993 ; *Chem. Abs.* 122:239730n.
- [7] Ungaro R., Casnati A., Ugozzoli F., Pochini A., Dozol J.-F., Hill C., Rouquette H., *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 1994, 33, p. 1506.
- [8] Hill C., Dozol J.-F., Lamare V., Rouquette H., Eymard S., Tournois B., Vicens J., Asfari Z., Bressot C., Ungaro R., Casnati A., *J. Incl. Phenom.*, 1994, 19, p. 399.
- [9] Cette terminologie définit les calixarènes dont aucune fonction phénolique n'a été modifiée.
- [10] Celle-ci est d'autant plus grande que n est grand.
- [11] Baaden M., Wipff G., Yafian M.R., Burgard M., Matt D., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2000, 2, p. 1315.
- [12] Yafian M.R., Burgard M., Matt D., Wieser C., Dieleman C., *J. Incl. Phenom.*, 1997, 27, p. 127.
- [13] Loeber C., Wieser C., Matt D., De Cian A., Fischer J., Toupet L., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1995, 132, p. 166.
- [14] Pearlman D.A., Case D.A., Caldwell J.C., Ross W.S., Cheatham III T.E., Ferguson D.M., Seibel G.L., Singh U.C., Weiner P., Kollman P.A., *AMBER 4.1*, 1995.
- [15] Dieleman C., Loeber C., Matt D., De Cian A., Fischer J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, p. 3097.
- [16] Dieleman C.B., Matt D., Harriman A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, p. 831.
- [17] Pour une description de cette dynamique, voir par exemple référence [4], p. 147.
- [18] Dieleman C.B., Matt D., Schmutzler H., Thönnessen H., Jones P.G., Harriman A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, p. 2115.
- [19] Un coordinat tétra-azoté complexant deux ions lithium en mouvement a été décrit récemment par M. Veith. La trajectoire est circulaire et le mouvement persiste à l'état solide. Veith M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, p. 1883.
- [20] Pufahl R.A., Singer C.P., Peariso K.L., Lin S.-J., Schmidt P.J., Fahrni C.J., Cizewki Culotta V., Penner-Hahn J.E., O'Halloran T.V., *Science*, 1997, 278, p. 853.



C. Dieleman

### Cedric Dieleman

est post-doctorant à l'Institute of Molecular Chemistry d'Amsterdam\*.

### Catherine Jeunesse

est maître de conférences à l'université Robert Schuman de Strasbourg\*\*.

### Dominique Matt

est directeur de recherche CNRS à l'université Louis Pasteur de Strasbourg\*\*.



C. Jeunesse



D. Matt

\* Dept. Homogeneous Catalysis, Nieuwe Achtergrach 166, NL-1018 WV Amsterdam, Pays-Bas.

\*\* Laboratoire de chimie inorganique moléculaire, UMR 7513 CNRS, 1 rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg Cedex.

Tél. : 03 90 24 17 19. E-mail : dmatt@chimie.u-strasbg.fr

<http://www-chimie.u-strasbg.fr/~lcim/>

<http://inorganics.online.fr>





## Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat

Grégorio Crini, Michel Morcellet et Nadia Morin

### Summary Inclusion complexes between cyclodextrin and substrate: a review

Cyclodextrins (CD) which are natural molecules derived from starch give rise to a remarkable capacity to form inclusion complexes in solution or in the solid state with various substrates, through « host-guest » interactions. Recent and continuing interest in CD is showed by the number of papers that appear each year in the literature. There is an increasing interest in the industrial applications of CD, in particular in pharmaceutical and chromatography field.

### Mots-clés Cyclodextrine, complexe d'inclusion, applications industrielles.

Key-words Cyclodextrin, inclusion complex, industrial applications.

### Qu'est-ce qu'un complexe d'inclusion ?

Un complexe d'inclusion est une association moléculaire entre une ou plusieurs molécules dont l'une est l'hôte (le récepteur) et l'autre l'invitée (le substrat). La molécule « invitée » est alors encapsulée de façon totale ou partielle, le récepteur jouant le rôle de molécule « hôte ». Les liens entre la molécule hôte et la molécule invitée sont des interactions faibles, ce qui permet une dissociation aisée et douce. Il existe plusieurs types de molécules hôtes permettant de telles associations : on peut citer les éthers couronnes, les clathrates, les intercalates, les zéolithes, les cavitands, les porphyrines, les cryptates, les cyclophanes et les cyclodextrines [1-3]. Ces dernières font l'objet de cet article. Les cyclodextrines (CD) sont des **molécules dites « cages »** car elles comportent au sein de leur structure, une cavité indéformable et hydrophobe (*figure 1*) qui leur permet d'emprisonner ou d'encapsuler d'autres molécules.

### Obtention et structure des cyclodextrines

Les CD sont des oligosaccharides issus de la dégradation enzymatique de l'amidon, plus précisément de l'amylose. L'enzyme impliquée est la cyclodextrine glycosyl transférase (CGTase) qui est produite par différents bacilles, notamment le *Bacillus Macerans*. La structure hélicoïdale de la macromolécule est détruite au profit d'une structure cyclique. Un transfert de liaisons permet de relier entre elles les spires que forme naturellement l'amidon en solution aqueuse pour donner des oligoglucoses couronnes [4-5]. Plus précisément, les CD sont des oligoglucoses cycliques, constitués par l'assemblage de 6 voire 13 motifs glucose (unités glucopyranoses), reliés par des liaisons  $\alpha$ -1,4. Les CD les plus étudiées sont l'alpha-CD ( $\alpha$ CD), la bêta-CD ( $\beta$ CD) et la gamma-CD ( $\gamma$ CD)

ayant respectivement six, sept et huit unités glucose. Ces composés se présentent sous forme d'anneau, de godet ou d'abat-jour, conséquence de la conformation en chaise des résidus glucopyranoses et de leurs liaisons glycosidiques du type  $\alpha$ -1,4. Cette structure toroïdale tronconique est constituée, à l'extérieur de groupes hydroxyles primaires portés par les carbones C6 bordant le petit diamètre (A) et secondaires portés par les carbones C2 et C3 bordant le grand diamètre (B), et dans la partie interne des atomes d'hydrogène, de carbone et des liaisons étheroxydes (*figure 1*). De cette structure en couronne découlent toute la particularité de cette molécule et ses propriétés : la densité électronique élevée due aux oxygènes glucosidiques transforme l'intérieur de la CD en une **cavité hydrophobe (C)**

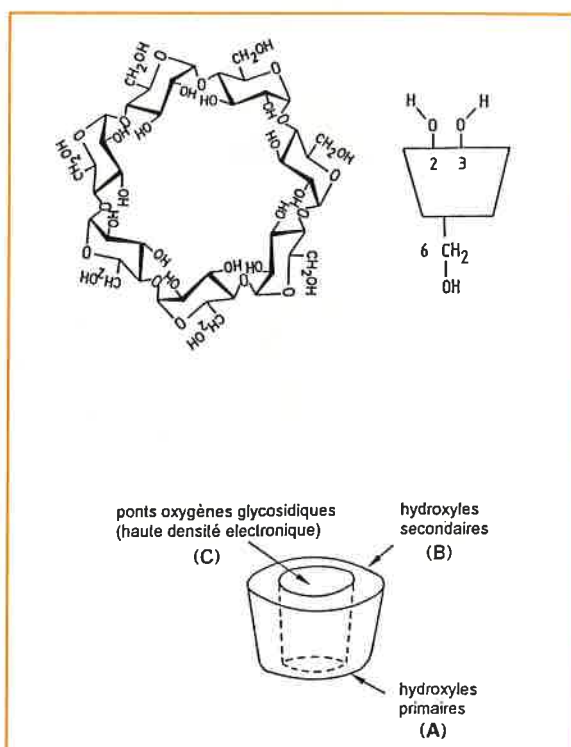


Figure 1 - La structure de la bêta-cyclodextrine ( $\beta$ CD).

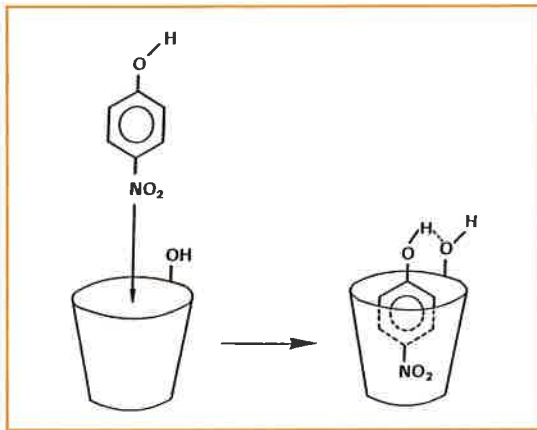


Figure 2 - Exemple d'un complexe d'inclusion entre le para-nitrophénol et une cyclodextrine.

ayant un caractère apolaire (base de Lewis) et un caractère hautement hydrophile pour la partie externe. La structure macrocyclique, l'hydrophilie externe et l'espace interne apolaire confèrent aux CD leurs propriétés très particulières.

## Complexe d'inclusion

Les CD peuvent donc se comporter comme des molécules « refuges » capables d'inviter dans leur espace interne, de façon réversible, des molécules et donner ainsi des **complexes d'inclusion** (figure 2). Les molécules complexées sont très variables : acides, amines, hydrocarbures aliphatiques, substrats aromatiques et phénoliques, ions et polymères. La plupart des auteurs décrivent des complexes de type 1/1 : à une molécule de CD correspond une molécule invitée. Il n'existe pas de liaison covalente entre la CD et le substrat. Il s'agit d'un équilibre dissociation-association. La complexation peut, en outre, se produire aussi bien à l'état solide qu'en solution. Différentes méthodes de préparation des complexes sont répertoriées dans la littérature, comme la préparation en solution (coprécipitation), en suspension, par pétrissage ou encore par broyage à sec. Les techniques de caractérisation des complexes d'inclusion sont nombreuses : citons l'UV-visible, la fluorescence, l'analyse thermique, le dichroïsme circulaire, la diffraction des rayons X, l'électrochimie, les méthodes chromatographiques, les spectroscopies de masse, IR, Raman et RMN [4-8].

## Phénomène de complexation

Le phénomène de complexation est la résultante d'une multitude d'interactions (substrat/solvant, solvant/solvant et CD/solvant) qui conduisent à

l'état thermodynamique le plus stable. En solution aqueuse, la cavité de la CD est occupée par des molécules d'eau qui se trouvent dans un état énergétique défavorable, du fait des interactions polaire-apolaire, et sont donc facilement remplacées par des molécules appropriées, moins polaires que l'eau. De plus, les composés organiques dissous dans l'eau présentent une préférence pour les environnements hydrophobes. La formation d'un complexe d'inclusion CD/substrat comprend cinq étapes élémentaires :

1. Le substrat s'approche de la molécule de CD. Les molécules d'eau s'échappent de la cavité de la CD et acquièrent un niveau d'énergie correspondant à celui de l'état gazeux. Les interactions de Van der Waals et le nombre de liaisons hydrogène diminuent, tandis que les degrés de liberté de translation et de rotation des molécules d'eau libérées augmentent.
2. La molécule invitée se libère de la couche d'eau qui l'enrobe et acquiert aussi un état différent. La couche d'eau se disperse et se réarrange.
3. La molécule invitée, considérée comme étant dans l'état d'un gaz parfait, pénètre à l'intérieur de la cavité vide et le complexe est stabilisé par des interactions de Van der Waals et/ou par des liaisons hydrogène.
4. Les molécules d'eau expulsées se réarrangent et créent entre elles des liaisons hydrogène.
5. La structure de l'eau est restaurée autour de la partie du substrat qui reste en contact avec le solvant, et intégrée à la couche d'eau hydratant la CD.

Bender, en 1978, fut l'un des premiers chercheurs à observer et interpréter le fait que la complexation s'accompagne d'un gain d'enthalpie et d'une perte d'entropie. Plus la molécule invitée pénètre dans la cavité de la CD, plus grande est la variation d'enthalpie, et plus la stabilité du complexe est grande, et ceci d'autant plus que la molécule est apolaire. Bender a proposé quatre interprétations [4] :

1. L'établissement de liaisons faibles de type Van der Waals entre l'hôte et l'invité.
2. La création de liaisons hydrogène entre la molécule invitée et les OH de la CD.
3. La libération de molécules d'eau avec une énergie élevée lors de la substitution par la molécule invitée.
4. La libération de l'énergie de tension au sein de la molécule de CD lors de la formation du complexe.

Szejtli, en 1982, explique le gain d'enthalpie par l'arrivée spontanée de l'invité, chassant les molécules d'eau « actives » retenues dans la cavité apolaire de la CD en solution aqueuse. Il admet que les liaisons de Van der Waals, ainsi que les liaisons



# RECHERCHE

hydrogène, jouent un rôle majeur. Mais il suppose que ces liaisons sont trop faibles pour conférer à elles seules une stabilité suffisante du complexe, et met en évidence les interactions stériques. Il existe encore de nos jours une controverse, malgré tous les résultats publiés sur l'importance à donner à la contribution de chaque force [5, 8].

## Avantages de la complexation

L'inclusion d'une molécule invitée dans une molécule de CD constitue donc une **encapsulation moléculaire** [9] susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques, voire biologiques, du substrat. Les avantages qui en découlent sont multiples : l'invité peut bénéficier d'une protection contre la dégradation thermique ou photochimique, l'oxydation, l'hydrolyse ou la sublimation, d'une amélioration de la biodisponibilité des principes actifs et de leur relargage. La microencapsulation peut, en outre, diminuer la volatilité des produits en augmentant le point d'ébullition et augmenter la solubilité de nombreuses substances naturellement insolubles dans l'eau.

## Les applications des cyclodextrines

Onéreuses, ces molécules furent longtemps considérées comme des curiosités de laboratoire. Trois facteurs ont longtemps empêché leur développement industriel : d'abord, le coût élevé de leur production ; ensuite, des études toxicologiques incomplètes ; et enfin, le manque de connaissances suffisantes sur le plan pharmaceutique. Mais, depuis une vingtaine d'années, les progrès réalisés sur leur toxicité et la meilleure connaissance de l'encapsulation moléculaire ont permis de mettre sur le marché de nombreux composés d'inclusion [4-8, 10-13]. Par exemple, dans l'industrie pharmaceutique, les complexes  $\beta$ CD-piroxicam (qui sont des anti-inflammatoires non stéroïdiens) connus sous le nom de Cycladol<sup>®</sup> ou Brexin<sup>®</sup>, ou encore le complexe  $\beta$ CD-prostaglandine connu sous le nom de Prostarmon<sup>®</sup>, sont commercialisés. Cette propriété d'inclusion a été largement mise à profit, puisque les CD ont pris une place importante dans différents secteurs industriels comme le montre le *tableau I*.

## Applications alimentaires

Les CD sont utilisées dans l'industrie alimentaire principalement dans le but de préserver les arômes lors du stockage ou de leur manipulation

Tableau I - Applications potentielles des cyclodextrines.

Industrie	Exemples d'applications
Alimentaire	Huiles, arômes, graisses, vitamines, colorants
Cosmétologie	Parfums, shampooings, crèmes, lotions
Pharmaceutique	Stéroïdes, barbituriques, anti-inflammatoires
Chimique	Catalyseurs, synthèse, chromatographie
Agrochimique	Tabac, pesticides, fongicides, herbicides

Tableau II - Exemples de propriétés améliorées par l'utilisation de cyclodextrines dans des applications alimentaires.

Exemples de propriétés	Substances concernées
Stabilité de produits volatils	Menthol, moutarde, confiseries
Résistance à l'oxydation	Framboise, miel
Résistance à la chaleur	Produits diététiques
Résistance à l'hydrolyse	Aspartame
Masquage d'odeurs indésirables	Café, thé, limonène
Extraction de composants indésirables	Cholestérol (beurre, lait œufs)
Prolongation des arômes	Bonbons, chewing-gum, épices

(*tableau II*). Les produits alimentaires sont également protégés contre l'oxydation et la décomposition à la chaleur. Les CD peuvent aussi permettre d'envisager l'élimination ou la réduction des odeurs, des goûts indésirables et de la contamination bactériologique. L'emploi de CD peut aider à la stabilisation et à l'amélioration du goût des plats déshydratés. La CD permet de prolonger la durée gustative des chewing-gums.

## Applications agrochimiques

Le *tableau III* présente quelques exemples de propriétés améliorées par l'utilisation de CD dans des applications agrochimiques. Dans l'industrie des tabacs, des additifs sont souvent utilisés afin de parfumer les goûts. Ces arômes artificiels, souvent volatils, sont piégés par la cyclodextrine et ne sont

Tableau III - Exemples de propriétés améliorées par l'utilisation de cyclodextrines dans des applications agrochimiques.

Exemples de propriétés	Produits concernés
Amélioration de la stabilité	Insecticides
Augmentation de la solubilité	1,3-dichloropropène
Diminution de la toxicité	Herbicides, fongicides





libérés que lors de la combustion du tabac. La CD peut aussi complexer la nicotine et les goudrons, et donc augmenter notablement l'efficacité des filtres. L'industrie des produits destinés à l'agriculture utilise la CD dans les herbicides, fongicides et hormones afin d'améliorer leur temps d'action. L'inclusion facilite la manipulation de substances volatiles. Par exemple, le complexe éthylène-CD est une poudre facile à manier et à doser, qui est utilisée pour le contrôle de la croissance des plantes [3]. Un exemple précis démontre de façon tout à fait explicite l'intérêt des propriétés complexantes de la CD. A l'automne 1992, en Grèce, une variété de mouches avait pris l'habitude d'envahir et de détruire la récolte d'olives juste avant leur maturité. On savait qu'une phéromone sexuelle attirait irrésistiblement les représentants de l'autre sexe à un degré tel qu'une seule molécule suffisait à déclencher la chasse au partenaire. Cependant, la volatilité extrême de cette molécule faisait que cet appât ne pouvait être utilisé en milieu naturel. Ce problème a alors été résolu par l'encapsulation de la phéromone dans la CD, qui la libère progressivement en empêchant sa dilution immédiate [14].

## Applications cosmétologiques

Dans l'industrie des cosmétiques (*tableau IV*), la CD améliore la solubilité dans l'eau de certaines substances qui peuvent alors être plus facilement émulsionnées. Elle permet la stabilisation du goût et de la couleur des dentifrices, la réduction de l'irritation des yeux due aux shampooings. Il existe

Tableau V - Exemples de propriétés améliorées par l'utilisation de cyclodextrines dans des applications pharmaceutiques.

Exemples de propriétés	Produits concernés
Amélioration de la biodisponibilité	Indométacine
Diminution des effets secondaires	Phénylbutazone
Augmentation de la solubilité	Prostaglandines, vitamines A, D, E, K
Stabilité de molécules volatiles	Menthol, camphre
Stabilité de molécules oxydables	Vitamines A, E
Stabilité de molécules hydrolysables	Acide acétylsalicylique

des lotions et des shampooings contenant des vitamines stabilisées par des CD.

## Applications pharmaceutiques

Les CD sont susceptibles d'héberger ou d'encapsuler dans leur cavité une autre molécule. Celle-ci peut être facilement « relâchée ». Autrement dit, voilà un véhicule capable de transporter dans un organisme vivant une molécule donnée. L'introduction des CD dans la chimie pharmaceutique a permis de spectaculaires progrès, à tel point que l'industrie pharmaceutique est devenue la première industrie utilisatrice de CD. Cet essor considérable est dû, d'une part à leur non-toxicité, et d'autre part, aux progrès réalisés dans la production et la fabrication industrielle de CD et de leurs dérivés, qui ont permis d'abaisser considérablement les prix. L'intérêt des CD dans le domaine de la pharmacie (*tableau V*) est d'améliorer la dissolution et la solubilité des principes actifs, d'en augmenter la biodisponibilité, d'en diminuer les effets secondaires, et éventuellement d'en améliorer la stabilité. Certains composés liquides peuvent être transformés, grâce aux complexes d'inclusion, en produits cristallisés plus pratiques pour l'élaboration de comprimés. La stabilité des inclusions obtenues permet de diminuer la sensibilité de certains médicaments à la lumière, à la chaleur, à l'acidité gastrique et à l'oxydation. Comment acheminer une molécule de spiranolactone (diurétique et antihypertenseur) au plus près de sa cible? Tout simplement par encapsulation moléculaire grâce à la  $\beta$ CD [14]. La complexation augmente la solubilité des médicaments dans l'eau, ce qui aboutit à un meilleur taux de passage dans le sang. La carbamazépine est un antiépileptique efficace, qui présente l'inconvénient d'avoir une solubilité insuffisante interdisant l'utilisation sous forme injectable en cas d'urgence.

Tableau IV - Exemples de propriétés améliorées par l'utilisation de cyclodextrines dans des applications cosmétologiques.

Exemples de propriétés	Substances concernées
Diminution de l'effet irritant	Acide rétinolique
Masquage d'odeurs désagréables	Mercaptans
Amélioration du pouvoir moussant	Savons, mousses
Déodorisation dans les produits d'hygiène	Menthol, chlorophylle
Augmentation de la solubilité	Vitamines A, E
Stabilité des parfums	Essence de citron



La solution : l'encapsuler dans une CD modifiée [14]. Les complexes d'inclusion obtenus avec des polymères de CD permettent d'augmenter la solubilité de certains médicaments, ce qui induit une amélioration de la biodisponibilité et entraîne une augmentation de l'efficacité du médicament [15].

Certains médicaments, souvent sous formes de mélanges racémiques, sont inutilisables à des fins thérapeutiques en raison d'effets secondaires indésirables de l'un des énantiomères [10]. Or, par chromatographie, la  $\beta$ CD a permis de séparer plusieurs produits racémiques d'intérêt thérapeutique ( $\beta$ -bloquants, sédatifs, diurétiques...). De même que l'inclusion élève les températures d'ébullition, évaporation ou sublimation, elle peut aussi élever la température de fusion : par exemple, la température de fusion de la prostaglandine  $F_{2\alpha}$  est augmentée par inclusion avec la  $\beta$ CD. Dans le cas des suppositoires, leur point de fusion ainsi que leur dureté sont diminués par addition de substances volatiles, l'inclusion évite cet inconvénient. L'inclusion peut entraîner la diminution de la volatilité de substances telles que le menthol ou l'eucalyptus par augmentation du point d'ébullition et de vaporisation. Des études ont montré que la même quantité de médicament donne un effet plus important quand elle est administrée par un complexe de CD. Aussi, pour obtenir un même effet thérapeutique, on peut diminuer la quantité de médicament, avantage non négligeable [10]. D'autres améliorations résultent de la microencapsulation : réduction de l'amertume, atténuation de la mauvaise odeur et du goût désagréable des médicaments, protection des muqueuses de l'estomac, amélioration des propriétés et accroissement de l'effet thérapeutique. L'encapsulation atténue et/ou supprime les effets secondaires indésirables de médicaments comme l'indométhacine et la phénylbutazone qui ont pour effet d'irriter la muqueuse stomacale. La sensation irritante du pirprofène sur la muqueuse de la gorge est diminuée par inclusion avec la  $\beta$ CD [16].

Avec la production de CD dérivées (alkylées, sulfurées, azotées, ioniques et polymérisées), un nouveau marché industriel est apparu, celui de la biotechnologie, ceci pour deux raisons [12, 17]. La première est une plus grande solubilité à température ambiante des dérivés CD (notamment alkylés), s'expliquant par l'absence de liaisons hydrogène intramoléculaires du fait de la substitution des OH. La seconde raison est une augmentation de la stabilité du complexe d'inclusion, due à une plus grande flexibilité de la molécule substituée, par l'absence de liaisons hydrogène ; seule demeure une forte contribution des interactions de Van der Waals.

## Chimie fine et chimie de synthèse

Malgré les nombreuses applications très concrètes qui viennent d'être exposées, les CD restent un sujet d'étude très sollicité dans le domaine de la recherche, notamment en chimie fine et chimie de synthèse. Elles ont un comportement sélectif comparable à celui des enzymes. Cette qualité permet leur utilisation en catalyse chimique, synthèse stéréospécifique et en chromatographie.

## Activité enzymatique

Les enzymes naturelles sont des macromolécules de plusieurs milliers d'atomes, représentant plusieurs centaines d'acides aminés. Or, une seule petite partie de l'enzyme intervient dans une réaction chimique. Les enzymes se montrent à la fois efficaces, sélectives et spécifiques à l'égard des réactions chimiques qu'elles catalysent. Ces propriétés sont le fruit de la grande complexité de leur structure tridimensionnelle [2, 18]. Les chimistes de synthèse ont toujours été fascinés par ces enzymes. Ils s'efforcent depuis plusieurs décades de pénétrer les secrets qui permettent aux enzymes de jouer leur rôle de catalyseurs naturels. Ils se sont demandé s'il était possible d'imiter l'action des sites actifs des enzymes, sans pour autant copier toute leur structure chimique. La notion « d'enzyme artificielle » a été alors introduite [1, 19].

Une enzyme artificielle est une molécule mimant l'action d'une enzyme naturelle, mais dépourvue de la structure complexe de celle-ci. La stratégie de synthèse consiste à utiliser comme point de départ un composé non enzymatique, contenant une cavité, et de lui faire subir les modifications structurales qui lui donneront l'activité catalytique souhaitée. La réalisation de telles molécules a contribué à l'émergence d'une chimie biomimétique, chimie identifiant simplifiant, imitant et reproduisant la chimie du vivant [18]. Matériaux de choix pour mettre au point des modèles de processus biologiques, les CD ont conduit à un grand nombre de travaux portant sur la complexation et la catalyse moléculaire.

Premier exemple : des CD porteuses de groupes imidazoles ont été synthétisées afin d'imiter la ribonucléase A du pancréas de bœuf. Cette enzyme hydrolyse l'ARN en libérant les nucléotides qui le composent : la portion de l'ARN qui doit être coupée vient se placer dans le site actif de l'enzyme, entre deux groupements histidines situés l'un en face de l'autre. Il est possible de synthétiser une CD modifiée ayant un comportement voisin de la ribonucléase, permettant d'effectuer des hydrolyses spécifiques [19]. Second exemple : l'équipe de



Breslow, en 1980, est parvenue à concrétiser le rêve des chimistes supramoléculaires : catalyser à l'aide d'une CD modifiée une réaction chimique (réaction de Diels Alder) que ne peuvent catalyser ni aucune enzyme naturelle, ni aucun catalyseur courant [2].

### Activité catalytique

Les CD trouvent également des applications en chimie organique de synthèse car elles sont capables d'influencer le cours de certaines réactions chimiques. Elles sont utilisées, par exemple, pour fixer sur une position donnée d'un cycle aromatique un atome de chlore ou d'iode. En général, ces réactions de substitution sont lentes, et la fixation peut se faire en plusieurs positions sur le cycle. Or, la chloration en para de l'anisole par l'acide hypochloreux est 5,3 fois plus rapide et se fait pratiquement sélectivement en présence de CD [20]. La photo-oxydation du benzaldéhyde est retardée et son oxydation est complètement inhibée par inclusion dans les CD [21]. Les CD peuvent accélérer de nombreuses réactions comme l'hydrolyse des esters, amides, sulfates, organophosphates, la décarboxylation des cyanoacétates ou l'oxydation des hydroxycétones. En présence de l' $\alpha$ CD, l'hydrolyse de l'acétate de m-tertiobutylphényle est accélérée 260 fois [3, 22].

### Cyclodextrines en CLHP

La capacité des CD à former des complexes d'inclusion avec toute une série de composés dans l'eau et la sélectivité de ces processus d'inclusion sont les principaux facteurs qui rendent ces substances si attractives comme matériel chromatographique en général, et comme support de chromatographie liquide haute performance (CLHP) en particulier. L'utilisation des CD en chromatographie est sans doute l'application qui a reçu le plus d'attention de la part des chercheurs [23-25]. De ce fait, elle a connu un développement considérable au cours des quinze dernières années. On distingue deux grands modes d'utilisation des CD en CLHP, selon que la CD est ajoutée à la phase mobile ou qu'elle fait partie de la phase stationnaire. Dans le second cas, on distingue les supports de type polymères et gels, les supports enrobés et les supports greffés par des CD.

### Utilisation des cyclodextrines dans la phase mobile

L'utilisation des CD dans la phase mobile représente leur premier mode d'application en CLHP [26]. La méthode consiste à utiliser la CD

dans la phase mobile. Le support généralement utilisé est une silice dite phase inverse, C8 ou C18. Le mécanisme de séparation est également basé sur la formation de complexe d'inclusion : les composés ayant des affinités avec la CD seront élués en premier, ceux ne présentant aucune interaction avec la CD seront retenus par la phase stationnaire, et auront des temps d'élutions plus importants, d'où la séparation. Cette méthode a permis la séparation de nombreuses molécules (dérivés disubstitués du benzène, acides aminés et nucléiques...). Les limites d'utilisation de cette méthode résident dans l'emploi de quantités importantes de CD en phase aqueuse. Or, la  $\beta$ CD qui est la plus utilisée a une faible solubilité dans l'eau. De plus, un ajout trop important de solvant organique peut précipiter une partie de la CD. La phase mobile est donc souvent très riche en eau. Il peut alors en résulter une détérioration rapide de la phase stationnaire. De plus, une étape supplémentaire est toujours nécessaire pour extraire le produit purifié qui se trouvera à la fin en présence de  $\beta$ CD.

### Polymères et gels

Ainsi, de nombreux chercheurs ont essayé de rendre insolubles les CD ou de les greffer sur une matrice organique ou minérale. Cette voie de synthèse représente le second mode d'utilisation des CD en CLHP. Les premières tentatives ont fait intervenir les CD sous forme de matrices insolubles (polymères et gels). La première phase stationnaire décrite et la plus utilisée est sans conteste la résine obtenue par réticulation des CD par de l'épichlorhydrine [5, 8]. Le gel ainsi obtenu est utilisé en chromatographie basse pression, et il est capable de séparer les isomères ortho, méta et para du nitrophénol, alors qu'ils ne sont pas séparables sur un gel séphadex. Il permet aussi de séparer des acides aminés aromatiques, des parfums, des acides chlorobenzoïques substitués ou des acides nucléiques. La séparation peut être optimisée simplement en changeant le type d'agent réticulant (diépoxydes par exemple). Le pouvoir séparateur de ces gels réside non seulement dans le phénomène de gel filtration classique, mais il est dû également aux interactions par formation de complexes d'inclusion. Ces polymères trouvent également des applications écologiques comme résines adsorbantes pour la dépollution des eaux usées [27]. Des polyuréthanes obtenus par réticulation des CD par des diisocyanates représentent un autre exemple de polymères. Ces derniers ont permis de séparer des acides aminés aromatiques. Des gels greffés par





la  $\beta$ CD (biogel et agarose) ont permis la parfaite séparation des isomères de position de toute une série de dérivés disubstitués du benzène (nitroaniline, toluidine, crésol ou acide aminobenzoïque). De tous ces exemples, il en résulte que le mécanisme de séparation est gouverné par la formation de complexes d'inclusion, associé à un effet d'adsorption [4-8]. Mais le principal inconvénient de ces supports réside dans le fait que des temps d'élution trop longs sont nécessaires car on ne peut pas utiliser un débit trop élevé à cause de la fragilité du gel. C'est pourquoi, de nombreux chercheurs ont essayé de greffer les CD sur un support stable mécaniquement afin de remédier à cet inconvénient.

## Silices greffées

La conception de ces phases stationnaires repose sur l'immobilisation de la CD sur un support assurant la stabilité mécanique (généralement de la silice) par l'intermédiaire d'un bras espaceur lié de façon covalente. Fujimura, en 1983, a été le premier à immobiliser la CD sur des gels de silice, au moyen d'un bras espaceur de type alkyldiamine [28-29]. Les supports ont présenté des propriétés séparatives vis-à-vis d'isomères de position et d'isomères optiques. Mais ils se sont révélés relativement instables en milieu aqueux. De plus, le degré de substitution en CD est resté faible, et la présence des fonctions amines du bras espaceur affecte la sélectivité. Il existe de nombreux exemples similaires de greffage dans la littérature [5, 11-13, 30].

A partir de 1984, la société Advanced Separation Technology Inc. (Whippany, NJ, États-Unis) a commencé à commercialiser des colonnes cyclodextrines appelées Cyclobond<sup>®</sup>, en utilisant une méthode mise au point par Armstrong [31-32]. Ces colonnes sont constituées d'un gel de silice couplé à différentes CD par l'intermédiaire d'un bras espaceur contenant de 6 à 10 atomes de carbone, mais ne contenant cette fois-ci aucun atome d'azote. Peu de nouvelles phases pour CLHP ont eu un impact aussi rapide et important. Il existe plusieurs types de colonnes dont les propriétés vis-à-vis d'isomères géométriques, structuraux, mais aussi et surtout d'isomères optiques (énantiomères, diastéréoisomères, épimères) sont maintenant très bien connues. Pratiquement n'importe quel composé peut être étudié en utilisant ces colonnes.

## Silices enrobées de polymères

Une autre démarche pour obtenir des supports utilisables en CLHP consiste à enrober des billes de

silice par un polymère porteur de CD. Cette méthodologie a été introduite par Sébille en 1987. Ainsi, un support obtenu par « coating » de billes de silice avec de la poly(éthylèneimine) greffée par de la  $\beta$ CD, a permis de déterminer les constantes de stabilité de complexes obtenus entre la CD et toute une série de médicaments [33]. D'autres polyamines comme la poly(vinylamine) et la poly(allylamine) ont été adsorbées sur silice et ont permis de séparer des isomères géométriques [34-35].

## Cyclodextrines et environnement

Les silices greffées et les polymères réticulés sont également utilisés comme systèmes adsorbants pour piéger des molécules toxiques, et trouvent ainsi des applications dans le domaine de la protection de l'environnement. Ces matériaux porteurs de CD sont des filtres pour la dépollution des eaux usées. Des polymères synthétiques comme le polypropylène et des résines organiques macroporeuses ont été récemment préparés [36-38]. Les propriétés complexantes obtenues sont intéressantes. Dans tous les cas, c'est toujours le phénomène d'inclusion qui joue le principal rôle.

## Conclusions et perspectives

La formation de complexe d'inclusion substrat/CD permet aux cyclodextrines d'emprisonner ou d'encapsuler d'autres molécules. Ce phénomène est le résultat de diverses interactions intermoléculaires (hydrophobicité, forces de Van der Waals, liaisons hydrogène et interactions stériques). Chaque type d'interaction joue un rôle dans la complexation. La stabilité des complexes dépend de la capacité de la molécule invitée à s'emboîter dans la cavité, mais aussi de la polarité du substrat. Cette propriété a été largement utilisée dans tous les domaines de la chimie et a abouti à de nombreuses recherches appliquées, notamment dans le secteur industriel pharmaceutique. Bien que de très nombreux travaux sur les CD aient été réalisés, ces molécules demeurent, encore de nos jours, une source d'inspiration pour les chercheurs. Les études se tournent, d'une part, vers la synthèse de matériaux moléculaires fonctionnalisés par les CD, qui trouvent des applications en particulier en biotechnologie et en écologie. D'autre part, la période actuelle est caractérisée par la seconde génération des CD, la production de CD modifiées [39], qui a permis également d'ouvrir de nombreux horizons (chimie supramoléculaire, synthèse de polyrotaxanes et « nanotubes »). Ce souci de nouvelles recherches a été rendu



possible grâce à la polyfonctionnalité des cyclodextrines.

## Références

- [1] Lehn J.-M., *La Recherche*, **1981**, 12, p. 1213.
- [2] Hosseini M.W., *La Recherche*, **1989**, 20, p. 25.
- [3] Fastrez J., *Chimie Nouvelle*, **1983**, 2, p. 5.
- [4] Bender M.L., Komiya M., *Cyclodextrin Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1978**.
- [5] Szejtli J., *Cyclodextrins and Their Inclusion Complexes*, Akademiai Kiado, Budapest, **1982**.
- [6] Saenger W., *Angew. Chem. Int.*, Ed. Engl., **1980**, 19, p. 344.
- [7] Clarke R.J., Coates J.H., Lincoln S.F., *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **1988**, 46, p. 205.
- [8] Szejtli J., *Cyclodextrin Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1988**.
- [9] Duclairoir C., *L'Actualité Chimique*, **2000**, 6, p. 24.
- [10] Maury M., Roque J., *Biofutur*, **1986**, 49, p. 17.
- [11] Duchêne D., *Cyclodextrins and Their Industrial Uses*, Éd. Santé, Paris, **1987**.
- [12] Duchêne D., *New Trends in Cyclodextrins and Derivatives*, Éd. Santé, Paris, **1991**.
- [13] Frömring K.H., Szejtli J., *Cyclodextrins in Pharmacy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**.
- [14] Huet S., *Science et avenir*, **1993**, 552, p. 76.
- [15] Fenyvesi E., *J. Inclusion Phenom.*, **1988**, 6, p. 537.
- [16] Duchêne D., Vaution C., *Les entretiens du Carla*, **1986**, tome VII, p. 109.
- [17] Szejtli J., *Carbohydr. Polym.*, **1990**, 12, p. 375.
- [18] Marchand-Brynaert J., *Chimie Nouvelle*, **1993**, 11, p. 1196.
- [19] Kellogg R.M., *La Recherche*, **1984**, 15, p. 819.
- [20] Stoddart J.-F., *L'Actualité Chimique*, **1982**, 5, p. 17.
- [21] Duchêne D., Debruyères B., Brétilion A., *Labo. Pharma. Probl. Tech.*, **1984**, 32, p. 842.
- [22] Essalim A., Serve D., *Electrochim. Acta*, **1992**, 37, p. 149.
- [23] Schneiderman E., Stalcup A.M., *J. Chromatogr.*, **2000**, 745, p. 83.
- [24] Crini G., Lekchiri Y., Janus L., Morcellet M., Morin N., *Chromatographia*, **1999**, 50, p. 661.
- [25] Bresolle F., Audran M., Pham T.N., Vallon J., *J. Chromatogr.*, **1996**, 687, p. 303.
- [26] D. Sybilska D., Zukowski J., *Chiral separations by CLHP*, Ed. A.M. Krstulovic, **1989**, Chapter 7, p. 147.
- [27] Crini G., Bertini S., Torri G., Naggi A., Sforzini D., Vecchi C., Janus L., Lekchiri Y., Morcellet M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 68, p. 1973.
- [28] Fujimura K., Ueda T. Ando T., *Anal. Chem.*, **1983**, 55, p. 446.
- [29] Fujimura K., Suzuki S., Hayashi K., Masuda S., *Anal. Chem.*, **1990**, 62, p. 2198.
- [30] Tanaka M., Okazaki J., Ikeda H., Shono T., *J. Chromatogr.*, **1986**, 370, p. 293.
- [31] Ward J., Armstrong D.W., *Chromatographic chiral separations*, Ed. M. Zief and L.J. Crane, **1988**, Chapter 5, p. 131.
- [32] Menges R.A., Armstrong D.W., *Chiral separations by LC*, *ACS Symposium Series*, Ed. S. Ahuja, **1991**, 471, p. 67.
- [33] Sébille B., Thuaud N., Piquion J., Behar N., *J. Chromatogr.*, **1987**, 409, p. 61.
- [34] Crini G., Morin N., Morcellet M., *J. Chromatogr. Sci.*, **1999**, 37, p. 121.
- [35] Crini G., Torri G., Lekchiri Y., Martel B., Janus L., Morcellet M., *Chromatographia*, **1995**, 41, p. 424.
- [36] Le Thuaud P., Martel B., Crini G., Maschke U., Coqueret X., Morcellet M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, p. 2118.
- [37] Janus L., Crini G., El-Rezzi V., Morcellet M., Cambiaghi A., Torri G., Naggi A., Vecchi C., *React. Funct. Polym.*, **1999**, 42, p. 173.
- [38] Crini G., Janus L., Morcellet M., Torri G., Morin N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 73, p. 2930.
- [39] Sente L., Szejtli J., *Adv. Drug Delivery Rev.*, **1999**, 36, p. 17.



G. Crini

### Grégorio Crini

est ingénieur d'études HDR au Centre de spectrométrie de l'université de Franche-Comté\*.

### Michel Morcellet

est professeur au Laboratoire de chimie moléculaire de l'université de Lille I\*\*.

### Nadia Morin

est technicienne au Laboratoire de biologie et d'écophysiologie de l'université de Franche-Comté\*\*\*.



M. Morcellet



N. Morin

\* Centre de spectrométrie, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté, 16 route de Gray, 25030 Besançon Cedex.  
Tél. : 03 81 66 65 64. Fax : 03 81 66 61 72.  
E-mail : gregorio.crini@univ-fcomte.fr

\*\* Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université de Lille I, UPRES A 8009-CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

\*\*\* Laboratoire de biologie et d'écophysiologie, Faculté des Sciences, Université de Franche-Comté, Place Leclerc, 25030 Besançon Cedex.



## BASF : le choix de la chimie

Elsa Champion

« Croissance et innovation » font la devise du Dr Jürgen Strube, à la tête du géant allemand BASF, leader mondial dans la chimie. De son quartier général de Ludwigshafen, il a annoncé les bons résultats de son groupe pour l'année 2000. Le chiffre d'affaires atteint un record historique et ces résultats exceptionnels justifient ses dernières ventes et acquisitions, en particulier l'abandon récent de ses activités pharmaceutiques aux laboratoires Abbott. BASF se concentre définitivement sur la chimie.

### La conférence de presse du 10/04/01

#### Des résultats historiques, largement soutenus par la division Pétrole et gaz

Le Dr Strube a présenté des records de ventes : avec une augmentation de 22 % par rapport à l'année dernière, le chiffre d'affaires 2000 atteint les

36 milliards d'euros (voir *tableau I*). Il englobe encore la santé et sacre BASF comme leader mondial de la chimie en chiffre d'affaires. Les résultats de la division Pétrole et gaz (1 266 millions d'€) participent largement aux 15,3 % de progression des bénéfices avant impôts de l'année 2000. Malgré un recul de près de 5 % des investissements cette année (voir *tableau II*), le bon résultat de la division coïncide avec une bonne santé des premiers groupes pétroliers mondiaux. Ainsi, le major américain Exxon-Mobil a doublé son chiffre d'affaires avec 16,9 milliards de dollars. Quant au groupe français TotalFinaElf, 4<sup>e</sup> derrière BP-Amoco et Shell, il vient d'annoncer une augmentation de 127 % de son bénéfice net pour 2000 (atteignant 49,85 milliards de francs) (voir *L'Actualité Chimique*, mars 2001, p. 34).

Le profit de 76,8 % de la division Pétrole et gaz de BASF a permis de compenser le recul des colorants et produits d'ennoblissement ainsi que des produits chimiques. Quant aux divisions Fibres-plastiques et Produits chimiques, le chimiste allemand y enregistre une augmentation des ventes en volume

Tableau I - Les résultats 2000 : chiffre d'affaires (en millions d'€).

	1999	2000	% variation 99/00	% répartition
<b>Par divisions</b>				
Plastiques et fibres	8 628	11 030	+ 27,8	31 % des parts de BASF
Matières colorantes et produits de finition	6 395	7 109	+ 11,2	20 %
Santé et alimentation	5 602	6 717	+ 19,9	19 %
dont : pharmacie		2 526		
agrochimie		2 428		
chimie fine		1 763		
Produits chimiques	4 423	5 789	+ 30,9	16 %
Pétrole et gaz	3 051	3 957	+ 20,7	11 %
Autres (dont les engrais)	1 374	1 344		
<b>Par zones géographiques</b>				
Europe	16 996	20 103	+ 18,3	56 %
Amérique du Nord (NAFTA*)	6 773	8 419	+ 24,3	23 %
Asie, aire Pacifique, Afrique	3 826	4 924	+ 27,3	14 %
Amérique du Sud	1 842	2 500	+ 35,7	7 %
<b>Total</b>	<b>29 473</b>	<b>35 946</b>	<b>+ 22</b>	

\*NAFTA : États-Unis, Canada, Mexique.





Tableau II - Les résultats 2000 : bénéfiques avant impôt (en millions d'€).

	1999	2000	% variation
Plastiques et fibres	642	788	+ 22,7
Matières colorantes et produits de finition	682	548	- 19,6
Santé et alimentation	408	252	- 38,2
Produits chimiques	774	724	- 6,5
Pétrole et gaz	774	1 266	+ 110
<b>Total</b>	<b>2 950</b>	<b>3 400</b>	<b>+ 15,3</b>

de 6,5 %. Soulignons qu'en matière de protection de l'environnement, BASF a dépensé 764 millions d'euros en 2000.

En Europe, le chiffre d'affaires a atteint les 20 milliards d'euros (incluant les activités pharmaceutiques désormais vendues). Les usines européennes comptent 69 000 employés dont 54 000 en Allemagne. On peut, à ce propos, noter la diminution globale du personnel de 1,3 % cette année. Le numéro 1 européen de la chimie a bien évidemment développé sa stratégie à l'étranger où Amérique du Sud et Asie enregistrent des progressions de ventes remarquables : respectivement + 35,7 et 27,3 %. Le chimiste allemand délocalise ses plates-formes de production, notamment sur le continent asiatique où ses ambitions sont considérables. BASF a su tirer partie de la crise de ces dernières années pour y renforcer ses positions puisque deux sites d'intégration – ou plates-formes (*verbund* est le terme consacré pour cette stratégie) – sont en train de naître ; l'un en Malaisie (Kuantan) et l'autre en Chine (Nanjing). 12 300 personnes sont employées en Asie et la direction espère d'ici à 2010 amener la production dans cette région de 46 à 70 % et y doubler ses parts de marché. Quant au continent américain, les résultats sont plutôt bons : les ventes ont grimpé de 24 % par rapport à l'année dernière.

Cette politique consacre le Dr Strube. Ne vient-il pas de recevoir, le 8 mai dernier à New York, le *John J. McCloy Award* pour sa « remarquable contribution économique et culturelle aux relations entre l'Allemagne et les États-Unis » ?

## La rénovation du portefeuille de BASF au cours de l'année 2000

La réussite 2000 s'accompagne d'une dynamique de restructuration audacieuse. Les résultats montrent que toutes les divisions ont une contribution positive sur les bénéfices des opérations excepté au niveau des produits agricoles (issus de la division Santé et alimentation). En effet, ce secteur est encore sous le coup de la récente acquisition des activités de l'American Home Products (AHP) dans l'agrochimie pour un montant de 2,9 milliards de dollars. BASF développe ainsi ses activités phytosanitaires et met en avant son dernier produit fongicide : F500®.

Une autre acquisition datant de juin 2000, celle de Chemdal pour 656,5 millions d'euros, a permis à BASF d'accéder à la place de leader mondial sur le marché des superabsorbants de couches pour bébés. Par ailleurs, le groupe allemand a renforcé sa position dans le domaine des vitamines en rachetant le business de Takeda. BASF compte investir 600 millions d'euros au cours des cinq prochaines années pour développer le marché des vitamines A, B2, B6 et E. Cette stratégie explique en partie l'augmentation considérable des investissements 2000 dans la division Santé et alimentation (voir *tableau IV*), affirmant une nette volonté de croissance dans les secteurs de l'agrochimie (plus particulièrement dans les biotechnologies végétales) et dans la chimie fine.

D'autre part, les investissements dans la division Matières colorantes et produits d'ennoblissement sont élevés. Ce secteur comprend entre autre les « coatings », à savoir les peintures et laques, des

Tableau III - Quelques indicateurs intéressants.

	Montant	% 99/00	Ratio
<b>Investissement 2000</b>	6 931 millions €	+ 113,1	I/CA = 19,3
<b>Effectif</b> (au 31/12/00)	103 273 employés	- 1,3	CA/employés = 0,35 millions €
<b>Bénéfice net</b>	1 240	+ 0,2	
<b>Dividende par action</b>	2 €	+ 77	
<b>Budget R &amp; D</b>	1 526 millions €	+ 14,5	R & D/CA = 4,2 %

Dont : 50 % pour les nouveaux produits  
20 % pour développer les meilleurs produits  
30 % pour les procédés, les nouvelles méthodes et la technologie



# INDUSTRIE

Tableau IV - Les investissements 2000.

	1999	2000	% variation
<b>Par divisions</b>			
Plastiques et fibres	998	599	- 40
Matières colorantes et produits de finition	324	1 260	+ 289
Santé et alimentation	281	3 464	
Produits chimiques	765	880	+ 15
Pétrole et gaz	524	267	- 4,9
Autres (dont les engrais)	361	461	+ 27,7
<b>Par zones géographiques</b>			
Europe	1 950	2 674	- 37,1
Amérique du Nord (NAFTA)	1 105	3 294	+ 198,1
Asie, aire Pacifique, Afrique	115	532	+ 352,6
Amérique du Sud	83	431	+ 419,3
<b>Total</b>	<b>3 253</b>	<b>6 931</b>	<b>+ 113,1</b>

produits essentiellement destinés à l'industrie automobile. Cette division a rapporté 12 % du chiffre d'affaires au groupe et il est important de souligner que dans ce secteur, BASF s'est résolu à renforcer sa présence en France notamment (Renault et Peugeot-Citroën étant classés parmi les 10 premiers groupes mondiaux de l'automobile). Dans les matières plastiques, activité majeure du géant chimique, un regroupement important s'est effectué en octobre 2000 : la création de la joint-venture Basell pour les polyoléphines entre BASF et Shell. Dans les textiles, Dystar est né d'une autre joint-venture avec Bayer et Hoechst.

Autre accord considérable : le 15 décembre dernier, le Dr Strube s'est résolu à abandonner ses activités pharmaceutiques pour 6,9 milliards de dollars, et ce le même jour que Charles Holliday, le patron de DuPont.

## Visite de Tarragone : la plate-forme méditerranéenne de BASF

Depuis 1969, BASF a installé sa filiale espagnole à quelques kilomètres de Barcelone. En 30 ans, le site de Tarragone est devenu son 3<sup>e</sup> *verbund* européen après Ludwigshafen en Allemagne et Antwerp en Belgique. Avec un accès sur la Méditerranée, une bonne desserte ferroviaire et routière, le site regroupe une trentaine d'entreprises sur 1 400 hectares, reliées par des milliers de kilomètres de tuyaux. BASF, qui joue le rôle d'opérateur, y occupe environ 100 hectares et est raccordé à de nombreuses autres unités de production parmi lesquelles Basell ou Repsol. Cette communication directe facilite toute logistique et permet véritablement l'intégration de toute la production à partir du pétrole jusqu'aux produits finis.

Sur ce site méditerranéen en plein essor, BASF produit principalement des alcools oxo, du polystyrène (notamment le Styropor<sup>®</sup>, polystyrène expansé utilisé pour l'isolation thermique), les dispersions (servant de liant dans les revêtements), les produits destinés à l'alimentation animale ou à l'agrochimie. L'entreprise veut développer le site et compte pour cela investir près de 700 millions d'euros d'ici à 2005. Plusieurs projets font du site un immense terrain en construction. En effet, une installation pour la déshydrogénation du



propane d'une capacité annuelle de 350 000 tonnes métriques est prévue par BASF. Par la suite, le propylène produit fournira entièrement Basell qui sera chargé de la transformation en polypropylène et qui installe pour cela une capacité de 225 000 tonnes métriques. De plus, la mise en place d'une turbine à gaz d'une puissance de 400 mégawatts est prévue à partir de 2002.

Le site de Tarragone est donc spécialisé dans les plastiques qui restent la division principale de BASF (rassemblant polymères styréniques, plastiques techniques et polyuréthanes). Si le concurrent direct Bayer vient d'annoncer qu'il renonçait aux plastiques biodégradables, BASF lui, compte investir dans la production de son produit Ecoflex qui bénéficie d'avantages tant sur le plan des matériaux que de l'environnement.



Néanmoins, le poids de la pharmacie chez BASF n'est pas majeur puisque cette division ne compte que pour 7 % des parts du groupe. Au moment où se recompose le secteur pharmaceutique, les deux grands chimistes ont préféré abandonner la santé humaine pour se recentrer sur la chimie de base et les spécialités.

d'Internet, le chimiste allemand investit 225 millions d'euros dans un développement rapide du e-commerce. Il souhaite améliorer cet outil qui non seulement privilégie les relations avec les clients mais réduit également les coûts des transactions.

## Les perspectives

Les résultats 2000 annoncés, le président de BASF espère une augmentation de 10 % des bénéfices en 2002. L'une des technologies porteuse est l'e-commerce. Si en 2000, 10 % des ventes provenaient



**Elsa Champion**

est journaliste stagiaire à *L'Actualité Chimique\**

\* 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.







# ENSEIGNEMENT

## LES TRAVAUX PRATIQUES

# Qualité de l'eau : dosage des nitrites et nitrates

Jean Renaudin

**Summary** Determination of nitrite and nitrate content in water

The determination of nitrite and nitrate content in water is usually performed by flow analysis according to the international standard ISO 13395. In order to avoid the use of expensive apparatus, this method was adapted to the conventional material encountered in our school laboratories.

**Mots-clés** Environnement, qualité de l'eau, analyse, spectrophotométrie, normes internationales.

**Key-words** Environment, water quality, analysis, spectrophotometry, international standards.

**D**e nos jours, l'évaluation de la qualité des eaux nécessite l'utilisation de référentiels reconnus et validés par tous les partenaires concernés. C'est pourquoi les méthodes d'analyse sont aujourd'hui codifiées et retranscrites à tous les niveaux : international (normes ISO), européen (normes EN) et français (normes NF). Ainsi, l'AFNOR diffuse un recueil de normes régulièrement mis à jour concernant l'ensemble des méthodes d'analyse des eaux [1].

Ce domaine de l'analyse des eaux étant devenu primordial, afin de mieux préparer nos étudiants, nous y consacrons sept séances de travaux pratiques en 1<sup>ère</sup> année de chimie à l'IUT du Mans. Chaque séance, d'une durée de 4 heures, est l'occasion de mettre en pratique une ou deux normes NF en adaptant le protocole aux différentes contraintes techniques et financières rencontrées dans nos laboratoires d'enseignement.

Ainsi, les normes ISO 6777 [2] et surtout ISO 13395 [3], qui concernent le dosage des nitrites et des nitrates, ont été adaptées afin d'éviter l'achat d'un appareil d'analyse en flux, certes très efficace pour de grandes séries d'échantillons, mais un peu trop « presse-bouton » pour un étudiant et surtout très onéreux à l'achat comme à l'utilisation. Un simple spectrophotomètre peut suffire pour les quelques échantillons que les étudiants auront à doser au cours d'une séance. Par contre, ces méthodes étant très sensibles, l'obtention de bons résultats requiert un travail très méticuleux de la part des étudiants.

## Liste des produits et matériels

Les tarifs indicatifs sont valables pour des réactifs de « qualité analytique reconnue » selon l'expression employée dans les normes AFNOR.

- acide phosphorique  $H_3PO_4$  (**corrosif**), 200 F le litre
- amino-4 benzène sulfonamide (ou sulfanilamide), 600 F les 100 g

- cadmium en granules (**toxique**), 700 F les 25 g
- dichlorure de N-naphtyl-1 éthylène diamine (**irritant**), 300 F les 5 g
- nitrite de sodium  $NaNO_2$  (**toxique**), 250 F le kg
- nitrate de potassium  $KNO_3$ , 200 F le kg
- sulfate de cuivre (**nocif**), 250 F le kg
- bandelettes d'analyse semi-quantitative pour les tests préliminaires :
  - nitrites : gamme 2 à 80  $mg.L^{-1}$ , 150 F les 100
  - nitrates : gamme 10 à 500  $mg.L^{-1}$ , 200 F les 100
- spectrophotomètre dans le domaine visible équipé de cuves de 10 mm d'épaisseur
- colonne de verre pour chromatographie préparative (longueur : 30 cm)
- béchers de 100 mL, 200 mL et 400 mL
- éprouvettes de 10 mL, 50 mL et 100 mL
- fioles jaugées de 100 mL, 200 mL et 1 L
- pipettes graduées de 2 mL, 5 mL et 10 mL
- micropipette de 1 mL
- balance de précision au mg (ou mieux à 0,1 mg)

## Sujet de la séance (document fourni aux étudiants)

### Risques liés aux nitrites et nitrates

#### Où les trouve-t-on ?

Habituellement, les eaux naturelles contiennent très peu de nitrites  $NO_2^-$  car ils sont progressivement oxydés en nitrates  $NO_3^-$  ; par contre, les concentrations en nitrates deviennent préoccupantes dans certaines régions du fait de la mauvaise gestion des engrais et de l'épandage des lisiers.

Les nitrites sont aussi utilisés dans les charcuteries comme additifs et conservateurs.

En fait, ce sont le plus souvent les légumes qui apportent la plus grande part des nitrates dans notre alimentation. Ceci résulte du phénomène d'accumulation : l'arrosage avec de l'eau chargée en nitrates lié à une mauvaise assimilation de la plante peut faire monter la teneur à **plusieurs grammes de  $NO_3^-$  par kg** [4].

# ENSEIGNEMENT

## LES TRAVAUX PRATIQUES

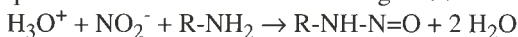


### Effets sur le métabolisme

A haute dose, les nitrates peuvent causer hypertension artérielle, hypothyroïdie... Mais le principal danger provient de leur **réduction en nitrites** dans notre tube digestif par action enzymatique. Les nitrites sont en effet doublement dangereux :

- ils peuvent transformer l'hémoglobine en méthémoglobine, ce qui empêche les globules rouges de transporter l'oxygène : c'est une sorte d'asphyxie à laquelle les nourrissons sont plus sensibles que les adultes.

- ils peuvent se combiner à des amines dans l'estomac (milieu acide) pour former des nitrosamines qui sont reconnues comme cancérigènes :



### Normes et recommandations

L'OMS recommande de ne pas ingérer plus de **3,65 mg de nitrates par kg et par jour**, soit une dose journalière admissible de 220 mg pour un adulte de 60 kg et environ dix fois moins pour un nouveau-né. Compte tenu des autres apports, les teneurs en nitrates dans l'eau de consommation courante ont donc été limitées par une directive européenne [5] :

- > 15 mg.L<sup>-1</sup> : interdit dans la préparation des aliments pour nourrissons,
- > 50 mg.L<sup>-1</sup> : eau déclarée **non potable**.

En ce qui concerne les nitrites, la limite admissible est fixée à 0,1 mg.L<sup>-1</sup>.

### Dosage des nitrites

La méthode de dosage préconisée par la norme AFNOR est la **spectrométrie d'absorption moléculaire** : elle est applicable à des échantillons d'eau dont la concentration massique en nitrites NO<sub>2</sub><sup>-</sup> est inférieure à 1 mg.L<sup>-1</sup>, la limite de détection se situant vers 0,001 mg.L<sup>-1</sup>.

#### 1) Principe

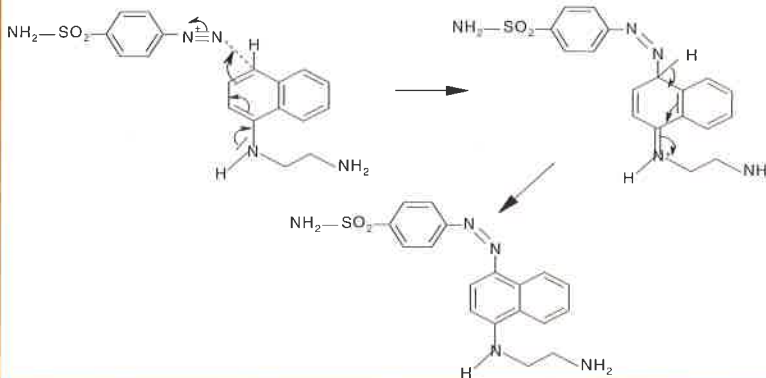
Réaction de diazotation : en présence d'acide phosphorique (pH < 2), les ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> sont sous la forme d'acide nitreux HNO<sub>2</sub> qui réagit avec l'amino-4 benzène sulfonamide pour donner un sel de diazonium (*réaction 1*).

En présence de (naphthyl-1)éthylène diamine, le sel de diazonium forme un colorant azoïque de couleur

Réaction 1.



Réaction 2.



rose susceptible d'être dosé par spectrométrie [6] (*réaction 2*).

#### 2) Préparation des solutions de référence

Calculer la masse de nitrite de sodium NaNO<sub>2</sub> nécessaire pour préparer 1 L d'une solution à 100 mg.L<sup>-1</sup> en **nitrites**. Peser cette masse avec précision et la dissoudre dans une fiole jaugée de 1 L. La série de **solutions de référence** sera confectionnée dans six fioles jaugées de 100 mL, de la façon suivante :

Fiole n° 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5

Introduire 0 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 1\*

\*mL de la solution à 100 mg.L<sup>-1</sup> à l'aide d'une micropipette. En déduire la concentration massique en nitrites Ci=[NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] pour chaque fiole. Dans chaque fiole, ajouter ensuite 1 mL de réactif de diazotation\*\*.

\*\*Préparation du réactif de diazotation : dans 200 mL H<sub>2</sub>O + 50 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentré, dissoudre 5 g d'amino-4 benzène sulfonamide et 0,5 g de naphthyl-éthylène diamine puis compléter à 500 mL avec de l'eau déionisée (à conserver au **réfrigérateur** pendant au plus 1 mois).

Compléter au trait de jauge avec de l'eau désionisée et homogénéiser. Laisser reposer au moins 15 minutes pour que la coloration se développe complètement.

#### 3) Spectre d'absorption Absorbance = f(λ)

Le complexe rose formé au cours de la réaction possède un maximum d'absorption au voisinage de 537 nm. Nous allons le vérifier en traçant la courbe Absorbance = f(λ). Remplir une 1<sup>ère</sup> cuve avec la solution-témoin n° 0 et une 2<sup>e</sup> avec la solution-étalon n° 5, puis mesurer l'absorbance tous les 10 nm pour des longueurs d'onde λ comprises entre 450 et 600 nm en ajustant à chaque fois le zéro du spectrophotomètre avec la solution-témoin n° 0. Tracer le spectre d'absorption et vérifier la position du maximum (*figure 1*).



# ENSEIGNEMENT

## LES TRAVAUX PRATIQUES

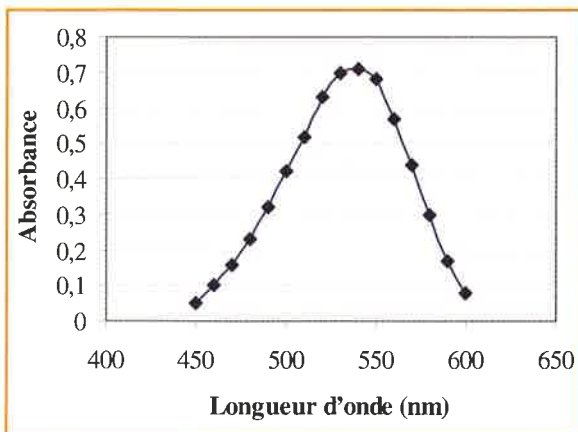


Figure 1

#### 4) Courbe d'étalonnage

##### Absorbance = f(Concentration)

Après avoir réglé le spectrophotomètre sur le maximum d'absorption du complexe, ajuster le zéro avec la solution-témoin n° 0. Remplir les autres cuves avec chacune des 5 solutions de référence et mesurer l'absorbance pour chacune d'elles.

On vérifiera la loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon_l \cdot l \cdot C$  en utilisant le tableur pour tracer la droite d'étalonnage  $A = f(C)$  et obtenir l'équation de la droite (figure 2). Déterminer le coefficient d'extinction  $\epsilon_l$  spécifique aux ions nitrites connaissant le parcours optique  $l$  de la cuve.

#### 5) Échantillons à doser

Déterminer d'abord la teneur approximative à l'aide d'une bandelette. En déduire la dilution à opérer pour une fiole jaugée de 100 mL, puis le volume à prélever.

Transvaser le volume prélevé dans une fiole jaugée de 100 mL ; ajouter 1 mL de réactif de diazotation et ajuster au trait de jauge avec de l'eau désionisée puis homogénéiser.

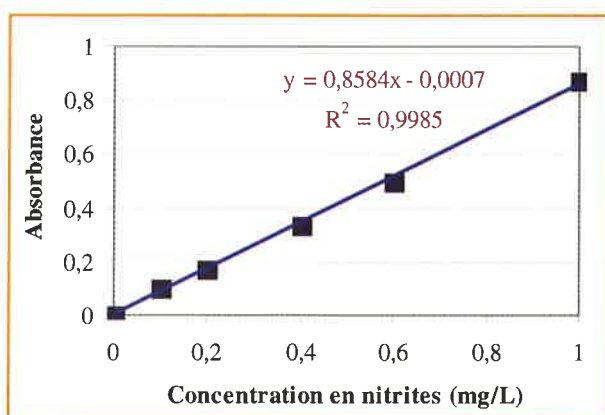
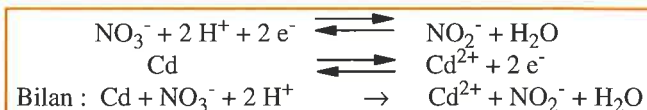


Figure 2

Laisser reposer 15 minutes puis passer au spectrophotomètre pour en déduire  $C(\text{NO}_2^-)$  par comparaison avec la droite d'étalonnage (ne pas oublier le facteur de dilution).

### Dosage des nitrates

La méthode dérive directement de la précédente en ajoutant une étape préliminaire qui consiste à réduire les ions  $\text{NO}_3^-$  en nitrites  $\text{NO}_2^-$  par des granules de cadmium cuivré :



La réduction se fait dans une colonne à chromatographie au fond de laquelle sont placés un tampon de laine de verre puis environ 25 g de cadmium. Afin d'activer le cadmium, faire passer environ 20 mL d'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  : la surface des granules doit être brillante. Laver à l'eau pour éliminer l'acide puis faire passer une solution de sulfate de cuivre à  $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  : la surface des granules se teint alors en noir. Rincer soigneusement à l'eau.

#### Remarques :

- Cette colonne de cadmium doit toujours être conservée à l'abri de l'air en maintenant le niveau de la solution restante au-dessus des grains.
- **Ne pas mélanger** la verrerie destinée au dosage des **nitrites** avec celle destinée au dosage des **nitrates** !

#### 1) Réduction des nitrates en nitrites

Préparer 500 mL d'une **solution-mère** à  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de **nitrates** à partir de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$ . Par une **première** dilution, préparer ensuite 100 mL de **solution-fille** à  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Verser environ 60 mL de cette **solution-fille** dans la colonne réductrice et laisser la solution s'écouler lentement : le débit ne devra jamais dépasser **1 goutte par seconde** car la réaction de réduction est **très lente**. Éliminer les 30 premiers  $\text{cm}^3$  et récupérer les 30  $\text{cm}^3$  suivants : on obtient une **solution-réduite** contenant maintenant des ions nitrites que l'on peut doser par spectrométrie comme précédemment.

#### 2) Préparation des solutions de référence

La série sera confectionnée dans six fioles jaugées de 100 mL, de la façon suivante :

Fiole n°	0	1	2	3	4	5
Introduire	0	1	2	3	5	7*

\*mL de la **solution-réduite** en utilisant une pipette graduée ou une burette.



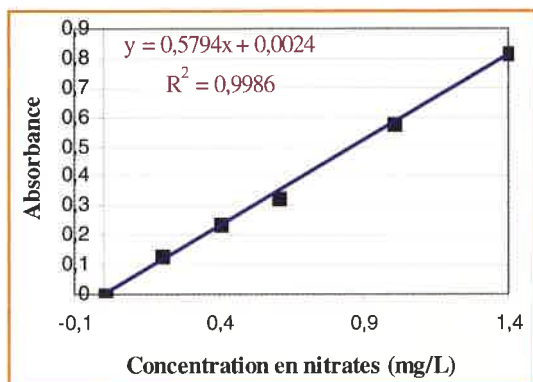


Figure 3

En déduire la concentration massique en nitrates  $Ca=[NO_3^-]$  pour chaque fiole.

Dans chaque fiole, ajouter ensuite 1 mL de réactif de diazotation. Compléter au trait de jauge avec de l'eau désionisée et homogénéiser. Laisser reposer au moins 15 minutes pour que la coloration se développe complètement.

### 3) Courbe d'étalonnage

#### Absorbance = f(Concentration)

Comme pour les nitrites, mesurer l'absorbance de chaque solution de référence et tracer la droite d'étalonnage à l'aide d'un tableur (figure 3).

Déterminer le coefficient d'extinction  $\epsilon_a$  spécifique aux ions nitrates.

### 4) Échantillons à doser

On procède de la même façon que pour les nitrites. Déterminer d'abord la teneur approximative à l'aide d'une bandelette. En déduire la dilution à opérer pour une fiole jaugée de 100 mL, puis le volume V à prélever.

Faire passer environ 60 mL d'échantillon à doser sur la colonne pour réduire les nitrates ; comme précédemment, éliminer les 30 premiers  $cm^3$  et récupérer les 30  $cm^3$  suivants.

Selon le facteur de dilution, verser le volume V de solution réduite dans une fiole jaugée de 100 mL ; ajouter ensuite 1 mL de réactif de diazotation et ajuster au trait de jauge avec de l'eau désionisée, puis homogénéiser. Laisser reposer 15 minutes et effectuer la mesure au spectrophotomètre dans les mêmes conditions que pour les solutions de référence. En déduire la teneur en nitrates par comparaison avec la droite d'étalonnage (ne pas oublier le facteur de dilution).

### 5) Comparaison des coefficients d'extinction

On vérifiera enfin que la colonne réductrice a gardé son efficacité. En effet, si la réduction des nitrates

$NO_3^-$  en nitrites  $NO_2^-$  est totale, le rapport  $\epsilon_i/\epsilon_a$  (coefficients d'extinction mesurés sur les droites d'étalonnage) doit être égal au rapport des masses molaires soit 62/46 : comparer les 2 rapports et en déduire le rendement de la colonne réductrice.

**Remarque :** pour éviter d'activer les granules de cadmium à chaque séance, on peut ajouter dans la colonne une solution de chlorure d'ammonium à  $80\text{ g.L}^{-1}$  pour conserver le cadmium en milieu légèrement acide.

## Compléments

### Applications

Ces dosages s'appliquent à une grande variété d'échantillons. On peut ainsi doser les nitrates dans les eaux naturelles (eaux minérales, eaux de rivières...) ; par contre, les nitrites étant le plus souvent absents de ces eaux, nous fournissons à nos étudiants une solution-test préparée à partir de nitrite de sodium.

En ajoutant une étape préliminaire d'extraction à l'eau, on peut aussi envisager de doser les nitrites dans la charcuterie, ou les nitrates dans les engrais ou les légumes. Cependant, le temps de manipulation peut se trouver considérablement rallongé et, dans certains cas, les extraits peuvent présenter une coloration gênante.

Un sujet intéressant pour des projets tutorés peut aussi consister à faire des prélèvements hebdomadaires dans un cours d'eau pour étudier les variations de pollution tout au long de l'année.

### Traitement des rejets

Les nitrites en solution peuvent être oxydés rapidement par une solution diluée d'eau oxygénée ou d'eau de Javel.

Pour éviter de rejeter le cadmium dans l'environnement, il convient de précipiter les ions  $Cd^{2+}$  sous la forme d'hydroxyde ou mieux sous forme de sulfure [7]. Les effluents seront donc traités en milieu légèrement basique avec du sulfure de sodium  $Na_2S$  ou d'ammonium  $(NH_4)_2S$  avant décantation et filtration.

### Extensions

D'autres substances tout aussi indésirables que les nitrites et nitrates peuvent être dosées en appliquant les normes AFNOR avec le même type de spectrophotomètre : à l'IUT du Mans, une deuxième séance de TP est consacrée au dosage de l'azote ammoniacal – méthode à l'indophénol (norme NF T 90-015) [8] et à celui des sulfates par néphélométrie (norme NF T 90-040) [9], ces deux



# ENSEIGNEMENT LES TRAVAUX PRATIQUES

protocoles étant applicables directement sans adaptation particulière.

## Références

- [1] *La qualité de l'eau*, 3<sup>e</sup> édition du recueil de normes en 4 tomes, **1999**. [AFNOR, Tour Europe, 92049 Paris la Défense Cedex (<http://www.afnor.fr>)].
- [2] Norme ISO 6777 (mai **1993**) : dosage des nitrites, *La qualité de l'eau*, tome 3, p. 147.
- [3] Norme ISO 13395 (octobre **1996**) : détermination de l'azote nitreux et de l'azote nitrique et de la somme des deux par analyse en flux (CFA et FIA) et détection spectrométrique, *La qualité de l'eau*, tome 3, p. 121.
- [4] « Trop de nitrates dans nos assiettes », *Que choisir*, juin **1992**.
- [5] Directive européenne du 15 juillet **1980** transcrite en France par le décret 89-3 du 3 janvier 1989.
- [6] Brown E., *Traité de chimie organique*, Éd. Ellipses, **1999** p. 356.

- [7] Picot A., Grenouillet P., *La sécurité en laboratoire de chimie et biochimie*, Ed. Lavoisier, **1992**, p. 248.
- [8] Norme NF T 90-015 (août **1975**) : dosage de l'azote ammoniacal, *La qualité de l'eau*, tome 3, p. 157.
- [9] Norme NF T 90-040 (septembre **1986**) : dosage des ions sulfates – méthode néphélométrique, *La qualité de l'eau*, tome 3, p. 31.



### Jean Renaudin

est maître de conférences au Département chimie de l'IUT du Mans\*.

\* Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9.  
E-mail : renaudin@univ-lemans.fr





## Chronologie de la découverte des éléments chimiques et cycles de Kondratiev

Ivan Brissaud et Monique Bernas

### Summary Discovery of chemical elements and Kondratiev long waves

At the end of the 18<sup>th</sup> century, modern chemistry is initiated by explaining oxidation and chemical reactions, ruling out alchemy and related concepts of matter. Then the discovery of elements proceeds up to now, via roughly 55 years long cycles. Each cycle is triggered by a cluster of scientific and technical innovations. The four cycles are found in phase with the four long waves proposed by Nikolai Dmitrijevitch Kondratiev (1892-1938) in 1926 who analysed economical fluctuations during the capitalist period.

In this paper we analyse the relations between the Kondratiev cycles and the chronology of the element discovery. The findings of radio-isotopes covers a shorter period. However it shows also a correlation with the chronology of element discovery.

### Mots-clés Cycles économiques, Kondratiev, éléments chimiques.

Key-words Long waves, Kondratiev, element discovery.



Depuis l'Antiquité et jusqu'à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, on ne connaissait guère qu'une vingtaine d'éléments chimiques (nom donné alors aux corps purs simples), dont le carbone, le fer, le cuivre, l'argent, l'or, le plomb et l'antimoine. Au Moyen-Age, les alchimistes travaillèrent à la fabrication de l'or dont ils rêvaient de percer le secret. Mais malgré tous leurs efforts, ni les chimistes ni les alchimistes ne furent en mesure d'obtenir le moindre atome d'or.

C'est au cours des années 1780 que Lavoisier montra le rôle de l'oxygène découvert peu avant par Priestley et Scheele. Rapidement, à partir de cette date, de nouveaux éléments seront mis en évidence. La raison de cette accélération est simple : c'est alors que débutent l'industrialisation de l'Europe grâce à de nouvelles techniques, et en particulier en France, la nouvelle organisation sociale. Dans ce contexte, se dessine lentement une activité « moderne » : la recherche scientifique, ce qui favorise un certain nombre d'études mettant à jour quelques « propriétés physiques et chimiques de la matière ». Certaines de celles-ci vont déboucher sur des inventions qui, à leur tour, donneront, peut-être, naissance à des innovations, exploitables ou non, et que l'on peut considérer comme l'aboutissement social et commercial de la recherche. Un exemple type est celui de l'électrolyse : les travaux de laboratoire de Volta portent, entre autres, sur la production de courant par deux métaux différents plongés dans un électrolyte, d'où la production d'électricité « dynamique » ; c'est la découverte. A la suite de Nicholson et Carlisle, Davy étudie qualitativement la dissociation électrolytique en 1806 : c'est l'invention. L'année suivante, ils

séparent le sodium à partir de la soude fondue par cette méthode. Les lois quantitatives de l'électrolyse seront énoncées par Faraday, ancien élève de Davy, en 1834. Cette technique, généralisée, a été appliquée dans l'industrie pour la production massive de chlore, de sodium, d'aluminium : c'est l'innovation.

Les innovations, que l'on peut définir *a priori* comme de nouvelles techniques, moyens de transport, de communication ou moyens de production énergétique, industries, se propagent dans les sociétés selon certains canaux. Elles diffusent par la renommée, les médias, les sociétés savantes... Tous ces mécanismes ont été bien étudiés et les modes de propagation diversement analysés ; l'annexe de cet article donne un modèle mathématique simple que nous avons exploité par la suite.

### Les cycles de Kondratiev

Le début du XIX<sup>e</sup> siècle ne voit pas seulement le développement des sciences physiques et chimiques ; les sciences économiques également se structurent pour essayer de maîtriser l'évolution des sociétés, et en particulier pour comprendre l'origine des crises économiques qui bouleversent périodiquement les populations [1]. Ainsi Say en 1803, puis Ricardo en 1817, et Malthus précédant Marx en 1820, publient leurs premiers ouvrages sur les crises. C'est en 1862 que Juglar annonce l'existence de cycles classiques d'une durée de 8-10 ans qu'il rattache à des problèmes monétaires. Ultérieurement, en 1926, l'économiste soviétique Kondratiev publie une étude montrant à partir de l'analyse de divers indicateurs (prix, taux d'intérêt...) que l'évolution de l'économie présente





# HISTOIRE DE LA CHIMIE

une structure en cycles d'une durée de 55 ans environ depuis l'établissement du régime capitaliste en Europe et aux États-Unis [2]. Schumpeter fait connaître le travail de Kondratiev et veut interpréter la signification de tels cycles de longue durée : ceux-ci, selon son schéma, sont générés par des grappes d'innovations dont l'apparition et l'exploitation sont réalisées à chaque fois que l'économie ralentit avant une récession [3]. Ces innovations exploitées par les « entrepreneurs » vont relancer la production et la consommation, diminuer le chômage, avant que leur rentabilité ne s'effiloche quelques années après, annonçant la crise suivante, et signifiant ainsi que les innovations précédentes sont dépassées et qu'il est nécessaire de choisir judicieusement de nouvelles idées parmi les nombreuses inventions offertes à ce moment-là. La crise, aboutissement du cycle, joue le rôle de purge qui élimine les obsolescences. Au cours de ces cycles, on appelle **phases A et B** respectivement le moment de l'expansion et de la récession.

En 1975, en Allemagne, Mensch, un disciple de Schumpeter, établit et publie une compilation des inventions et innovations marquantes de 1740 à 1950 [4]. Ces données ont été reprises et analysées par Marchetti [5]. La chronologie de ces innovations (*figure 1*) montre bien qu'elles apparaissent de façon cyclique, plus nombreuses à la fin des phases B de récession, juste avant la phase A d'expansion. Marchetti met bien en évidence que l'intervalle de temps entre invention et innovation se réduit particulièrement en fin de cycle (pour tous les cycles et sous l'influence de la nécessité !) et il rattache chaque cycle à un mode spécifique de production d'énergie [6]. Comme cela a été montré par Schumpeter, les cycles « classiques » de Juglar ont un impact moins marqué et modulent les cycles de Kondratiev. On vérifie que la « grande dépression » de 1873-1896 et la « grande crise » de 1929-1932 sont apparues au cours des phases B.

De son côté, Grubler reprend l'analyse fine de la diffusion d'innovations pour environ 250 processus recensés dans divers domaines économiques et sociaux aux États-Unis et d'une importance plus ou moins grande [7]. Après avoir modélisé dans chaque cas l'évolution (*équation II de l'annexe*), il détermine (à partir de la dérivée première en chaque point) les taux moyens de changements techniques, économiques et sociaux, en fonction de la date. Bien que la précision soit limitée, cette étude fait apparaître des plages de changements maximum centrés vers 1840, 1912 et 1970 lors d'une phase A (ou très proches), alors que les périodes de ralentissement précédant une nouvelle vague de changements se situent vers 1820, 1875 et 1930 au

début des phases B (*figure 1*). Ainsi, Grubler, par une méthode différente, confirme quantitativement la structure périodique des évolutions.

Les dates des crises proposées par Kondratiev [1] sont successivement : fin 1780/début 1790, 1844/1851, 1891/1896, 1940/1945, 1995/2000, ce qui correspond à la Révolution de 1789, celle de 1848, une crise économique mondiale, la seconde guerre mondiale, la crise économique mondiale récente. Les dates des maxima d'expansion [1] sont respectivement : 1810/1817, 1870/1875, 1914/1920, 1968/1973.

## Chronologie des découvertes

Nous nous proposons de mettre en relation avec ces cycles, la chronologie des découvertes des éléments chimiques. La courbe de la somme cumulée des éléments séparés jusqu'à ce jour est présentée sur la *figure 2*, en fonction de la date généralement acceptée pour la découverte. On constate que cette courbe présente, après une première vague, quatre structures représentées potentiellement par la courbe élémentaire  $N = f(t)$  définie dans l'*annexe*. Nous avons porté également sur cette figure les phases des cycles de Kondratiev et nous constatons à partir de la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle une corrélation entre les 4 vagues et ces cycles. Comme les innovations techniques et scientifiques sont non seulement un moteur du développement économique, mais également un outil essentiel dans la recherche scientifique et en particulier pour la

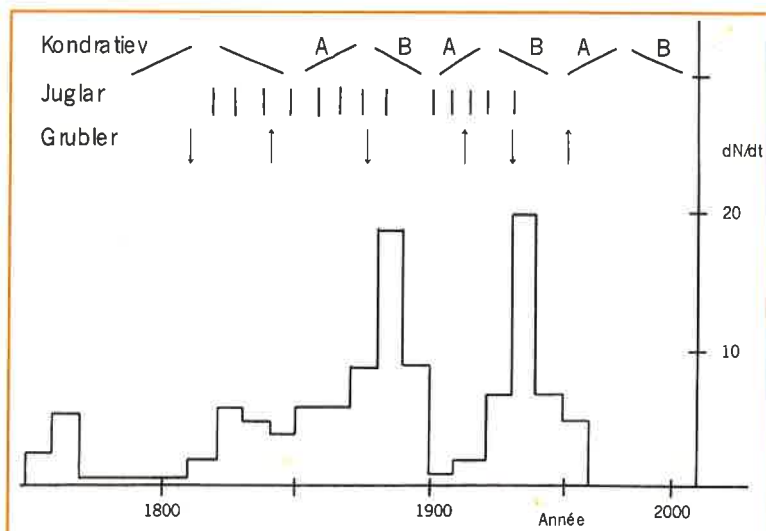


Figure 1 - En haut sont portées les phases A et B (expansion et récession) des cycles de Kondratiev. En-dessous, les barres verticales donnent les dates des cycles « classiques » de Juglar. L'histogramme présente le nombre dN/dt (cumulé sur 10 ans) des innovations majeures d'après Mensch [4]. Les flèches verticales donnent les maxima et minima déterminés par Grubler [7].

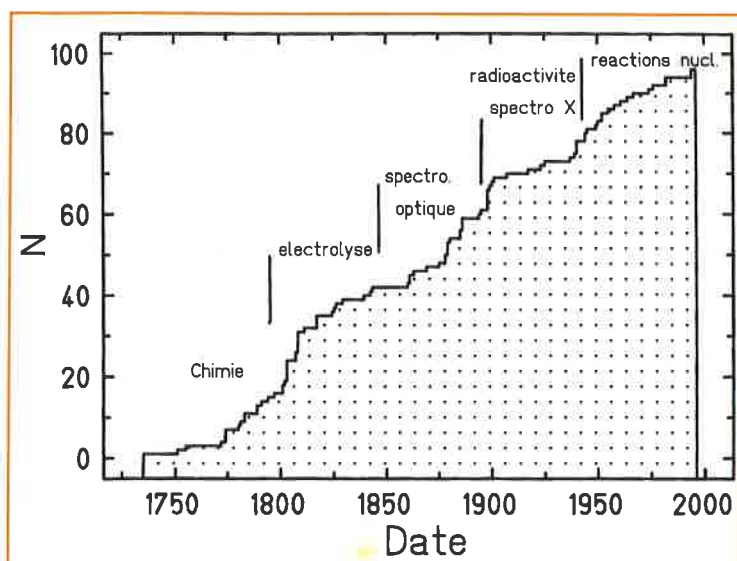


Figure 2 - Sous les phases A et B des cycles de Kondratiev sont données les sommes cumulées des éléments découverts en fonction de la date de la découverte.

recherche de nouveaux éléments, nous pouvons, dans le cadre de cette corrélation, examiner quelles sont ces innovations qui ont joué un rôle notable dans ces découvertes.

Précédant la période étudiée par Kondratiev, une première vague se devine sur la *figure 1* ; elle atteint son maximum vers 1785. Parallèlement, la notion d'élément se modifie ; c'est le départ de la chimie « classique » moderne sous l'influence, en particulier, de Lavoisier. La rigueur de son raisonnement et son exigence de quantitatif conduisent ce dernier à dénoncer la théorie du phlogistique qui avait certes supplanté l'alchimie ésotérique. Selon cette théorie, avancée par Stahl au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, le phlogistique est un « principe » contenu dans les substances et qui s'échappe lors de leur combustion ou lors de la calcination de métaux. Cette conception erronée subsista jusqu'à ce que Lavoisier en formulât une autre. C'est alors que les techniques expérimentales s'enrichissent.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la deuxième vague de découvertes culminant vers 1825, est celle de la mise en évidence des sodium, potassium, strontium, baryum... grâce à l'électricité. La pile électrique découverte par Volta en 1800 permet d'avoir des courants continus d'un usage aisé. On peut dire qu'alors la physique devient partenaire de l'analyse chimique. Puis Davy et Cruickshank découvrent les phénomènes électrolytiques en 1806 et Davy sépare par la suite de nombreux éléments. Simultanément, l'électrochimie donne à Berzelius

le moyen de découvrir le sélénium (1817) et le thorium (1828). Cette vague, qui correspond au premier cycle de Kondratiev, a été particulièrement fructueuse avec la découverte de 30 éléments. Parallèlement, dans le domaine économique, la machine à vapeur remplace peu à peu l'énergie humaine, animale ou hydraulique, et cette machine, accompagnée d'améliorations mécaniques, va augmenter les rendements de production dans les manufactures textiles et autres.

Vers 1859-1861, en Allemagne, les études de Kirchhoff et Bunsen débouchent sur les lois de la spectroscopie optique (émission et absorption), techniques qui permettent de caractériser les éléments. Presque simultanément, en 1869, Mendeleïev établit la fameuse classification périodique des 63 éléments connus à l'époque, selon leurs propriétés. Il prédit ainsi l'existence d'un certain nombre d'autres éléments et leurs propriétés. En conséquence, grâce à ces nouveaux savoirs, le césium (1860), le rubidium et le thallium (1861), l'indium (1863), le gallium (1875), le samarium (1879)... sont mis en évidence. Un grand nombre d'éléments « terres rares » sont identifiés dans cette seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, principalement par des chimistes suédois. La spectroscopie est un outil particulièrement efficace dans ce travail très complexe vu la similitude des propriétés de ces éléments. Ce deuxième cycle de Kondratiev est, comme le souligne Gilles reprenant l'analyse de Braudel, « l'instant où désormais les techniques s'appuient sur la science » [1]. Ceci se traduit par un fort développement des industries sidérurgiques et chimiques et avec l'arrivée du chemin de fer qui apporte un réseau de transport plus étendu avec toutes les conséquences économiques que l'on sait, spécialement pour les échanges commerciaux. Cependant, le nombre d'éléments mis en évidence à cette époque n'est que de l'ordre de 17.

Une remarque historique s'impose ici : en 1875, le français Lecoq de Boisbaubran, en 1879 le norvégien Nilson et en 1886 l'allemand Winkler, découvrent chacun un élément inconnu différent. Ces 3 éléments seront baptisés respectivement gallium, scandium et germanium, pour bien mettre en relief la nation du découvreur ! Ce chauvinisme se manifeste notamment durant les phases B de récession du 2<sup>e</sup> cycle de Kondratiev (*figure 1*) et en particulier après le conflit de 1870 qui a marqué le choc des impérialismes et alors que l'Europe se dirige vers la crise des années 1890.

Un demi-siècle plus tard, c'est le début de la physique moderne : Röntgen découvre les rayons X en 1895, Becquerel la radioactivité, propriété caractéristique de certaines substances (1896). On



# HISTOIRE DE LA CHIMIE

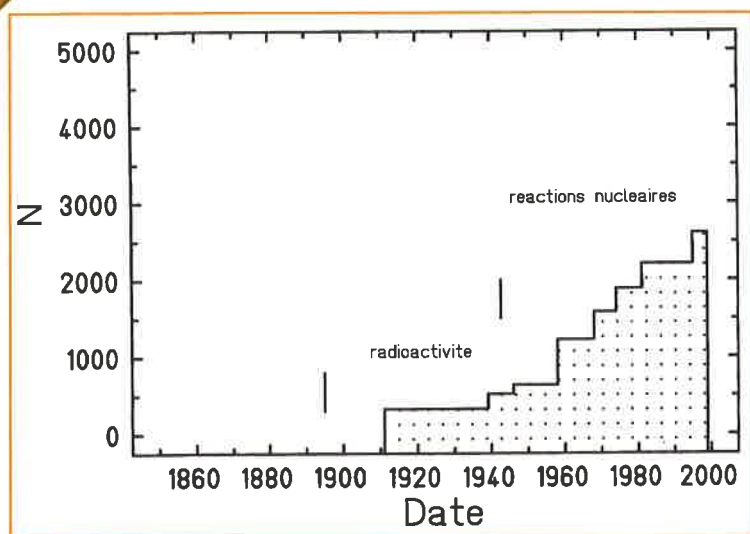


Figure 3 - Somme cumulée des radio-isotopes découverts depuis 1934 en fonction de la date de découverte avec le cycle de Kondratiev associé.

peut, grâce à ce phénomène, identifier la présence d'éléments inconnus ; dans la foulée, Pierre et Marie Curie isolent le radium et le polonium (1898) ; puis c'est au tour de l'actinium, du radon... jusqu'au francium. Moseley relie les fréquences des raies X au nombre atomique Z et donne en 1913 le moyen d'identifier les éléments par diffraction cristalline : l'hafnium, le rhénium... sont mis en évidence en 1923 et un total de 19 éléments est découvert lors de ce cycle qui voit l'introduction générale de l'électricité dans la vie des habitants et dans l'industrie des pays développés. Simultanément et parmi les autres innovations majeures, l'économie est bouleversée par la venue et le perfectionnement des transports automobiles et aéronautiques.

Enfin, entre 1931 et 1942, sont ébauchés puis construits pour les besoins de la physique nucléaire (et de la guerre), les premiers accélérateurs de particules et les réacteurs à neutrons ; ces outils qui se développent rapidement après la seconde guerre mondiale permettent, au fil de l'amélioration de leurs performances, de produire de nouveaux éléments par des réactions nucléaires de plus en plus complexes. Au cours de ce 4<sup>e</sup> cycle, 19 éléments sont identifiés (sur les 31 éléments radioactifs découverts entre 1937 et 1997) en commençant par le technétium, le plutonium, le neptunium... Les techniques utilisées dans ces recherches font appel principalement à la physique puisque les éléments sont identifiés par leurs chaînes de décroissance alpha. Elles sont passées en revue dans un article de Peter Armbruster qui a lui-même, avec ses collaborateurs, produit et identifié six nouveaux éléments [8]. Dans le domaine

économique, il faut souligner le rôle important au cours de cette période de l'énergie nucléaire qui permet à nos sociétés de se dégager de l'usage excessif des énergies fossiles. La radioactivité et les équipements de physique nucléaire ont contribué également de façon décisive aux progrès de la médecine tant en diagnostic qu'en thérapie et des industries des matériaux.

En résumé, on connaissait 31 éléments à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, 57 au milieu du XIX<sup>e</sup>, 82 à la fin de ce dernier et 97 en 1949.

Mais dans les laboratoires de physique nucléaire, on ne fait pas seulement la chasse aux éléments. Grâce aux accélérateurs de particules et aux réacteurs, on peut produire également des isotopes radioactifs qui ne sont pas ou ne

sont plus présents sur Terre. Historiquement, c'est Frédéric Joliot et Irène Joliot-Curie qui, en 1934, ont créé le premier radio-isotope (le phosphore 30) en découvrant la radioactivité artificielle. Depuis cette date jusqu'en 1999, environ 2 460 nucléides artificiels ont été produits. L'historique de ces travaux peut être trouvé dans l'article de Peter Armbruster et Monique Bernas impliqués dans ces recherches [9]. La somme cumulée de ces 2 460 noyaux, en fonction de la date de découverte, est présentée sur la *figure 3* avec les phases des cycles de Kondratiev. Malgré la durée assez brève de ces travaux, on constate encore une fois une corrélation entre la chronologie des découvertes et les deux derniers cycles de Kondratiev.

## Conclusions

En conclusion, dans cette note nous avons voulu corréler depuis la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle la découverte d'éléments et de radio-isotopes avec l'activité économique : au cours de cette période de deux cent ans sont apparues, en différentes vagues, des grappes d'innovations scientifiques et techniques. Lors de chacune de ces vagues, de nouveaux savoirs ont diffusé dans le monde scientifique et ces savoirs ont conduit à la découverte de nouveaux éléments. Et chaque vague de découvertes s'étale sur approximativement 55 ans en accord avec la durée des cycles proposés par Kondratiev.

Les innovations qui sont à l'origine des découvertes d'éléments se situent toujours en début d'un cycle en phase A : la pile de Volta en 1800, le travail de Kirchhoff et Bunsen en 1859, la radioactivité





en 1896, la maîtrise des accélérateurs et réacteurs après la seconde guerre mondiale, alors que les pics des innovations majeures débouchant sur un bouleversement économique ou social se placent à la fin des cycles, en phase B [4]. Ces constatations sont en parfait accord avec « la première loi empirique » avancée par Kondratiev [1].

L'intervalle de temps au cours duquel s'effectue le plus grand nombre de mises en évidence d'éléments débute pour chaque cycle au cours de la phase A, phase de prospérité, et dure jusqu'au moment où s'inverse la tendance économique avant de s'achever en B en approchant de la crise. Au creux de celle-ci, il n'y a pas de découverte. On peut en déduire que les innovations intervenant dans un processus à « caractère purement scientifique et fondamental » sont exploitées préférentiellement lors d'une période socialement stable et paisible durant laquelle la recherche scientifique peut se développer.

Les nouveaux savoirs exploités dans ces mises en évidence s'appliquent de préférence à des éléments ayant des propriétés atomiques voisines, c'est-à-dire

appartenant à une même colonne du tableau périodique de Mendeleïev. Ceci se vérifie pour les alcalins, les alcalino-terreux et les gaz rares. Évidemment, quand l'exploration d'une famille est achevée, le processus de découverte se tarit et il y a l'effet de saturation que l'on constate sur la *figure 2* pour chaque cycle. Pour les éléments lourds, radioactifs, les méthodes relèvent de la physique nucléaire ; les noyaux sont produits dépouillés de leur cortège électronique.

Ce travail se veut donc à la fois une confirmation et une justification de la structure cyclique du développement technique et économique. Les grappes d'innovations ont une incidence sur la découverte d'éléments ou de radio-isotopes mais, plus généralement, sur beaucoup d'autres domaines scientifiques fondamentaux ou appliqués, économiques et sociaux, comme cela a été montré par ailleurs. On doit aussi rappeler qu'une analyse historique dans le cadre des cycles de Kondratiev n'est malheureusement possible qu'*a posteriori* comme l'a écrit Braudel [10]. Faut-il s'attendre à

## Annexe

Le modèle de diffusion proposé en 1961 a été utilisé avec succès en économie, biologie, géologie, ethnologie, médecine.

Les hypothèses sont les suivantes :

- il n'y a qu'une seule innovation intervenant simultanément,
- la statistique est suffisante,
- durant la plage de temps choisie les conditions restent identiques.

Quand une innovation déjà acquise par  $N$  personnes se propage à l'instant  $t$ , la variation du nombre de personnes adoptant cette innovation  $dN/dt$  est proportionnelle au nombre de personnes  $N$  (qui en font la publicité) et au nombre ( $N_m - N$ ) de personnes restantes pouvant choisir cette innovation où  $N_m$  est le nombre maximum d'individus pouvant être intéressés :

$$dN/dt = k \cdot N \cdot (N_m - N) \quad (\text{équation I})$$

ce qui donne :

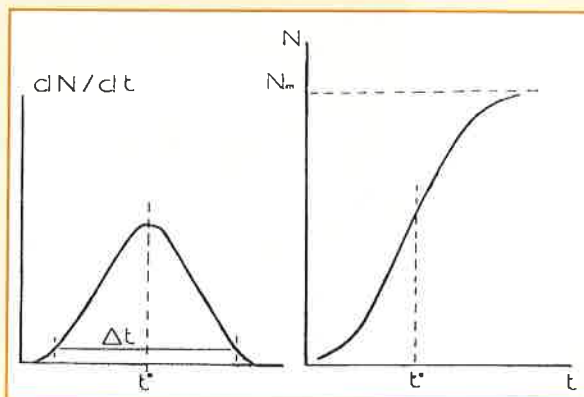
$$N = N_m / [1 + \exp(-at + b)] \quad (\text{équation II})$$

Si  $t^\circ$  est le temps auquel l'amplitude de l'évolution est maximum et  $\Delta t$  est la durée de la diffusion, c'est-à-dire l'intervalle de temps pour que  $N$  passe de 10 % à 90 % du maximum  $N_m$ , en conséquence  $a = 4,39/\Delta t$  et  $b = 4,39 \cdot t^\circ/\Delta t$ ,  $t^\circ$  et  $\Delta t$  étant extraits des courbes expérimentales.

La courbe  $dN/dt$  a une forme en cloche

typique et la courbe  $N$  a une forme en S caractéristique comme le montrent les figures ci-dessous.

Ce formalisme a été appliqué à un grand nombre de domaines. Un exemple classique est la propagation des épidémies. Marchetti a pu ainsi rendre compte des épidémies de peste dans divers pays européens grâce aux nombreuses statistiques concernant ces fléaux. Il s'en est servi par ailleurs pour analyser quelques 2 000 exemples dans différents domaines d'activité [11]. Toutes ces études ont convaincu de la validité du modèle. Celui-ci, appliqué aux deux cas analysés ici, rend parfaitement compte des données utilisées.





# HISTOIRE DE LA CHIMIE

l'arrivée de nouveaux éléments encore plus lourds ? L'existence d'éléments de charge atomique supérieure à 110 se heurte à l'obstacle des lois fondamentales de la physique (comme la loi de Coulomb) et il y a vraisemblablement une limite au nombre d'éléments assez voisine de 112 ; il semble que nous devrions dans l'avenir nous contenter d'explorer le champ des isotopes encore inconnus.

## Remerciements

Nos collègues chimistes, les professeurs M. Genet, M. Lefort et P. Rigny, nous ont adressé aimablement des commentaires ; qu'ils soient certains de notre gratitude. Notre reconnaissance va à C. Bués qui nous a transmis des données sur les dates des découvertes. Nous avons eu avec C. Marchetti plusieurs discussions fort enrichissantes et nous l'assurons ici de tous nos remerciements.

## Notes

- Luft R., *Dictionnaire des corps purs simples de la chimie*, éd. Cultures et Techniques, 1997.
- Certaines précisions historiques ont été extraites des deux *Histoire de la chimie* de :
  - a) Wojtkowiak B., Technique et Documentation, Lavoisier éditeur, Paris, 1987.
  - b) Bensaude-Vincent B., Strenfers I., La Découverte éditeur, 1993.

## Références

- [1] Gilles Ph., *Crises et cycles économiques*, Collection Cursus, A. Colin éd., 1996.
- [2] Kondratiev N.D., Die langen wellen der Konjonctur, *Archiv für Sozialwissenschaft and Sozialpolitik*, 1926, 56, p. 573.
- [3] Schumpeter J., Business cycles, *Theoretical, Historical and Statistical Analysis of the capitalist process*, Mc Graw Hill Editor, 1939.

- [4] Mensch G.O., *Das technologische Patt*, Umschau Verlag Frankfurt, 1975.
- [5] Marchetti C., *Society as a Learning System*, Syracuse Scholar ed., 1980, 21.
- [6] Brissaud I., Le développement de l'énergie nucléaire est-il lié au cycle de Kondratiev ?, *Revue Générale Nucléaire*, 2001, 2, p. 69.
- [7] Grubler A., Long-Term Patterns and Discontinuities, *Technological Forecasting and Social Change*, 1991, 39, p. 159.
- [8] Armbruster P., Exposé à la conférence : Centenaire de la radioactivité artificielle, La Sorbonne, 2000.
- [9] Armbruster P., Bernas M., Contribution à *Œuvre et Engagement de Frédéric Joliot-Curie* (par M. Bordry, P. Radvanyi), EDP Sciences, 2001, p. 35.
- [10] Braudel F., *Civilisation matérielle, économie et capitalisme*, A. Colin Ed., 1979.
- [11] Marchetti C., Trends and Cycles of Change, *Proc. of World Symposium on Computing in the Gas Industry*, 1999, et références dans ce texte.



I. Brissaud

### Ivan Brissaud

est directeur de recherches honoraire au CNRS\*

### Monique Bernas

est directrice de recherches au CNRS\*\*



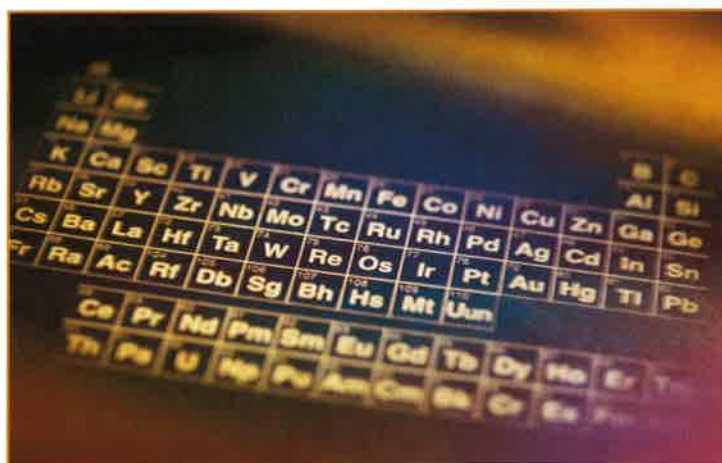
M. Bernas

\* 4, allée du Plariol, 05240 La Salle les Alpes.

E-mail : Ivan.brissaud@wanadoo.fr

\*\* Institut de Physique Nucléaire, 91406 Orsay Cedex.

E-mail : Bernas@ipno.in2p3.fr



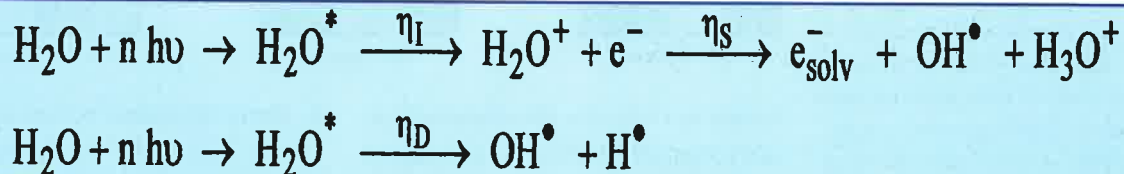


**C**e laboratoire conduit des recherches fondamentales en radiolyse ainsi qu'en chimie et biochimie sous rayonnement. Il étudie les processus primaires de l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière, notamment dans les liquides et aux interfaces liquide-solide. Ces travaux contribuent à une meilleure connaissance des dommages induits par les rayonnements ionisants, une connaissance nécessaire au développement des missions nucléaires du CEA (concernant par exemple, les circuits de refroidissement des réacteurs nucléaires, l'entreposage de longue durée et le stockage des déchets nucléaires, la radiobiologie et la toxicologie nucléaire, ...). En collaboration avec le CNRS dans le cadre d'une unité associée (URA 331) et des équipes universitaires, ce laboratoire s'intéresse aux réactions chimiques qui mettent en jeu des espèces instables tels que des états électroniques excités, des radicaux et des états de valences instables.



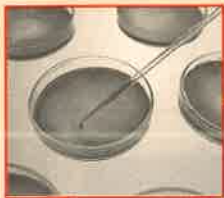
*Fig. 1 : Une nouvelle installation pour la radiolyse pulsée. L'accélérateur linéaire (LINAC) d'électrons de 10 MeV délivre des impulsions dont on peut choisir la durée entre 3 ns et 5 ns qui traversent une cellule d'irradiation dans laquelle les échantillons liquides sont radiolysés. Les espèces créées sont détectées en absorption ou en fluorescence dans le domaine spectral UV-visible. L'énergie des électrons permet de mener des études à haute température et haute pression.*

Les thèmes de recherche portent notamment sur l'eau, présente aussi bien dans les circuits de refroidissement des réacteurs nucléaires que dans la biosphère. De nouvelles approches sont en développement pour étudier la radiolyse de l'eau en milieux poreux, la dissolution de solides à l'interface solide-liquide soumis à la radiolyse, et les mécanismes des réactions des espèces radicalaires avec des macromolécules biologiques et des molécules d'intérêt biologique. Ces systèmes sont irradiés avec des sources de rayonnement  $\gamma$ , un accélérateur linéaire d'électrons de 10 MeV (Fig. 1) ou des accélérateurs de protons ou d'ions d'énergie choisie suivant les effets recherchés. La femtochimie à très haute intensité laser et les techniques spectroscopiques pompe-sonde permettent l'étude de la solvatation et de la réactivité de l'électron en forte concentration dans l'eau (Fig. 2). Le but est de simuler les réactions ultrarapides des espèces primaires ( $e_{hyd}^-$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^\bullet$ ,  $H^\bullet$ ) dans les grappes d'ionisation de la radiolyse.



*Fig. 2 : Femtochimie. Les processus ultra-rapides après absorption simultanée de n photons par une molécule d'eau.  $\eta_I$  est le rendement quantique d'ionisation par photon,  $\eta_S$  le rendement quantique de l'électron solvate par ionisation et  $\eta_D$  le rendement quantique de dissociation par photon.*





# INFORMATIONS GÉNÉRALES

## TOULOUSE

### Commission d'enquête interne

Dès le lendemain de la catastrophe de Toulouse, Grande Paroisse a confié à une commission d'enquête interne la mission d'en rechercher les origines.

Cette commission, qui s'est immédiatement mise au travail, est composée de deux représentants de Grande Paroisse, de trois représentants d'Atofina et d'un représentant de la SNPE (Société Nationale des Poudres et Explosifs). Ces six personnes sont des spécialistes des questions de procédés, de sécurité des procédés ou de sécurité générale.

Cette commission est présidée par Arnaud Macé de Lépinay, qui a précédemment occupé des fonctions de directeur industriel et de directeur de sites de la branche chimie du groupe TotalFinaElf.

La commission d'enquête interne bénéficie parallèlement de l'appui scientifique et technique d'un Comité international d'experts, spécialisés dans les trois domaines suivants : explosivité-détonique, chimie et bactériologie-écologie microbienne.

Ces experts sont issus des laboratoires ou organismes suivants : Laboratoire de combustion et de détonique du CNRS de Poitiers, École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, Laboratoire d'écologie microbienne de l'université de Lyon, université d'Aix-Marseille, Centre TNO (Organisatie Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek) des Pays-Bas et Institut de chimie physique de Moscou.

La commission dispose de toute l'autonomie et des moyens nécessaires à la conduite d'analyses et de recherches de manière à remplir efficacement sa mission. Elle pourra faire appel à toute expertise complémentaire qu'elle jugera nécessaire.

La commission tient informée de ses travaux la direction et le CHSCT (Comité Hygiène Sécurité et Conditions de Travail) de l'usine Grande Paroisse Toulouse.

Les conclusions de la commission d'enquête interne seront rendues publiques.

• Source : communiqué de presse Grande Paroisse, 10/10/2001.

### Appel aux dons

A la suite de la catastrophe de Toulouse, certains d'entre vous se sont proposés pour envoyer des dons à nos collègues dont les laboratoires ont été lourdement endommagés. Un compte spécial a été ouvert à la demande du secrétaire général de l'INP de Toulouse. Vous pouvez donc adresser vos dons au compte suivant :

- Agent comptable  
Institut national polytechnique  
Place des Hauts Murats  
BP 354  
31006 Toulouse  
TP Toulouse Trésor-gale  
10071/31000/00003001328/20

Merci à vous.

## Recherche et développement

### Prix Nobel de chimie 2001

L'Académie Royale des Sciences de Suède a décidé d'attribuer le Prix Nobel de Chimie de l'année 2001 pour le développement de la synthèse asymétrique catalytique, pour moitié collectivement à William S. Knowles (États-Unis) et à Ryoji Noyori (Japon), pour leurs travaux sur les réactions d'hydrogénation catalysées par chiralité, et pour l'autre moitié, à K. Barry Sharpless (États-Unis), pour ses travaux sur les réactions d'oxydation catalysées par chiralité.

Le montant du prix, 10 millions de couronnes suédoises, va pour moitié à W.S. Knowles et R. Noyori, et pour autre moitié à K.B. Sharpless.

• **William S. Knowles**, 84 ans, est né en 1917. De nationalité américaine, il a obtenu son doctorat en 1942 à l'uni-



W. S. Knowles



Ryoji Noyori



K. Barry Sharpless

versité de Columbia. Précédemment en activité au sein de Monsanto Compagny à Saint-Louis aux États-Unis, il est retraité depuis 1986.

• **Ryoji Noyori**, 63 ans, est né en 1938 à Kobe au Japon. De nationalité japonaise, il a obtenu son doctorat en 1967 à l'université de Kyoto. Il est professeur de chimie depuis 1972 à l'université de Nagoya au Japon  
<http://www-noyori.os.chem.nagoya-u.ac.jp>

• **K. Barry Sharpless**, 60 ans, est né en 1941 à Philadelphie en Pennsylvanie. De nationalité américaine, il a obtenu son doctorat en 1968 à l'université de Stanford. Il est professeur de chimie à l'Institut de recherche Scripps, La Jolla, en Californie.

<http://www.scripps.edu/chem/sharpless/kbs.html>

• Source : The Royal Swedish Academy of Science. <http://www.nobel.se>



## Communiqué au sujet des Prix Nobel

Nous saluons ce choix qui correspond à un très fort courant actuel de la recherche en chimie par synthèse catalytique de molécules chirales. Cet outil essentiel pour l'élaboration de composés à activité biologique a conduit à de nombreuses applications pour la préparation de médicaments (l'anti-parkinsonien L-DOPA, les antibiotiques à base de carbapénèmes, des inhibiteurs de la protéase VIH etc.), de produits pour l'agriculture (l'herbicide metolachlor, le fongicide cloziulacon etc.) ou d'arômes (par exemple le (-)-L-menthol). Nous tenons à rappeler la contribution extrêmement importante du professeur Henri B. Kagan à ce domaine majeur de la chimie moléculaire contemporaine. Il fut le premier à introduire, avec la diphosphine chirale (S,S)-DIOP, la notion des ligands présentant une symétrie C<sub>2</sub>. Ce concept a certainement inspiré les travaux de deux des lauréats Nobel. Nous avons justement salué voici quelques mois l'attribution du prestigieux Prix Wolf à Henri B. Kagan, Ryoji Noyori et K. Barry Sharpless, démontrant, s'il en était besoin, le rôle de pionnier joué par Henri Kagan dans les avancées conceptuelles de la synthèse asymétrique et de la catalyse énantiosélective.

**Robert J.P. Corriu** (délégué de la section de Chimie de l'Académie des sciences),  
**Jean-Claude Bernier** (directeur du Département Sciences chimiques du CNRS),  
**François Mathy** (président de la Société Française de Chimie).

## Prix Nobel 2001 de physique et de médecine

- Le prix de physique a été attribué conjointement à **Eric A. Cornell** (États-Unis), **Wolfgang Ketterle** (États-Unis) et **Carl E. Wieman** (États-Unis) pour la réalisation de la condensation Bose-Einstein dans des nuages gazeux d'atomes alcalins, ainsi que pour leurs études antérieures fondamentales sur les propriétés du condensat.
- Le prix de physiologie ou de médecine récompense conjointement les travaux de **Leland H. Hartwell** (États-Unis), **R. Timothy (Tim) Hunt** (Grande-Bretagne) et **Paul M. Nurse** (Grande-Bretagne) pour leurs découvertes concernant la régulation du cycle cellulaire.

## Les aides de la Fondation Franco-Norvégienne à la recherche industrielle

La Fondation Franco-Norvégienne a pour mission de vous aider à développer vos relations industrielles avec des entreprises et organismes norvégiens. Il peut s'agir :

- de rechercher des partenaires en vue de développer vos activités industrielles et commerciales en Norvège ;
- d'entreprendre en commun des projets de R & D en vue d'ouvrir de nouveaux marchés à vos innovations ;

- d'acquérir une compétence technologique pour améliorer la compétitivité de votre activité industrielle.

Pour remplir sa mission, la Fondation dispose des moyens d'actions suivants :

- apporter une aide financière aux projets de R & D ;
- organiser des rencontres d'industriels dans des secteurs spécifiques ;
- favoriser les échanges de chercheurs dans le cadre de projets identifiés.

• Informations et dossier : FFN-c/o IFP,  
 1 et 4 avenue de Bois-Préau, BP 311,  
 92506 Rueil-Malmaison Cedex.  
 Tél. : 01 47 52 65 46. Fax : 01 47 52 70 78.  
 (P. Leprince, conseiller technique).  
<http://www.ifp.fr/FNS/>

## Industrie

### Bayer relève la tête... et achète Aventis CropScience

A peine deux mois après le retrait de son anticholestérolémiant, trois semaines jour pour jour après les terribles événements du 11 septembre, Bayer confirme ses ambitions dans les phytosanitaires (*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 19). Le groupe Bayer achète, comme prévu, Aventis CropScience, détenu respectivement à 76 et 24 % par Aventis et Schering. Il démontre ainsi sa capacité de résister aux revers internes et externes. Le montant de la transaction s'élève à 7,25 milliards d'euros, dettes comprises. Il s'agit

de la plus grande acquisition de l'histoire de Bayer !

Juridiquement autonome, le nouvel ensemble s'appellera Bayer CropScience. Dès 2000, le total de ses ventes devrait se situer entre 6,5 et 7 milliards d'euros. Il se placera ainsi parmi les leaders du marché, tout de suite après Sygenta, issue d'une fusion récente des activités correspondantes de Novartis et d'Astra-Zeneca. Il sera probablement leader mondial des insecticides et couvrira les activités traditionnelles de la protection des plantes, mais il s'intéressera aussi aux biotechnologies et aux semences.

Le siège de Bayer CropScience sera situé à Monheim en Allemagne, à proximité de Leverkusen, où est implanté depuis 1979 le centre de recherche de la division phytosanitaire de Bayer. Ses deux autres principaux sites de développement seront à Lyon – site historique de Rhône-Poulenc Agro – et à Francfort – berceau traditionnel d'Hoechst.

Jochen Wulff, directeur actuel de la division Phytosanitaires de Bayer AG, prendra la tête de la nouvelle société. Bertrand Meheut, président du directoire d'Aventis CropScience, pilotera avec Jochen Wulff le processus d'intégration.

Le projet, actuellement soumis aux organisations salariales, reste aussi subordonné à l'accord des autorités de la concurrence. La reprise juridique effective pourrait intervenir au premier trimestre 2002.

Cette acquisition représente une étape décisive vers la rationalisation de la fabrication de produits phytosanitaires en France et en Allemagne – dont seul BASF reste encore à l'écart. Elle résulte d'une décision stratégique courageuse de Bayer, dans une phase cruciale pour son avenir et à une époque où le traitement chimique des plantes est de plus en plus mal perçu du grand public. Le groupe achète et met à la disposition de sa division Phytosanitaires un ensemble deux fois plus important qu'elle, pour permettre aux nouveaux partenaires de devenir des acteurs majeurs de la production végétale.

Il reste à souhaiter que Bayer, qui n'a connu jusqu'à présent que des réorganisations internes, tentera de tirer profit de l'expérience de son nouveau partenaire (intégration d'Union Carbide, puis fusion avec Hoechst et Schering...) pour devenir rapidement opérationnel et pour négocier au





# INFORMATIONS GÉNÉRALES

mieux les réductions d'effectifs annoncés. Il est temps, au moins pour les équipes françaises, que les restructurations se terminent et qu'enfin elles puissent à nouveau travailler sereinement.

Peut-être aurons-nous l'occasion de vous présenter bientôt, plus en détail, les activités du nouveau géant des phytosanitaires ?

**Gilbert Schorsch**

## Nouvelle organisation de la Direction générale de l'IFP

Dans sa séance du 5 octobre dernier, le Conseil d'administration de l'Institut Français du Pétrole (IFP) a approuvé la proposition, présentée par son président Claude Mandil, de réorganisation de la Direction générale de l'IFP, qui sera, dorénavant, assurée par une équipe composée de lui-même, en sa qualité de président et de trois directeurs généraux adjoints : Édouard Freund, Gérard Friès et Georges Picard. Daniel Morel, précédemment directeur général, est nommé conseiller du président.

## Nouvelle usine de fluoro-élastomères

Daikin Industries, leader dans le monde de la climatisation et important groupe de chimie international, a annoncé l'établissement d'une filiale en France, « Daikin Chemical France », destinée à produire des fluoro-élastomères. La filiale dispose d'un capital de départ de 9,45 millions d'euros et de 23 employés. La construction du site industriel à Pierre Bénite (Rhône-Alpes) démarrera dès le début de l'année 2002. La production est destinée au secteur automobile ainsi qu'aux industries des semi-conducteurs et de la chimie.

Daikin Chemical France est amenée à devenir la tête de pont du développement commercial en Europe et sera opérationnel à partir de février 2003. Cette filiale exportera non seulement vers les pays européens, mais aussi vers les États-Unis et les pays asiatiques.

• Daikin, Immeuble Le Capitole, 55 avenue des Champs Pierreux, 92012 Nanterre Cedex.  
Tél. : 01 46 69 95 69. Fax : 01 47 21 41 60.

## Compétitivité des produits pétroliers

A l'occasion de son congrès annuel qui a eu lieu à Paris du 9 au 10 octobre 2001, la

Fédération Française des Combustibles et Carburants (FF2C) a tenu une conférence de presse sur le thème « Situation des produits pétroliers - Marchés, fiscalité, compétitivité, euro : où en sont les prix du fioul domestique ? ».

Lors de cette conférence, Jean Costes, président de la FF2C, a tout d'abord insisté sur la compétitivité actuelle du fioul par rapport aux autres énergies : depuis un an, le prix du fioul est resté stable autour de 2,50 F/L, grâce notamment à la baisse de 30 % de la TIPP appliquée dès le 20 septembre 2000 et au fait que le système de TIPP flottante n'a été appliqué qu'à la baisse par le gouvernement ; les récents événements tragiques aux États-Unis n'ont pas pour l'instant modifié cette situation.

Néanmoins, il a renouvelé son souhait de parvenir à une équité fiscale totale avec le gaz naturel utilisé pour le chauffage des particuliers, qui n'est pas soumis à la TIPP, contrairement à ce qui se passe dans la plupart des autres pays européens. Il s'est déclaré ouvert à une « fiscalité écologique » sur l'énergie, à condition que la TIPP sur le fioul soit supprimée.

Afin d'améliorer la compétitivité du fioul domestique, Jean Costes a annoncé des actions de partenariat avec l'Institut Français du Pétrole et les deux axes de recherche principaux suivants ont été définis : réduction des nuisances olfactives (considérées comme une gêne par les consommateurs domestiques) et autonomie de fonctionnement des chaudières (notamment en cas de panne d'électricité). De plus, il a souhaité que les décrets d'application de la loi sur l'air ayant pour objectif de réduire la consommation d'énergie et de limiter les émissions polluantes (promulguée le 1<sup>er</sup> janvier 1997) paraissent le plus rapidement possible, afin de permettre une meilleure lisibilité des coûts des différentes énergies et donc de favoriser le libre choix des consommateurs.

Enfin, la profession a arrêté deux principes pour le passage à l'euro en janvier 2002 : garantir qu'il n'y aura aucune répercussion sur les prix et assurer une grande lisibilité. C'est pourquoi le prix du fioul, jusqu'à présent exprimé en francs par litre (F/L) sera dorénavant exprimé en euros par mètre cube (€/m<sup>3</sup>) jusqu'à la deuxième décimale de l'euro.

**Yves Dubosc**

## Enseignement

### Revalorisation de l'allocation de recherche

Suite aux revendications de la Confédération des Étudiants Chercheurs (CEC) d'une réévaluation de 20 % de l'allocation de recherche accompagnée de son indexation, qui ont conduit les doctorants par 2 fois dans la rue en juin 2001, le ministre de la Recherche Roger-Gérard Schwartzberg a annoncé le 18 septembre dernier, lors de la présentation du projet de budget 2002, que l'allocation de recherche serait réévaluée de 5,5 %, soit 407 francs brut par mois (62,05 €) à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2002, amenant ainsi son montant à 7 807 F brut par mois (1190,17 €). Le ministre a aussi annoncé que 67 % des nouveaux allocataires effectueront un monitorat (formation à l'enseignement supérieur comprenant une charge d'enseignement pour un complément de rémunération de 2 200 F brut par mois, soit 335,39 €) et qu'à la rentrée 2003, la quasi totalité des allocataires seront moniteurs.

La CEC estime que cette réévaluation de l'allocation est un premier pas, mais insuffisant compte tenu de l'inflation de ces dernières années. Fixé par l'arrêté interministériel du 8 juillet 1991 à 7 400 F brut par mois, le montant de l'allocation n'a pas évolué depuis cette date, chutant de 1,35 fois le SMIC à l'équivalent du SMIC en l'espace de 10 ans. Par ailleurs, la CEC n'est pas favorable à une généralisation du monitorat destinée uniquement à compenser la faiblesse de l'allocation de recherche et rappelle son attachement à une réelle reconnaissance du travail de recherche effectué par les doctorants. Au-delà des difficultés matérielles des doctorants, la formation doctorale risque de perdre de son attractivité auprès des étudiants de second cycle. Les conséquences, en termes de compétitivité internationale de la recherche et de l'industrie française, en seront plus que désastreuses dans un avenir proche.

• Contact : cec@garp.univ-bpclermont.fr





## La nouvelle université Pierre et Marie Curie

Lors de sa conférence de presse de septembre dernier, Gilbert Béréziat, le nouveau président de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) depuis mars 2001, a présenté les futurs objectifs élaborés avec sa nouvelle équipe de direction.

L'université Paris VI, la plus grande université scientifique et médicale de l'Union Européenne dans le domaine de la recherche et de la formation, est reconnue dans le monde entier. Paris VI, ce n'est pas seulement le Campus Jussieu, c'est également à Paris trois Facultés de médecine (la Pitié-Salpêtrière, Saint-Antoine et Broussais-Hôtel Dieu), et en France des stations marines (Banyuls, Roscoff et Villefranche-sur-Mer), une station terrestre à Thonon-les-Bains et une université ouverte sur le monde avec ses échanges internationaux et un énorme potentiel de recherche : 4 000 chercheurs et enseignants-chercheurs, 161 laboratoires de recherche, 30 000 étudiants (22 000 en sciences dont 10 000 en 3<sup>e</sup> cycle), plus de 50 brevets en pleine propriété et la création de plusieurs « start-up ».

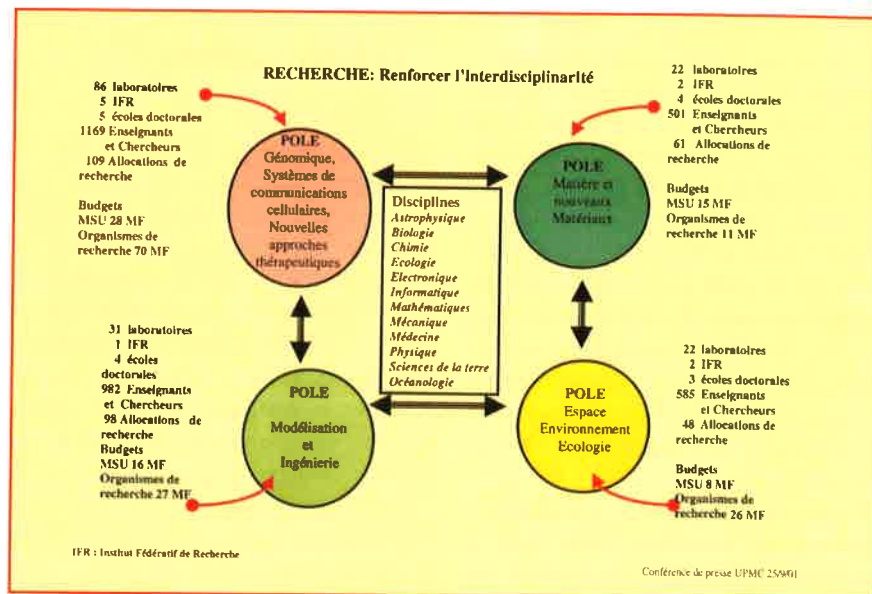
■ Les grandes **orientations de recherche** sont regroupées en 4 pôles interactifs (voir schéma) :

- Génomique, systèmes de communications cellulaires, nouvelles approches thérapeutiques,
- Matière et nouveaux matériaux,
- Modélisation et ingénierie,
- Espace environnement écologie,

où les différentes disciplines (biologie, chimie, informatique, océanologie par exemple) peuvent se côtoyer et se compléter (pour faciliter la recherche dans des domaines tels que les biomatériaux, l'écologie, le renouvellement des énergies durables, la génomique etc.).

L'offre de formation initiale et continue se fait selon deux grandes orientations :

- vers les **doctorats** à travers les licences et maîtrises qui aboutissent à 20 écoles doctorales associées aux laboratoires des 4 grands pôles de recherche,
- et vers les **filières technologiques professionnelles** (pôles de formation médical, d'ingénierie, d'ingénierie industrielle, d'ingénierie à la santé et à l'environnement) avec de nouvelles



Les pôles interactifs de recherche de l'UPMC.

formations : imagerie médicale, robotique médicale par exemple.

L'une des ambitions de l'université est de mettre à disposition des étudiants une offre de formation permettant l'amélioration des conditions de réussite. Pour y parvenir, elle souhaite accroître la lisibilité des filières, simplifier le déroulement des parcours et développer les structures d'aide à l'insertion. Pour pratiquer une orientation « positive », des passerelles permettent ainsi de passer entre les filières des deux grandes orientations pour améliorer la réussite des étudiants en multipliant les possibilités de réorientations à tous les niveaux du cursus.

Parallèlement aux filières académiques traditionnelles, l'ouverture de **formations vers les métiers** va s'accroître et se diversifier pour offrir de nouveaux débouchés aux étudiants, et pallier ainsi la désaffection des bacheliers pour les formations scientifiques. D'ores et déjà, 2 DEUST, 3 licences professionnelles, 30 DESS, 1 institut universitaire et 2 écoles d'ingénieurs permettent aux étudiants d'entrer dans les entreprises avec une formation scientifique et technique dont la qualité est reconnue par les professionnels. Cette politique, qui va s'inscrire dans une mutualisation des compétences et des moyens au sein d'un nombre restreint de pôles technologiques transdisciplinaires regroupant des filières de

formations complémentaires destinées à former de futurs cadres dans l'entreprise, s'intensifiera à l'avenir.

Pour faciliter sa réussite, l'étudiant pourra être encadré sous forme de tuteur et aidé dans son projet professionnel par des **modules de formation à l'insertion professionnelle** ouverts au sein de chaque filière, lui permettant de préciser son projet personnel et de lui donner un conseil individualisé. Cette mission d'accompagnement sera identifiée au sein des équipes pédagogiques et prise en compte dans l'évaluation des tâches des enseignants-chercheurs. L'élaboration d'un projet européen (niveau bac + 3), le système de réorientation avec la possibilité de faire une licence en 2 ans pour rester dans la voie « positive » d'un après DEUG, sont autant d'améliorations pour les étudiants de 2<sup>e</sup> cycle où le nombre d'étudiants en sciences de la vie et en chimie est en baisse. Les actions plus ciblées ayant pour objectif de rapprocher les étudiants du monde économique et entrepreneurial seront poursuivies et renforcées (séminaires, forums, doctoriales...).

Pour mener à bien cette politique de rénovation pédagogique, l'université se dote d'un **Observatoire de la vie étudiante**, chargé de mettre en place les outils et de définir les indicateurs permettant d'assurer le suivi du parcours des étudiants, l'évaluation des



## INFORMATIONS GÉNÉRALES

formations et l'analyse objective des enquêtes sur l'insertion des étudiants. Gilbert Béréziat rappelle que l'université Pierre et Marie Curie « n'est pas une boîte à chômeurs, qu'elle forme des spécialistes de haut niveau et que le niveau d'insertion pour les bac + 5 est de l'ordre de 91 % » (chimie : 86 % dont 87 % dans le privé). Le premier emploi est souvent obtenu par un stage (23 %), devant les candidatures spontanées (18 %), Internet (12 %), l'ANPE (9 %), et les annonces presse (7 %). D'où l'importance de pouvoir effectuer des stages...

D'autre part, le projet « e-scolarité » démarré en décembre 2000, dont le principal objectif est de faciliter les relations des étudiants avec l'administration, sera testé jusqu'à fin octobre 2001. Si l'analyse est positive, le système sera étendu à toute la population étudiante de l'université dans le courant de l'année universitaire 2001-2002. L'étudiant pourra donc consulter son dossier universitaire en ligne 24 h sur 24 avec une sécurité des données personnelles, se réinscrire en ligne, demander ses relevés de notes et diplômes etc. Déplacements, contraintes horaires et attentes aux guichets de l'université feront ainsi partie du passé !

■ Enfin, Gilbert Béréziat et sa nouvelle équipe présidentielle ont décidé d'apporter une attention soutenue au **réaménagement du Campus Jussieu**. « Il n'est pas question de fermer Jussieu où se trouvent la moitié des laboratoires les plus prestigieux ». Pour garder la science au cœur de Paris, un vaste projet est lancé alliant sécurité et réaménagement. Le désamiantage est toujours en cours, la 2<sup>e</sup> tranche devrait démarrer en 2003, suivie d'une 3<sup>e</sup> tranche. Les retards des travaux sont dus à une préparation très longue pour éviter au maximum la pollution de l'environnement. En 2005, il ne devrait plus y avoir de lieux d'études ou de laboratoires dans des zones non sécurisées, mais il est très difficile à l'heure actuelle de donner une date de fin des travaux. La sécurité, notamment pour l'incendie, sera également améliorée (portes coupe feu). Le campus, il est vrai,

### Le futur « Jussieu »

#### Coulée verte et liaison avec le jardin des Plantes

L'espace entre le Grill Albert et les barres de Cassan situées le long de la Seine sera complètement repensé et constituera un espace mixte urbain et universitaire dans lequel seront regroupées l'essentiel des activités sociales et culturelles. Des jardins en gradins seront installés dans cet espace dans la continuité du parvis de l'Institut du Monde Arabe. Un lien très fort avec le Jardin des Plantes sera créé d'une part, en logeant le long de la rue Cuvier les ménageries et les serres nécessaires à l'enseignement et la recherche, d'autre part en débarrassant la base de la barre qui longe cette rue de tout ce qui empêche une visibilité directe. Une opération identique le long du quai Saint-Bernard permettra un accès direct et une vue sur le quai Tino Rossi. A l'articulation du quai Saint-Bernard et de la rue Cuvier, l'actuel bâtiment des restaurants sera détruit pour permettre dans cet espace de construire le centre de rencontres internationales et la maison de la recherche.

#### Le Grill Albert

Le Grill va être complété par des constructions nouvelles dans lesquelles des locaux transitoires seront dégagés, permettant d'accélérer sa remise aux normes et de mettre en sécurité totale l'ensemble des enseignements. Il sera remanié de deux manières :  
- creusement de patios permettant d'augmenter les espaces arborés et de faire arriver la lumière naturelle au niveau du rez-de-chaussée rendant plus agréable la vie des agents et des

étudiants fréquentant les services qui seront installés à ce niveau (accueil des étudiants, scolarité, centres de ressources documentaires, services logistiques) ;

- sur les terrasses, construction de nouveaux locaux permettant de faire bénéficier un certain nombre de services de la vue exceptionnelle que l'on a depuis les toits, tout en procurant des surfaces supplémentaires rendues nécessaires par le creusement des patios.

#### La tour centrale

Contrairement à certaines propositions, la tour ne sera pas détruite ; d'une part cela nécessiterait des travaux de sécurité complémentaires extrêmement onéreux et d'autre part, il s'agit d'un des sites exceptionnels de l'université. Son aspect extérieur sera repensé pour mieux l'intégrer dans le panorama du Grill et sa structure interne réorganisée afin de gagner de la place.

#### Articulation avec le quartier de la rue des Écoles

La jonction avec la ville sera réalisée sur le côté de la place Jussieu, à l'angle de la rue des Écoles et le long de la rue des Fossés Saint-Bernard. Les douves seront comblées et transformées en jardins de plain-pied. Des zones d'accueil de boutiques seront installées pour assurer la continuité avec la ville. Des dispositifs sociaux seront également implantés (crèches, garderies d'enfants). Le niveau de la dalle Jussieu sera également réaménagé pour assurer un « dévantage » efficace permettant d'accueillir dans de meilleures conditions des cafétérias, des librairies, des expositions temporaires.

comporte des risques ; c'est un lieu de passage et déjà 6 actes criminels de malveillance ont été répertoriés ces derniers mois.

Enfin, un projet de réaménagement du campus (voir encadré) a été confié à l'architecte Jean Nouvel avec comme axes fondamentaux :

- ouvrir le campus en l'intégrant dans le quartier,

- organiser l'espace afin de rendre visibles les services offerts aux étudiants et aux personnels,  
- augmenter les interactions disciplinaires.

• Renseignements :

Université Pierre & Marie Curie,  
4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
Tél. : 01 44 27 44 27.  
<http://www.paris6.jussieu.fr>

Roselyne Messal





## Hygiène, sécurité, environnement

### Annuaire des 1 000 associations pour l'environnement

A l'occasion du centenaire de la loi 1901, Victoires Éditions, société éditrice d'*Environnement Magazine*, publie l'*Annuaire des 1 000 associations pour l'environnement*. Dans son introduction, Claude-Marie Vadrot rappelle que les préoccupations environnementales ne datent pas d'hier et il brosse un panorama de l'évolution de cette prise de conscience depuis les naturalistes et forestiers du XIX<sup>e</sup> siècle. Cet ouvrage détaille ensuite les informations pratiques, administratives, les zones d'activité géographique et les domaines de compétence de chaque association. Il s'adresse aux professionnels, aux associations elles-mêmes et au grand public. L'annuaire (351 p., 180 FF, 27,44 €) est diffusé par les PUF.

### Chimie et sécurité

Toulouse est encore dans toutes les têtes. Plus que jamais le grand public fait l'amalgame entre produits chimiques et danger. En compagnie de représentants ministériels, les grands pontes de la chimie ont présenté, dans les locaux du CNRS, leurs solutions pour répondre aux problèmes posés par les produits toxiques.

Depuis le début de l'année 2001, le ministère de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement se penche sur la rédaction d'un « livre blanc ». Cette mesure vise à harmoniser les décisions européennes en matière de produits toxiques et prévoit la parution d'un décret pour le début de l'année 2002.

Jusqu'à maintenant, la politique européenne en matière de prévention des risques chimiques était peu développée. M. Bintein, représentant du ministère et organisateur du projet, s'est chargé de rappeler la nature et les objectifs de cette initiative. Actuellement, il existe une classification des produits en fonction de leur usage et de leurs spécificités. Le catalogue EINECS répertorie environ 100 000 produits et est accessible aux membres de l'Union Européenne. Le but

de ce livre blanc est d'agrandir cette liste afin de mieux connaître les produits entrant sur le marché. Ainsi depuis 1981, 2 700 composés ont fait l'objet d'une notification et ont été incorporés au catalogue. Actuellement, ce sont quelques 150 produits qui sont étudiés par les pays européens chargés d'évaluer les risques. La France est responsable des études portant sur 14 de ces produits.

Si ces recherches semblent porter leurs fruits, le travail est pénible. Car comme le précise M. Bintein : « *il faut une tonne de matière pour arriver à évaluer précisément les propriétés toxicologiques d'un produit. Cela entraîne des problèmes, à la fois de coût et de stockage* ». La solution serait donc d'arriver à « renverser la charge de la preuve ». Pour cela, ce serait aux industriels eux-mêmes de réaliser les études pour montrer dans quelles conditions leurs nouveautés chimiques sont exploitables. Pour arriver à ce résultat, la route est longue et la finalisation de ces objectifs est prévue seulement pour 2020.

Même si le métier de chimiste ne semble pas être particulièrement dangereux, une statistique fait mal. « *Sur les 400 accidents déclarés par an, la moitié résulte de chutes* », précise M. Vinit, inspecteur général d'hygiène et de sécurité au CNRS. M. Delamare, président de Paris VII, ajoute même que « *c'est essentiellement dû au manque de moyens et de formations* ». Pour remédier à cela, l'initiative a été prise de former un personnel sensible aux risques toxicologiques et à leur prévention dans les laboratoires : les ATMO. Ils sont aujourd'hui chargés d'assister les responsables d'unité. Ils transmettent ensuite leurs expériences sur les accidents auxquels ils ont été confrontés. Le CNRS prévoit aussi de publier un guide des bonnes pratiques pour informer les utilisateurs de produits dangereux au laboratoire.

Ces décisions d'ordre général vont donc dans le bon sens. Mais M. Munier, directeur du groupe de recherche sur le risque, touche du doigt l'aspect « individu » du problème : « *Dans un groupe, chaque personne a tendance à se cacher derrière quelqu'un. La coordination humaine doit permettre d'abolir cet état de fait* ». La sécurité est au prix de la responsabilisation de chacun.

Colin Droniou

## Hommages

### Jean Jacques

(15 décembre 1917-10 juillet 2001)

Jean Jacques, directeur de recherche honoraire au CNRS, est décédé le 10 juillet 2001. C'est un représentant important de la chimie française qui disparaît.

Une courte annonce a déjà été faite dans le numéro de *L'Actualité Chimique* de septembre 2001. Les deux signataires du présent article, qui ont été les deux premiers thésards de Jean Jacques, voudraient évoquer ici plus longuement la carrière de ce grand chimiste et sa personnalité originale et attachante.

Jean Jacques est né à Épinay-sur-Seine, où son père possédait une petite usine. Jean Jacques manifeste très jeune une grande indépendance par rapport à son milieu d'origine et milite dans des organisations de gauche. Il entre à l'Institut de Chimie de Paris (ICP, devenu ENSCP) et obtient son diplôme d'ingénieur chimiste en 1938.

Simultanément, il avait préparé une licence de lettres suivie d'un DES de philosophie. Cette double formation montre bien la dualité de sa personnalité. Le jeune Jacques hésitait entre deux carrières complètement différentes. C'est le service militaire qui sera à l'origine de son parcours en chimie : il est détaché au titre du contingent scientifique de l'armée dans le laboratoire du professeur Marcel Delépine au Collège de France et est séduit par ce scientifique modeste et de grande classe. Il revient donc, après sa captivité en Allemagne, chez M. Delépine préparer une thèse qu'il soutient en 1945. Sa carrière se dessine : il entre au CNRS comme Boursier de recherche en octobre 1944 et y restera toute sa vie. Directeur de recherche émérite depuis sa retraite prise en 1985, il conservera une activité constante au Collège de France dont il fut, ces dernières années, la mémoire vivante et active.

Une deuxième rencontre importante orientera son évolution scientifique : celle d'Alain Horeau, qu'il avait connu





## INFORMATIONS GÉNÉRALES

au Collège de France pendant la drôle de guerre. En 1945, Il rejoint donc A. Horeau, alors sous-directeur du Laboratoire d'endocrinologie et de morphologie expérimentale du Collège de France. Une amitié solide de cinquante ans s'en suivra. L'activité de la petite équipe est à l'époque orientée vers la synthèse d'analogues de stéroïdes. Leur collaboration débouchera sur une découverte importante, la synthèse d'un analogue naphthalénique simple de l'oestrone appelé acide allénolique. Ce composé a été longtemps commercialisé aux États-Unis par la société Searle comme œstrogène artificiel.

Alain Horeau étant nommé professeur au Collège de France en 1956, Jacques le suit dans son nouveau laboratoire intitulé « Chimie organique des hormones », et crée sa propre équipe qui restera toujours de taille modeste. Il y poursuit des recherches sur les stéroïdes modifiés, en liaison étroite avec Gregory Pincus, le père de la pilule contraceptive. Cette activité, illicite au début des années 1960, vaut à Jean Jacques quelques difficultés avec le Parti Communiste auquel il appartenait à l'époque, épisode qu'il aimait rappeler avec humour. Il s'intéresse par la suite à la stéréochimie et la chiralité, influencé par le cours hebdomadaire du samedi matin d'Alain Horeau au Collège de France. Il initie avec ses collaborateurs des recherches très originales sur les cristaux liquides tels les discotiques chiraux et sur le solide organique. Il cherchait à comprendre les règles régissant l'empilement des molécules chirales dans les cristaux (conglomérats ou racémates). Le dédoublement des racémiques le passionne, et conduit à des contacts industriels nombreux. Il est amené à aborder des aspects thermodynamiques via la microcalorimétrie, technique alors peu familière aux organiciens. Il a par exemple développé une méthode microcalorimétrique de mesure d'excès énantiomérique de composés cristalli-

sés. Les recherches entreprises sur le solide organique l'ont amené à écrire, en collaboration avec A. Collet et S. Wilen, un livre devenu classique, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, publié chez Wiley en 1981 et qui a été réédité. L'œuvre scientifique de Jean Jacques a fait l'objet de plus de 300 publications et de plusieurs livres. Jean Jacques était un maître exigeant, mais toujours présent pour aider ou encourager ses élèves. C'était un scientifique rigoureux et critique, accordant



Jean Jacques (Photo Serge Cannasse). DR.

un grand poids au bon sens et à la simplicité. Critique vis-à-vis des modes, il a toujours cultivé l'originalité et trouva souvent son inspiration dans l'attention aiguë qu'il portait à l'imprévu dans l'expérience. « *Le savoir-faire m'a toujours plus intéressé que le savoir-penser* », a-t-il un jour souligné.

Il fut pourtant un grand penseur, et un « maître à penser » pour ses élèves sur lesquels il exerça une forte influence, et pour nombre de ses collègues...

Jean Jacques se passionnait pour l'histoire de la chimie, spécialement celle du XIX<sup>e</sup> siècle où se sont dégagés les concepts d'atomes, de molécules et de structures chimiques. Le choc des idées l'intéressait beaucoup, de même que la personnalité des protagonistes en présence. Un de ses derniers articles, publié dans *L'Actualité Chimique* de mai 2001, sur l'élection (manquée) de Laurent au Collège de France montre bien l'intérêt qu'il continuait à porter à l'histoire de la chimie et à celle des chimistes. Il était particulièrement critique pour les mandarins rétrogrades, comme le révèle son livre *Berthelot ou l'autopsie d'un mythe*, dans lequel il analyse l'attitude frileuse et négative de Berthelot par rapport à la jeune théorie atomique.

Jean Jacques n'a jamais souhaité faire une carrière d'enseignant chercheur. Il était pourtant un excellent pédagogue. Il a par exemple écrit un livre de vulgarisation sur la notion difficile de chiralité, *La molécule et son double*, paru chez Hachette en 1992, qui est un régal pour le lecteur. Ce livre a été traduit en anglais (paru chez McGraw-Hill en 1993), ainsi qu'en grec.

Jean Jacques a toujours été passionné par la vulgarisation de la chimie. Il a tout au long de sa carrière collaboré à des revues scientifiques destinées au grand public. C'est ainsi qu'il a participé à la création d'*Atomes*, devenu plus tard *La*

*Recherche*, dès 1970. Il a mis la chimie en bandes dessinées pour la revue *l'Argonaute*, etc. Il a réalisé avec le CNRS un film fameux, *A bas la chimie*, et a participé à de nombreux programmes d'Arte. Tous ceux qui ont suivi ses émissions d'Archimède sur « la classification périodique » n'oublieront pas son remarquable numéro d'acteur !

Jean Jacques portait un regard amusé et critique sur le monde scientifique, passé ou contemporain. Il a toujours



lutté contre les faux-semblants, avec une bonhomie souriante, mais avec une ferme assurance. Il écrivait comme un chroniqueur, dans un style inimitable. Son ouvrage *Les confessions d'un chimiste ordinaire*, paru en 1981 au Seuil, livre quelques-unes de ses réflexions. Son dernier livre, *Un chimiste au passé simple*, est un regard nostalgique sur sa vie, fourmillant d'anecdotes et d'informations sur le monde scientifique des cinquante dernières années.

Ces ouvrages témoignent de son immense culture littéraire et artistique. Son immersion dans le milieu artistique et intellectuel parisien (il était un grand ami du sculpteur César, d'Antoni Clavé, de Gisèle et Mario Prassinus...) est une facette peut-être moins connue de son activité.

Jacques ne recherchait pas les honneurs, mais ses mérites furent pourtant souvent reconnus. En 1946, il a été lauréat du prix Adrian de la Société Chimique de France. Il a été trois fois lauréat de l'Institut : en 1946 (prix Marguerite de la Charlonie), en 1971 (prix Jecker et Médaille Berthelot !) et en 1985 (prix Léon Velluz). L'année de sa retraite en 1985, il était fait Chevalier de la Légion d'Honneur. En 1991, il recevait la « Chirality Medal » à Rome.

Voici brièvement résumée la vie et l'œuvre de Jean Jacques, scientifique « hors-norme » à l'humour pétillant, au caractère généreux mais dénué de toute complaisance.

Son souvenir restera longtemps vivant dans la communauté scientifique.

**Henri Kagan et  
Andrée Marquet**

## Un collègue allemand nous a quittés : Wilhelm Lewicki

C'est avec une profonde émotion que nous avons appris le décès, le 10 octobre dernier, suite à une douloureuse et irrémédiable maladie, de Wilhelm Lewicki, descendant à la 5<sup>e</sup> génération du grand chimiste allemand Justus von Liebig. Né en 1935, il avait accompli ses études supérieures à l'université de Sarrebruck. Allemand de patrie, européen de cœur, c'était un industriel de la chimie, présentement directeur-gérant des établissements B.V. Prohama et de la société Ependage-Vinasse-Aus-bringungen, à Ludwigshafen am Rhein. Son activité, son enthousiasme, les efforts qu'il a dépensés sans compter dans le domaine de l'histoire de la chimie, la « piété filiale » qu'il a professée à l'égard de son illustre aïeul, tant par la création de la Société des Amis de Liebig, l'aide importante apportée au musée Liebig de Giessen, l'établissement d'une très riche bibliothèque de chimie et de pharmacie, largement ouverte aux chercheurs, à Ludwigshafen, la fondation d'un prix Liebig-Wöhler, que par l'organisation de colloques et la réédition des œuvres

de Liebig, très souvent commentées et annotées, ont largement contribué à faire connaître Wilhelm Lewicki.

Personnellement, c'est au cours de mon mandat de six ans à la présidence du club Histoire de la chimie que j'ai très vivement apprécié la grande courtoisie, la grande disponibilité, l'excessive gentillesse et l'aspect humain de notre collègue, avec qui nous avons eu plaisir à tisser des liens d'amitié. Membre du Conseil du club, il avait en effet participé à l'organisation du colloque « Nourrir les Hommes » et à l'exposition qui avait eu lieu simultanément au Palais de la Découverte en novembre 1999. La dernière fois où nous avons eu plaisir à le rencontrer a été voici un peu plus d'un an, le 26 septembre 2000, à la Maison de la Chimie, où il nous avait convié dans le cadre de la journée « Hommage aux professeurs et élèves français de Justus von Liebig », qu'il avait organisée en souvenir de la formation universitaire parisienne reçue par son aïeul de novembre 1822 à avril 1824.

Par ces quelques mots, nous voulions rappeler le souvenir de Wilhelm Lewicki à ceux qui l'ont connu et apprécié, et exprimer toute notre sympathie à sa famille en cette circonstance.

**Claude Viel**  
Ancien président  
du club Histoire de la chimie





## Livres

### Électrochimie physique et analytique

H. Girault  
450 p., 413 FF (62,96 €)  
Presses polytechniques et universitaires  
romandes, 2001



Aimez-vous l'électrochimie ? Oui ! Alors, plongez-vous dans le livre de Hubert Girault. Vous avez regretté, peut-être, la disparition de la version française du « *Bard et*

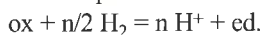
*Faulkner* » de la devanture des librairies ? Voici un livre plus moderne, plus complet et plus facile à lire, qui exaucera votre souhait de retrouver un livre de référence. Ce livre s'adresse en premier lieu aux étudiants de 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> cycle, aux chercheurs et aux scientifiques possédant ou acquérant une solide culture de chimie physique et manifestant un goût marqué pour la modélisation mathématique des phénomènes électrochimiques. Pour l'aborder avec plaisir, il est préférable de bien connaître déjà les bases de l'électrochimie enseignées en 1<sup>er</sup> cycle (équilibres ioniques, équation de Nernst...) et de vouloir comprendre les applications de l'électrochimie à l'analyse et ses méthodes. Ce livre n'est pas un livre technique, ni une collection de modes opératoires et, moins encore, un manuel d'utilisation des appareils d'analyse électrochimique. Cependant, l'auteur essaye d'illustrer ses démonstrations et définitions par des applications numériques et la comparaison avec des résultats expérimentaux.

■ Le livre est divisé en dix chapitres. Les cinq premiers sont consacrés à la thermodynamique, à la structure et aux propriétés des électrolytes et des interfaces électrochimiques ; les cinq suivants concernent les méthodes électrochimiques avec passage de courant électrique.

■ Dans le premier chapitre consacré au potentiel électrochimique, l'auteur rappelle d'abord de façon brève mais rigoureuse, la notion de potentiel chimique et les notions de base de l'électrostatique. On y

trouve en particulier une excellente présentation de la constante diélectrique et de ses variations en fonction de la fréquence, la structure des interfaces, la notion de potentiel externe, de tension de Volta (mesurable), de potentiel interne et de tension de Galvani. Ces notions permettent de définir rigoureusement celle de potentiel électrochimique d'un ion (non mesurable expérimentalement), valeur virtuelle représentant le travail à fournir pour déplacer une mole d'ions du vide vers une phase à pression, température et potentiel externe constant. Le chapitre se termine par une présentation du potentiel électrochimique de l'électron dans les solides et les solutions, du niveau de Fermi, du travail d'extraction d'un électron et du potentiel de Volta de contact entre deux métaux. On note avec intérêt le calcul du potentiel de surface de l'eau en fonction du moment dipolaire de la molécule dans le vide et la comparaison du résultat expérimental, 0,13 V, avec la valeur calculée, 1,22 V. Toutes ces notions sont rarement présentées avec autant de rigueur, de clarté et de précision dans les autres ouvrages d'électrochimie.

■ Le deuxième chapitre traite des équilibres électrochimiques. Le potentiel d'électrode est présenté comme la tension de Galvani entre l'électrode et une solution d'un couple redox, l'équation de Nernst est alors déduite comme la tension de Volta entre une électrode de travail en équilibre avec un couple redox et une électrode de référence, l'électrode standard à hydrogène (l'auteur n'utilise pas la dénomination française habituelle : électrode normale à hydrogène). On peut regretter que l'équation de Nernst soit présentée comme une simple relation expérimentale établie au début du siècle. Elle dérive en fait d'une interprétation thermodynamique de la force électromotrice des piles de concentration, en relation avec les différences de pression osmotique, déjà bien reliées par Van't Hoff et Ostwald aux fonctions de Gibbs et aux équilibres en solution. On relève également à l'occasion de cette présentation une des rares erreurs (imperfections) de ce livre où il est fait état de l'énergie de Gibbs (non nulle) de l'équilibre chimique virtuel :



Or, la variation d'enthalpie libre d'une réaction à l'équilibre est nulle, et le

potentiel d'électrode associé au couple redox est précisément une mesure de la variation d'enthalpie libre de la réaction chimique ci-dessus, hors d'état d'équilibre,  $E(\text{redox}) = -\Delta G/nF$ .

La description des générateurs électrochimiques est sommaire, ce qui est normal, car ce n'est pas l'objet du livre, mais n'est pas absente d'inexactitudes, ce qui est plus gênant.

On trouve par ailleurs dans ce chapitre une bonne présentation de la détermination des potentiels standards (normaux) des couples redox et une excellente présentation des équilibres à l'interface entre deux électrolytes.

Ce chapitre comporte également la description des applications analytiques de la potentiométrie : description des électrodes de référence et des électrodes « sélectives d'ions » (sic), à (ou en) verre (sic) et à membranes échangeurs (sic) d'ions (ces dénominations sont manifestement intentionnelles et pas des coquilles d'impression). La tension de Donnan, différence de potentiel de Galvani entre la solution et la membrane, est bien présentée.

A la fin du chapitre, l'auteur présente la liste des différents potentiels redox des systèmes bioénergétiques, c'est certes intéressant mais un peu restreint, car le schéma ne montre pas bien comment est stockée l'énergie de réduction de l'oxygène (sous forme d'ATP par exemple). Aurait pu figurer comme exemple biologique d'application de la notion de potentiel, le potentiel transmembranaire et la transmission de l'influx nerveux, ou une description du fonctionnement de l'appareil électrique du poisson torpille, bienvenus après avoir tant de fois cité Volta et Galvani !

■ Le troisième chapitre traite de la structure des solutions électrolytiques. Il comprend : structure des liquides, aspects thermodynamiques de la solvation dont le calcul des enthalpies libres de solvation par le modèle de Born ou par le modèle électrostatique, structure de la couche de solvation, vitesse d'échange des ligands, interaction ion-dipôle, interactions ion-ion, théorie de Debye-Hückel, mesure électrochimique des coefficients d'activité, améliorations à la théorie de Debye-Hückel en tenant compte des paires d'ions (Bjerrum, Fuoss),





présentation des méthodes « computationnelles » (sic). Les calculs (abondants) sont présentés de façon claire et complète, les résultats comparés à l'expérience.

■ Le quatrième chapitre traite du transport en solution, soit sous champ électrique (conductivité ionique), soit par diffusion. Outre la présentation des méthodes expérimentales et de leurs résultats, ce chapitre est essentiellement consacré à la modélisation mathématique de la conductivité des électrolytes en utilisant les interactions ion-ion, ion solvant et la relaxation diélectrique à haute fréquence au moyen du champ dipolaire. Y figurent également quelques notions de thermodynamique des systèmes irréversibles, appliquées à la diffusion, l'équation de diffusion de Langevin et celle d'Einstein à une dimension et quelques notions de mécanique des fluides. Le niveau mathématique de ce chapitre est relativement élevé.

■ Les interfaces électrochimiques sont traitées dans le cinquième chapitre. L'auteur utilise largement la notion d'interphase, partie de l'espace qui contient la discontinuité, caractérisée par ses fonctions thermodynamiques, en particulier la tension interfaciale. L'auteur reprend les calculs classiques de thermodynamique des interfaces électrochimiques pour aboutir à l'équation d'électrocapillarité de Lippmann et au potentiel de charge nulle, calculs qu'il étend aux interfaces électrolytes-électrolytes. La répartition des ions au voisinage de l'interface (théorie de Gouy-Chapman) est présentée aussi bien dans le cas de l'interface électrode-électrolyte que dans le cas de l'interface électrolyte-électrolyte, ce qui est original. Sont décrites également, mais plus sommairement, les interfaces semiconducteur-semiconducteur, semiconducteur-métal, semiconducteur-électrolyte et métal-électrolyte.

Ces trois derniers chapitres ont l'avantage de présenter *in extenso* des calculs souvent omis dans d'autres livres d'électrochimie. L'auteur les a repris en harmonisant les notations, en les modernisant, et toujours en essayant de faciliter la compréhension des concepts.

■ Le chapitre 6 est consacré aux phénomènes électrocinétiques et aux méthodes électrochimiques de séparation. L'électro-osmose, l'électrophorèse, le

potentiel d'écoulement et le potentiel de sédimentation y sont présentés de façon classique. L'intérêt principal du chapitre réside dans une présentation détaillée de l'électrophorèse capillaire et des techniques analytiques associées, puis des méthodes électrophorétiques de séparation analytique et à leurs applications à la séparation des protéines et à celles des acides oligonucléiques. Le chapitre se termine par une présentation assez brève des techniques de chromatographie ionique, de dialyse et d'électrodialyse. On peut être reconnaissant à l'auteur d'avoir développé ces techniques d'analyse électrochimiques qui ont pris beaucoup d'importance ces dernières années et qui sont rarement présentées dans les ouvrages classiques d'électrochimie.

■ L'ampérométrie en régime stationnaire est traitée au chapitre 7. Ce chapitre commence par l'établissement de la loi de Butler-Volmer en utilisant les enthalpies libres d'activation. La présentation est claire. L'auteur aurait pu indiquer d'une part que l'indépendance avec le potentiel du coefficient de transfert  $\alpha$  et de la constante standard de vitesse constituent des hypothèses extra-thermodynamiques et d'autre part, qu'à l'équilibre, l'égalité des vitesses des réactions de réduction et d'oxydation permet de retrouver la loi de Nernst, complétant ainsi l'analogie avec la cinétique chimique. La suite du chapitre est consacrée à la présentation aux systèmes où le courant est limité par la diffusion ou contrôlé à la fois par la cinétique et la diffusion (systèmes quasi-réversibles). Pour une fois, l'auteur abandonne ses bonnes habitudes et donne sans démonstration la formule de l'épaisseur de la couche de diffusion à une électrode tournante ! Mais on y trouve une présentation détaillée du courant observé à différents types de microélectrodes, techniques relativement modernes.

■ Le chapitre 8 traite de l'ampérométrie en régime non stationnaire. L'essentiel du chapitre est naturellement consacré aux différentes techniques polarographiques. Les démonstrations sont présentées de façon claire en utilisant les transformées de Laplace, technique mathématique supposée familière au lecteur. L'auteur détaille de façon approfondie les méthodes de voltamétrie par impulsion et la voltamétrie en couche mince. Le chapitre se termine par

une présentation sommaire mais utile des détecteurs ampérométriques utilisés en chromatographie liquide.

■ Le chapitre 9 traite de l'impédance électrochimique. La présentation est claire et facile à suivre. La démonstration de l'impédance de concentration est particulièrement claire. L'auteur présente une étude détaillée de l'impédance de concentration dans le cas d'une épaisseur de couche de diffusion fixe, rarement présentée dans d'autres livres. Le chapitre se termine par la voltamétrie en tension sinusoïdale surimposée et la détection par réflectance (fluorescence) modulée en potentiel. Il manque à ce chapitre quelques indications sur les utilisations pratiques de ces techniques.

■ Enfin, le dixième et dernier chapitre traite de la voltamétrie cyclique. Les démonstrations sont claires y compris celles utilisant les techniques de semi-intégration. Ce chapitre est particulièrement intéressant pour sa présentation des réactions couplées EC (électrochimique et chimique), notamment le cas des réactions catalytiques. L'étude par voltamétrie cyclique du transfert d'électrons aux interfaces liquide-liquide et du transfert d'ions assisté par ligand constitue les aspects originaux de ce chapitre.

■ En annexe, le livre contient une liste importante de potentiels redox standard.

■ L'auteur aura remarquablement démontré que l'électrochimie analytique est intellectuellement exigeante pour ceux qui veulent bien la comprendre et extrêmement utile à ceux qui savent la mettre en œuvre.

Le livre n'est pas exempt de coquilles et d'erreurs mineures faciles à corriger par le lecteur (exemple : cuivreux pour  $\text{Cu}^{2+}$ , sulfite au lieu de sulfure...). L'auteur a fait des efforts manifestes pour traduire en français correct un certain nombre d'expressions anglo-saxonnes, mais il reste dans le texte un certain nombre d'anglicismes dont le plus amusant est sans doute l'utilisation systématique du mot anglais large au lieu du mot français grand (large volume, large nombre de molécules...).

L'ouvrage constitue sans conteste un livre de référence ; même les lecteurs allergiques aux mathématiques pourront s'y référer, car les résultats sont clairement exprimés et interprétés.

Jean-François Fauvarque



## LIVRES ET MÉDIAS

### Le médicament Rapport sur la science et la technologie n° 3 de l'Académie des sciences

P. Potier et F. Gros  
232 pages, 250 FF (38,11 €)  
Éditions Tec et Doc, Paris, 2000

Le présent ouvrage, fruit du travail de réflexion collective de membres des Académies des sciences et de pharmacie, examine les problèmes que soulève la conception actuelle de nouveaux médicaments, tant par les orientations de la recherche que par les stratégies de l'innovation. Il s'efforce de mettre l'accent sur l'état de la recherche pharmaceutique française, tant universitaire qu'industrielle, reflétant ainsi l'état de préoccupation actuel des pouvoirs publics devant le certain essoufflement constaté pour celle-ci. La formation des chercheurs prend également une place importante dans la réflexion.

■ L'Académie de pharmacie, dont la contribution est présentée en premier lieu, a mis plus spécialement l'accent sur les problèmes économiques, ceux de la formation des chercheurs, sur l'examen comparé de la recherche dans le secteur public et privé, sur les orientations de la recherche et la stratégie d'innovation. Ces courts chapitres se terminent chacun par la formulation de propositions. Une réflexion générale et des recommandations sont formulées à la fin de ce rapport, qui présente en outre des références bibliographiques utiles et des annexes des plus intéressantes.

■ Le rapport de l'Académie des sciences regroupe six chapitres qui traitent successivement de la situation du médicament et de l'état de la recherche pharmaceutique, des innovations scientifiques et technologiques dans la recherche de nouveaux médicaments (en particulier de la synthèse combinatoire), du criblage biologique rapide à haut débit, qui connaît un regain d'intérêt spectaculaire en industrie (du gène au médicament), de recherche publique et de nouveaux médicaments – analyse critique et propositions, de deux contributions examinant, l'une la restructuration de l'industrie pharmaceutique, l'autre développant les problèmes conceptuels et pratiques en

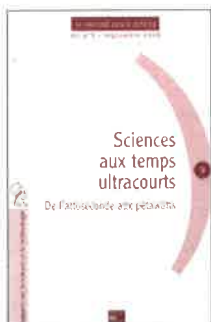
rapport avec la génomique et la création chimique de médicaments. Une annexe portant sur le développement chimique pharmaceutique complète ce rapport qui, comme le précédent, se termine par des réflexions et des recommandations.

■ Sans entrer plus avant dans le domaine des recommandations, disons qu'elles visent dans leur ensemble à donner un nouvel essor à la recherche pharmaceutique, tant en ce qui concerne les modes de formation à la recherche (création d'une filière « Recherche et médicament » pour des étudiants issus de formations diverses, d'une autre « Recherche et développement du médicament » dans le cadre de l'internat en pharmacie, créer ou développer des enseignements de biotechnologie, pharmacogénomique, pharmacotechnie, etc.), que dans la conception et la réalisation de la recherche (examen approfondi de la recherche des différentes sociétés pharmaceutiques de façon à éviter les redondances, réduire le nombre des médicaments pour certaines pathologies et réévaluer l'efficacité de certains d'entre-eux, nécessité de voir naître des entreprises de biotechnologie et de technologie pharmaceutiques, etc.).

■ En conclusion, un ouvrage tout particulièrement important pour tous les laboratoires, les chercheurs et les étudiants avancés qui s'intéressent au médicament au sens large, et à l'évolution et aux perspectives d'avenir de la recherche pharmaceutique.

Claude Viel

### Sciences aux temps ultracourts. De l'attoseconde aux petawatts



Rapport sur la science et la technologie n° 9 de l'Académie des sciences  
G. Laval et B. Blanzat  
372 pages, 374 FF (57,02 €)  
Éditions Tec & Doc, Paris, 2001

Cet ouvrage, publié sous l'égide de l'Académie des sciences, est le neuvième

me d'une série dédiée aux « Rapports sur la science et la technologie ». Le titre et le sous-titre du livre se réfèrent à un domaine scientifique pour lequel le poids des techniques poussées à leur limite est flagrant. Dans l'introduction, le lecteur pourra prendre la mesure des enjeux technologiques et scientifiques dont le dénominateur commun est le développement et l'utilisation des lasers ultra-brefs et ultra-intenses. Ces enjeux ont une dimension internationale. Le sous-titre (*De l'attoseconde aux petawatts*) trouve son entière signification dans les différentes parties consacrées à une course vertigineuse vers les temps ultimes et les lasers de puissance. Le lecteur découvrira l'importance des préfixes utilisés pour caractériser le temps ou la puissance crête d'une impulsion optique. Un glossaire assez exhaustif permet d'assister le non-spécialiste en lui évitant les écueils d'un jargon riche et parfois abstrait. A l'image de la largeur du spectre en longueur d'ondes dans lequel ces impulsions peuvent être produites (des rayons X à l'infrarouge lointain), les concepts physiques et les champs d'utilisation sont nombreux et généralement décrits de manière accessible pour un non-spécialiste. De la physique des plasma à la biologie, en passant par les sciences des matériaux, l'optique non linéaire, la chimie en solution ou le contrôle cohérent en phase gazeuse, toutes les disciplines scientifiques sont concernées. L'iconographie de certains chapitres est particulièrement bien réussie ; elle rend le texte plus accessible.

■ Les chapitres les plus sobres mettent néanmoins l'accent sur les percées scientifiques déjà constatées, les butées technologiques ou conceptuelles et les enjeux du futur. A travers les chapitres consacrés aux résultats acquis dans différentes disciplines, les sciences chimiques sont bien représentées, notamment avec la femtochimie en phase dense ou les travaux sur molécules, agrégats et aérosols. L'omniprésence de l'interdisciplinarité transparait au fil des pages et la quatrième partie dédiée aux champs d'application illustre bien la richesse des avancées obtenues ou espérées dans des secteurs aussi variés





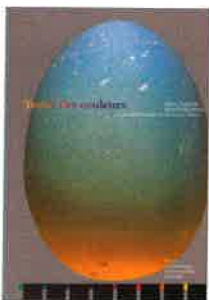
que ceux du biomédical, de l'industrie ou des télécommunications.

Cet ouvrage collectif représente une véritable mine d'informations que tout scientifique interpellé par la manipulation des lasers impulsionsnels, ou passionné par les sciences de l'extrême, ne tardera pas à consulter. Les enjeux socio-économiques survolés dans l'ouvrage sont à l'image des potentialités exceptionnelles des sciences aux temps ultracourts. Pour être à la hauteur de ces enjeux, les recommandations émises par les auteurs devront susciter de réelles motivations parmi les nouvelles générations d'étudiants attirés par des techniques ultimes et leurs débouchés parfois insoupçonnés.

Yann Gauduel

## Traité des couleurs

Libero Zuppiroli et Marie-Noëlle Bussac  
381 pages, 545 FF (83,08 €)  
Presses polytechniques et universitaires  
romandes, 2001



Le *Traité des couleurs* est un ouvrage imposant, magnifiquement illustré, visant à présenter simplement les différents aspects de la couleur. Les auteurs précisent leur objectif en indi-

quant dans l'avant propos que « *le présent traité est un ouvrage de philosophie naturelle* ». Le livre est divisé en deux parties, dont la première, intitulée *les apports de la philosophie naturelle*, s'adresse au lecteur non spécialisé. Il est clair que cette première partie (263 pages) atteint magistralement son objectif, grâce à un contenu pertinent, présenté dans un style direct et vivant, avec de nombreuses références historiques et des illustrations abondantes d'une remarquable qualité. De plus, une bibliographie importante et bien choisie fait suite à chacun des chapitres. La seconde partie, intitulée *l'impact des équations* présente les aspects quantitatifs de la physique des couleurs et s'adresse à un lecteur du niveau du deuxième cycle universitaire.

■ La première partie commence par un rappel des théories d'Aristote, de Newton

et de Goethe. La nature de la lumière et la différence entre corps transparents et opaques sont ensuite traitées de manière très claire en faisant appel à des citations d'auteurs comme Arago, Theophraste, Euler, Al Haytham et Feynman. L'apport de l'histoire est ici, comme dans le reste du livre, extrêmement utile et agréable. Les trois ensembles de chapitres suivants reprennent la classification de Goethe en couleurs physiques, chimiques et physiologiques.

Les **phénomènes physiques** comme la réfraction, la diffusion, la diffraction et les interférences sont abordés dans un langage simple, sans faire appel aux équations qui sont regroupées dans la deuxième partie de l'ouvrage. La discussion des différentes caractéristiques de l'arc-en-ciel m'a paru particulièrement remarquable. Cette partie se termine par une sorte de résumé qui s'appuie sur deux mots-clés : diffusion et interférences.

Les **couleurs chimiques** sont présentées de manière originale en fonction des applications sous les titres teindre (pour les colorants) et peindre (pour les pigments).

La relation entre la couleur et la structure est abordée à partir du couple graphite/diamant. Une série d'exemples de colorants possédant des doubles liaisons conjuguées sert à introduire une approche empirique complétée par une discussion du rôle des niveaux d'énergie dans l'absorption de la lumière. Cette approche est étendue aux solides inorganiques.

Les aspects historiques, scientifiques et artistiques de l'art des teinturiers sont présentés sur les exemples de la garance, du kermès et de la cochenille et de l'indigo, avec de splendides photographies. La présentation de chimie de la teinture par l'indigo présente malheureusement un risque de confusion entre la forme réduite dite leuco-indigo utile en teinture et les formes indoxyle. Les auteurs reconnaissent (p. 124), dans une formule qui laisserait supposer qu'il y aurait des colorants non chimiques, n'avoir « *pas parlé de toutes les classes de colorants chimiques* ». On ne peut que le regretter mais il est difficile de le leur reprocher, compte tenu de la taille déjà imposante du livre.

Les chapitres traitant des **couleurs physiologiques**, c'est-à-dire du rôle de l'œil et du cerveau dans la vision des couleurs, couvrent un vaste domaine. Le point de départ est une réflexion sur les phénomènes observés avec les mélanges de couleurs et les ombres colorées, qui démontrent que les couleurs ne dépendent pas seulement des lois de la physique. Les auteurs présentent les idées connues de Young, d'Helmholtz et de Maxwell, mais aussi la théorie moins connue de Hering sur les couples antagonistes (bleu-jaune, vert-rouge et blanc-noir). Ils montrent ensuite comment l'organisation de la rétine vient à l'appui de ces théories.

Le vaste problème de l'harmonie des couleurs est abordé sous l'angle historique en rappelant les nombreuses tentatives d'établissement d'une analogie entre les gammes musicales et l'ensemble des couleurs (Aristote, Newton...). Les auteurs posent la question fondamentale de savoir si les règles d'harmonie (comme les lois du contraste) sont fondées uniquement sur des causes physiologiques et soulignent le rôle important des préférences culturelles.

Ces considérations amènent à la prise en compte des aspects artistiques des couleurs. Le chapitre intitulé *les couleurs de l'artiste* retrace brièvement l'histoire des pigments et donne la parole à de nombreux peintres. Très bien documenté et magnifiquement illustré, ce chapitre est un véritable enchantement (citons en particulier les images illustrant les textes de Kandinsky sur les couleurs vert, rouge, bleu et jaune).

■ L'ouvrage comporte une seconde partie d'une centaine de pages qui reprend de manière quantitative les explications données dans la plupart des chapitres de la première partie. Une série de petits chapitres présente les équations correspondant aux phénomènes mis en jeu (diffraction, diffusion, interférences, etc.). Un chapitre est consacré à un traitement complet de l'arc-en-ciel. Cette partie, nécessairement moins attrayante que la première, a le grand intérêt d'offrir au lecteur un ensemble de textes de référence, à consulter en cas de besoin.





## LIVRES ET MÉDIAS

■ En conclusion, cet ouvrage très bien documenté, écrit dans un style très agréable et magnifiquement illustré est à recommander aux adeptes de la philosophie naturelle... et aussi bien aux autres.

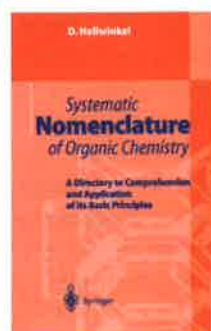
Maurice Chastrette

### Systematic Nomenclature of Organic Chemistry

D. Hellwinkel

228 pages, 151 FF (23,02 €)

Springer, 2001



Cet ouvrage doit être un ouvrage de référence pour tous les organiciens respectant les règles de l'IUPAC. Il est découpé en sept chapitres et comporte 35 tables très bien faites

et très complètes. Les nombreux exemples sont judicieusement choisis et permettront aux chimistes de nommer correctement leurs produits.

Commençons par les erreurs : il y en a peu, je n'en ai trouvé que trois, ce qui est remarquable pour un ouvrage aussi dense et complexe. A la 6<sup>e</sup> ligne du chapitre 1, propene au lieu de propane, puis il faut attendre la page 188 pour voir un 2 au lieu d'un 3 (*figure 5*) et la page 206 pour voir cis et trans à la place de Z et E.

■ Le chapitre 1 (le plus gros) donne de façon explicite non seulement la nomenclature mais aussi la façon de représenter correctement des structures polycycliques (p. 22 à 27). L'auteur rappelle également la nomenclature très fantaisiste des *Chemical Abstracts*, les noms triviaux des hétérocycles (sur 8 pages) et donne de très nombreux exemples de systèmes cycliques (sûrement une des plus grosses difficultés pour les organiciens).

■ Le chapitre 2 traite des nomenclatures substitutives et additives ; les tables 6 à 12 sont indispensables et très claires. Le chapitre 3 traite de la nomenclature par fonctions (acides, cétones, amines...) avec rappel de noms triviaux et le 4 des organométalliques et métalloïdes. Le chapitre 5 est

réservé aux sucres ; les non-spécialistes (et les autres !) apprécieront les tables avec les noms triviaux et les représentations de Fischer. Le chapitre 6 rappelle les ordres de priorités, traite des isotopes et (peut-être un peu trop rapidement, l'auteur devait être fatigué !) de stéréochimie. Enfin, le chapitre 7 est un appendice de 16 tables donnant les noms triviaux de composés qui n'ont pas été répertoriés dans les chapitres précédents. La table des matières est très détaillée et permet d'aller tout de suite au paragraphe désiré ; le « subject index » comprend 8 pages avec des mots clés bien choisis.

■ Les seuls frustrés seront les chimistes travaillant sur les polymères car ceux-ci ont curieusement été oubliés ; quelques auteurs ont déjà proposé une nomenclature mais, à ma connaissance, il n'existe aucun ouvrage de référence traitant du sujet depuis les consignes de l'IUPAC (*Pure Appl. Chem.*, 1974, vol. 40, p. 479-491 et 1976, vol. 48, p. 375-385) traduites par le GFP dans un fascicule de 28 pages en 1979.

■ En conclusion, ce travail est vraiment remarquable et tout laboratoire de recherche doit impérativement se procurer cet ouvrage. Les étudiants (et les chercheurs « confirmés ») pourront consulter ce livre afin d'éviter ces désagréables erreurs de nomenclature qui conduisent quelquefois à écrire des structures fausses à la lecture d'un article.

Dominique Picq

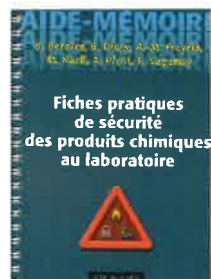
### Fiches pratiques de sécurité des produits chimiques au laboratoire

S. Bernier, B. Diers, A-M. Freyria, M. Karli,

A. Picot, E. Vaganay

219 pages, 160 FF (24,39 €)

Dunod, 2001



Le CNRS vient de publier chez Dunod un recueil de *Fiches pratiques de sécurité des produits chimiques au laboratoire*. Ce petit livre est destiné à l'ensemble des

personnes utilisant des produits

chimiques en petites quantités : chercheurs, étudiants, lycéens, chimistes, physiciens, biologistes.

Pour chaque produit, les auteurs ont voulu faire figurer l'essentiel en deux pages. L'objectif est double. Il s'agit à la fois d'informer sur les dangers liés à la manipulation et au stockage des produits, mais aussi de donner la conduite à tenir en cas d'urgence.

Cet ouvrage recense actuellement 100 produits toxiques, mais une suite élargissant cette liste doit sortir prochainement. Ce guide va désormais pouvoir remplacer les vieilles fiches en anglais présentes sur les paillasse. Particulièrement pratique, il est relié avec des spirales et sa couverture est étudiée pour résister aux projections.

Colin Droniou

### L'histoire du concept « molécule »

H. Kubbinga

1 870 p., 3 volumes, 1 200 FF (183 €)

Springer-Verlag France, 2001

L'auteur de cet ouvrage, Henk Kubbinga, est chimiste organicien de formation et s'est spécialisé en histoire des sciences à l'École des Hautes Études en Sciences Sociales de Paris. Il a collaboré, aux côtés de Michelle Goupil puis de Patrice Bret, à l'édition de la correspondance d'Antoine-Laurent Lavoisier qui se déroule sous l'égide de l'Académie des sciences de l'Institut de France (voir le volume 6, 1789-1791). Les participants du Congrès de la SFC à Rennes en septembre 2000 se souviennent de l'auteur pour avoir exposé une version provisoire de son livre qui reçoit le soutien de la SFC.

L'ouvrage donne un compte rendu virtuellement exhaustif de l'histoire de la théorie moléculaire contre l'arrière-fond de l'histoire de la théorie de la matière en général (Antiquité-1925). Si la chimie est omniprésente, quelques chapitres lui sont consacrés tout particulièrement. Ainsi, le chapitre 8 décrit le développement de la chimie au XVIII<sup>e</sup> siècle, avec une attention spéciale pour l'essor de la théorie moléculaire, de Stahl et Newton à Lavoisier et les Higgins. Les chapitres 14 et 15 donnent, respectivement, « La chimie



moléculaire de Dalton à Kekulé » et « La chimie structurale et ses limites ». Les chapitres 18 et 19, eux, traitent successivement des aspects quantitatifs (grandeurs additives et structure moléculaire, thermodynamique chimique, constante d'Avogadro, notion de mole et ses devancières) et le développement de la théorie atomique et moléculaire dans la période 1896-1925 (valence, système périodique, liaison chimique, structure atomique et moléculaire, théorie ionique, etc.). L'ouvrage clôturé sur trois index, dont notamment un index des matières très détaillé et fort pratique.

La chimie y est traitée non pas isolément, mais dans ses rapports « moléculaires » avec toutes les sciences de la nature qui importent : la physique (Laplace, Perrin) et la cristallographie (Romé de l'Isle, Haüy, Bravais), bien entendu, mais aussi les sciences de la vie (Buffon, Dutrochet), les mathématiques (Boltzmann), voire la philosophie (Comte).

## A signaler

- **Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. Principes de mise en œuvre**  
H.H. Kausch, N. Heymans, C.J.G. Plummer, P. Decroly  
660 p., 584 FF (84,50 €)  
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001
- **Deformation and fracture behaviour of polymers**  
W. Grellmann, S. Seidler  
525 p., 806 FF (122,87 €)  
Springer, 2001
- **Matériaux émergents**  
C. Janot, B. Ilschner  
432 p., 475 FF (68,60 €)  
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001
- **Electroactive materials**  
J.O. Besenhard, W. Sitte, F. Stelzer, H. Gamsjäger  
140 p., 919 FF (140,10 €)  
Springer, 2001
- **Molecular engineering of nanosystems**  
**Biological and medical physics**  
E. Rietman  
210 p., 524 FF (79,88 €)  
Springer, 2001
- **Pharmaceuticals in the environment**

## Formulation et Modifications de Surfaces

J.-M. Aubry et A. Carette  
244 p., EDP Sciences, 2001

L'ouvrage paru récemment réunit les articles rédigés par les conférenciers ayant participé aux 7<sup>e</sup> Journées de Formulation organisées en 1999 à Lille par le groupe Formulation de la SFC.

Ce livre fait le point sur les concepts et les techniques utilisés en formulation pour modifier la *mouillabilité* des surfaces. Il aborde cinq thèmes : la *physico-chimie du mouillage*, la modification des *surfaces dures* (matériaux de construction, verres, polymères, métal), la modification des *surfaces souples* (peau, feuille végétale, cheveux, textiles), la formulation et l'élimination des *revêtements* (anti-corrosion, réticulables, décapage) et les méthodes de *caractérisation microscopiques et spectroscopiques* (MEB, AFM, XPS et SIMS) des surfaces.

Ce livre s'adresse aux enseignants, chercheurs et ingénieurs concernés par la formulation et toutes ses applications industrielles où les propriétés des surfaces jouent un rôle important (tensioactifs, silicones, latex, pigments, cosmétiques, détergents, phytosanitaires, produits d'hygiène, produits d'entretien, lubrifiants, peintures, encres, adhésifs, verres, matériaux de construction, plastiques, textiles, papier).

Le sommaire du livre peut être consulté sur le site

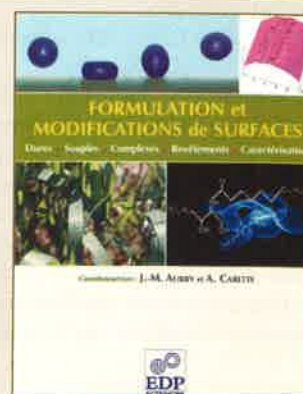
<http://www.ensc-lille.fr/actu/act7ejf/formusurf.html>

**Prix réservé aux membres de la SFC :**

200 FF (ou 30 €) + frais de port 30 F (4,57 €).

Commande à adresser à :

Mme Colliot, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.



### Sources, fate, effects and risks

- K. Kümmerer  
265 p., 685 FF (110,68 €)  
Springer, 2001
- **Organic electronic materials**  
**Conjugated polymers and low molecular weight organic solids**  
G. Grosso, R. Farchioni  
440 p., 726 FF (110,68 €)  
Springer, 2001
  - **Springer Handbook of enzymes**  
Vol. 2. Class 6 : Ligases  
Vol. 2. Class 5 : Isomerases  
D. Schomburg, I. Schomburg  
800 p., 2 007 FF (305,97 €) par volume  
Springer, 2001
  - **New trends in fluorescence spectroscopy**  
**Applications to chemical and life sciences**  
B. Valeur, J.-C. Brochon, O. Wolfbeis  
324 p., 798 FF (121, 65 €)  
Springer, 2001
  - **Comprehensive asymmetric catalysis I-III**  
E.N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto

- 1 483 p., 4 889 FF (606,50 €)  
CD-Rom : 6 844 FF (749 €)  
Livre et CD-Rom : 8 859 FF (1 099 €)  
Springer, 2001
- **Encyclopedia of textile finishing**  
H.-K. Rouette  
2 766 p., 3 vol., 6 844 FF (1 043,36 €)  
3 vol. + CD-Rom : 9 584 FF (1 461,07 €)  
Springer, 2001
  - **Molecular machines and motors**  
J.-P. Sauvage  
306 p., 1 407 FF (214,50 €)  
Springer, 2001
  - **Experimental methods in kinetic studies**  
Bohdan W. Wojciechowski, Norman M. Rice  
233 p., 65 US \$  
Ed. M.J. Wojciechowski, Naples (FL, États-Unis), sept. 2001  
Destiné aux professeurs, aux chercheurs et aux industriels, cet ouvrage pose les bases théoriques et pratiques des méthodes quantitatives en cinétique et développement catalytique.





## LIVRES ET MÉDIAS

### • Agroalimentaire

2 vol., 350 à 450 p. par volume  
3 800 FF HT (579,31 €)

Techniques de l'Ingénieur, 2001

Cette base documentaire présente les bases et les moyens techniques et scientifiques nécessaires à la conception et à l'optimisation des procédés et des équipements des industries agroalimentaires (<http://ti.idm.fr/>).

### • La Documentation professionnelle :

#### - Comment choisir son agent tensioactif ?

375 p., oct. 2000

2 749,60 FF (419,17 €)

#### - L'adhérence - Comment la maîtriser pour améliorer la performance de vos produits ?

476 p., janvier 2000

2 749,60 FF (419,17 €)

#### - Réticulation des résines sous rayonnement UV

282 p., mai 2001

2 390,80 FF (364,48 €)

#### - Matériaux composites

281 p., janvier 2001

2 271,20 FF (346,24 €)

#### - Les nouvelles fibres textiles

256 p., nov. 2000

2 749,60 FF (419,17 €)

### - Abatement des COV :

#### quelles technologies innovantes ?

#### Comment choisir la solution adaptée à votre entreprise ?

206 p., mars 2001

2 151,60 FF (328,01 €)

• Euroforum ([www.euroforum.fr](http://www.euroforum.fr))

## Revues

### Photochemical and Photobiological Sciences

Cette publication mensuelle de la Royal Society of Chemistry traitera de tous les aspects de l'interaction de la lumière avec les molécules, les systèmes supramoléculaires et biologiques (environnement, santé...).

Parution en janvier 2002 ainsi que la version électronique ([www.rsc.org/pps](http://www.rsc.org/pps)).

### Catalysts and catalysed reactions

La Royal Society of Chemistry lancera en janvier 2002 cette revue destinée aux chercheurs dans le domaine de la catalyse. Les plus importantes recherches dans tous les domaines de la catalyse (homogène, hétérogène et biocatalyse) seront indexées, répertoriées avec leurs résumés et actuali-

sées. Une version électronique sera consultable sur [www.rsc.org/pps](http://www.rsc.org/pps).

### Bulletin de l'Union des Physiciens (BUP) Sommaire du n° 837, octobre 2001

• L'expérience de Rüchardt et Rinkel, par Charles De Izarra et Michel Pennaneac'h.

• Sels ioniques à anions alcalins, à anion e-, par Jean Sala Pala.

• Prospection électrique en archéologie, par Denis Lagarenne.

• Une boule à crochet tombe dans une piscine !, par Alfred Zimmer.

• Utiliser Dynamic en classe de seconde : nouveaux programmes, par Gérard Aussel.

• Visualisation à l'ordinateur des tensions d'un convertisseur analogique-numérique et d'un convertisseur numérique-analogique, par Denis Gauthier.

• Microcapteurs pH-métriques à technologie ISFET, par Stéphane Rochefeuille, Jean-Pierre Desfours et Georges Llauro.

• J'entre en campagne... pour que vive la physique, par Jean-Luc Leroy-Bury.

• Olympiades de physique : Force de Coriolis et cyclones ; Hologrammes et applications ; La synthèse du son de guitare par modélisation physique.

## L'ASW2000P

### L'Automate pour la synthèse parallèle sous pression!



### L'ASW2000P vous permettra de réaliser des réactions pressurisées.

Des procédures telles que le traitement, l'échantillonnage et l'analyse sont intégrées et réalisables pendant ou après la synthèse.

- Réactions automatisées sous pression.
- Jusqu'à 80 réactions en parallèle.
- Utilisation en parallèle de blocs réactionnels pressurisés et non-pressurisés.
- Haut débit associé à une manipulation facile et sûre.
- Addition de réactifs sous agitation, en chauffant ou en refroidissant sous conditions inertes.

[www.chemspeed.com](http://www.chemspeed.com)

Chemspeed Ltd. Suisse  
Chemspeed Inc. USA Côte Est  
Chemspeed Inc. USA Côte Ouest  
Chemspeed Ltd. Angleterre

Téléphone +41 61 816 95 00  
Téléphone +1 732 329 1225  
Téléphone +1 707 251 5529  
Téléphone +44 1276 670 668



Multiply your productivity!





## Kunststoffe 2001: BASF donne le ton

Gilbert Schorsch

### Le contexte

Au cours de ce premier semestre 2001, le retournement de la conjoncture a été sévère pour BASF. Les ventes de sa division Fibres et Matières Plastiques affichent une baisse de 25 % par rapport au 1<sup>er</sup> semestre 2000. Les bénéficiaires reculent de 64 % ! Sans doute, ces baisses sont-elles liées à l'exclusion des ventes de Basell, la filiale commune formée par BASF avec Shell. Basell est certes le premier producteur mondial de polyoléfinés. Mais cette explication ne suffit pas pour justifier entièrement le recul. La baisse de l'activité américaine affecte bel et bien l'Europe !

En conviant à Ludwigshafen, deux semaines seulement après les attaques terroristes aux États-Unis, une centaine de journalistes d'une trentaine de pays pour leur exposer les principales innovations que les divisions Matières Plastiques et Colorants présenteront à Kunststoffe – qui est aux polymères ce que Cannes est au cinéma – le groupe démontre son sang-froid. Ni le retournement de la conjoncture, ni les graves événements extérieurs n'ont de prise sur lui !

A l'ouverture de la manifestation, le Dr John Feldmann, membre du comité exécutif, n'a d'ailleurs pas craint d'affirmer, quatre jours seulement après l'explosion de Toulouse et en plein cœur de Ludwigshafen, la confiance du groupe en l'avenir de la chimie, en dépit de ses risques.

Le leader mondial de la chimie (un chiffre d'affaires annuel de 29,2 milliards d'euros en 2000 si on enlève la Santé – voir les résultats 2000 en page 26), réalise en effet 62 % de ses ventes dans les seuls polymères et colorants, soit près de 120 milliards de francs !

Le groupe se doit donc de montrer la voie. Leadership et survie obligent !

Pendant deux jours, les techniciens se sont relayés pour présenter leurs innovations majeures. Plutôt que de les énumérer, nous préférons analyser les tendances qui se dégagent à l'écoute des divers exposés. Disons tout de suite, qu'après le Salon de l'Automobile qui venait juste de fermer ses portes à Francfort, à 80 km seulement de Ludwigshafen, c'est l'industrie automobile qui a servi de révélateur des compétences des techniciens des polymères et des additifs de BASF.

### L'intégration des procédés et des fonctions

De plus en plus, le fabricant de matières plastiques ne valorise ses productions qu'au travers des pièces qu'il conçoit et développe en association étroite avec le transformateur et l'utilisateur final. Et ces pièces intègrent de plus en plus de fonctions, grâce à la facilité de mise en œuvre des matières plastiques. Nombreux ont été les exemples qui illustrent cette tendance.

Citons dans le domaine des pièces mécaniques, les **collecteurs d'admission d'air**, développés dès 1972 pour Porsche. Le filtre à air, les couvercles et cache-soupapes, et les systèmes d'injection d'essence sont directement incorporés dans la pièce. BASF développe pour cette application un polyamide (PA) 6 chargé 30 % de fibre de verre (Ultramid B3WG6) dont la résistance à l'hydrolyse se situe actuellement au niveau de celle d'un PA66.

Autre exemple : le **développement des polyuréthanes microcellulaires** Cellasto pour amortir les vibrations et les bruits du moteur et de la carrosserie. Les pièces fabriquées regroupent plusieurs composants à base de ressorts et de pièces plastiques auparavant distincts. Ils permettent leur adaptation optimale au train roulant et à la carrosserie.

Le « compoundage » (fabrication du mélange polymère + fibre) et l'injection simultanée développée avec Krauss-Maffei, et le surmoulage pour la finition de coffres constituent des exemples d'intégration de procédés de production, trop connus pour les développer ici.

L'électronique automobile se développe notamment grâce à l'essor de la **soudure laser**. Mais cette technologie exige pour des pièces noires, généralement teintées dans la masse, des matériaux transparents au laser. BASF a donc mis au point des qualités spéciales de polyamides (Ultramid A3WG6LT) et de polyesters téréphtaliques (Ultradrur B4300G6LT), noirs mais transparents !

L'intégration conjointe des fonctions mécaniques et électriques/électroniques, que l'on résume sous l'appellation de « mécatronique », a dépassé le stade du simple concept pour les techniciens de BASF et de leurs clients. Citons à titre d'exemples les **boîtes de vitesses automatiques sans palier** en polyester pour lesquelles l'électronique n'est plus dans l'habitacle du véhicule. Elles sont montées directement



# MANIFESTATIONS

sur la boîte de vitesses. L'intégration des capteurs simplifie le circuit électronique, améliore la compatibilité électromagnétique... et minimise le volume et le poids des pièces !

Le **capteur d'huile électronique** en polyamide fournit une autre illustration de ce type d'intégration. Il ne se contente plus d'indiquer le niveau et la température de l'huile. Il est à présent possible de **suivre la qualité de l'huile**. Le capteur signalera le moment opportun de la vidange ! Dans ces dernières applications, l'étanchéité et la résistance aux vibrations des pièces doivent être particulièrement soignées.

## La sollicitation des acheteurs : sécurité et qualité perçue

L'attention portée à la **sécurité** et au **sensoriel** (**couleur, toucher, odeur...**) des véhicules constitue l'autre tendance forte de ces présentations. Et les matières plastiques, mais aussi les additifs développés par les chimistes de BASF, y contribuent largement. Ne nous attardons pas sur les diverses qualités de matières plastiques ignifugées. La tendance est au remplacement des ignifugeants halogénés et à base d'antimoine par des **ignifugeants à base de phosphate et d'azote**, recommandés pour la protection des polyesters et des polyuréthanes. Pour les glissières de sécurité, BASF propose des composites métal/mousses de polypropylène qui optimisent l'absorption de l'énergie du choc...

En matière d'esthétique et particulièrement en matière de **coloration**, retenons une famille de pigments dont la dispersibilité dans les matières plastiques est améliorée grâce à un traitement approprié de leur surface, récemment breveté (les Eupolen), ainsi que la famille des **pigments Variocrom**, dont la couleur dépend de l'angle d'observation, selon le principe de la coloration des ailes du scarabée. Il s'agit de pigments multicouches (un cœur d'aluminium ou d'oxyde de fer recouvert d'un dépôt de silice) utilisables dans la peinture de carrosseries (voir *photo*).

Pour **réduire la brillance des intérieurs de voitures**, BASF fait appel aux mélanges de polymères. Leur incompatibilité, en accentuant la rugosité de surface, réduit la brillance du tableau de bord. Ce sont des mélanges de polymères ABS (acrylonitrile butadiène styrène)/PA (Terblend N) qui ont été retenus.

Gardons enfin pour la conclusion l'exemple qui englobe les deux tendances précédentes. Il concerne les techniques de finition des intérieurs de voiture, portes ou tableaux de bord. La technique du « **in mold-coating** » n'est pas franchement nouvelle mais elle se développe bien. Elle consiste à déposer un film ou une pellicule de polyuréthane dans le moule dans lequel est injectée la pièce à produire.

L'empreinte du moule imprime des reliefs qui permettent de **diversifier l'aspect et le toucher** de cette surface pour l'adapter à la mode du moment. Bel exemple d'intégration et d'attraction du client !

## Commentaires

Les lecteurs de *L'Actualité Chimique* risquent d'être un peu déçus à l'énumération de ces quelques innovations. Mis à part l'Ecoflex, un nouveau polyester aliphatique/aromatique, biodégradable et utilisable dans l'emballage alimentaire, pour lequel BASF prévoit la construction d'une unité de 30 000 tonnes à Ludwigshafen, aucun nouveau polymère n'est annoncé. Mais n'oublions pas que l'intégration des procédés de fabrication vise essentiellement un partage équitable de la valeur ajoutée entre producteur et transformateur ou une réduction du coût des pièces. Elle exige donc, au même titre que l'adaptation des pièces aux contraintes techniques et esthétiques, le développement de nouveaux matériaux ou de nouvelles combinaisons de matériaux. Cette adaptation constante implique une bonne connaissance des propriétés d'usage des matières de base. Cette évolution nous permet simultanément de suggérer une orientation et de dresser un constat :

• **Seuls les groupes disposant d'une palette diversifiée de matériaux de base ont des chances de rester des partenaires crédibles et privilégiés des grands équipementiers automobiles.** Et BASF fait incontestablement partie du lot. Ayant à présent confié à Basell la production et l'avenir des polyoléfines, le groupe a maintenant accès à 3 chaînes de polymères, indépendantes en fabrication, mais complémentaires dans leurs utilisations :

- la **chaîne nylon**, avec l'acrylonitrile, le sel N, le caprolactame, les polyamides à l'état de plastiques et de fibres ainsi que deux types de spécialités qui ne font pas réellement partie de la famille, à savoir les polybutylènes téréphtalates (PBT) et les polyoxyméthylènes (POM) ;

- la **chaîne styrène**, avec le monomère, les homo- et copolymères avec l'ABS, à l'état de masses, de films ou de mousses ;

- la **chaîne polyuréthane**, avec les polyols, les isocyanates, les polyuréthanes thermoplastiques à l'état de fils, de masses ou de liants ainsi que les produits pour l'amortissement des vibrations, du type Cellasto.

C'est la maîtrise de la mise en œuvre et de la fonctionnalité de ces polymères qui permet à BASF de répondre rapidement aux besoins de ses clients. Le cadre du toit ouvrant de la Picasso (1,8x0,8 soit plus de 3,8 kg de matière injectée à haute cadence) qui a été présenté est une belle illustration de cette maîtrise. Pour guetter les besoins... et les commandes, BASF a d'ailleurs mis en place son propre site ([www.basf.de/PlasticsPortal](http://www.basf.de/PlasticsPortal)) ou s'appuie sur un site indépendant



(Omnexus mis en place avec des partenaires).

• Cette évolution technologique implique la **nécessité d'un dialogue approfondi entre producteurs et transformateurs, basé sur une bonne connaissance des relations qui existent entre la structure fine de ces matériaux et leurs propriétés d'usage**. L'origine des performances, la tenue à la fatigue ou l'amortissement des vibrations... pour ne citer que les propriétés les plus recherchées actuellement, ou l'intérêt d'utiliser tel matériau à la place de tel autre, auraient mérité d'être parfois un peu mieux explicités dans ce type de réunion qui regroupe des journalistes professionnels. Le secret professionnel, invoqué chaque fois qu'une question technique un peu délicate était posée, n'est certainement pas le seul responsable de la discrétion affichée. Les relations et interactions entre le matériau et les diverses contraintes, thermiques ou mécaniques, auxquelles il est soumis sont complexes et restent parfois encore mal comprises ! Il n'y pas de honte à le reconnaître. Ou à proposer au moins une

explication, même approximative. Ce n'est qu'à ce prix qu'un dialogue approfondi peut s'établir !

## Conclusion

En écoutant les présentations de BASF, on ne peut s'empêcher de tenter de les comparer à celles de Bayer qui avait réuni les journalistes en juillet dernier (*L'Act. Chim.*, 2001, 7, p. 19). L'approche est strictement identique, avec une gamme complémentaire de matériaux, à l'exception des polyuréthanes, qui se recouvrent incontestablement.

Les équipementiers et constructeurs automobiles allemands ont la chance d'avoir, à leur porte, deux groupes chimiques pour lesquels les polymères représentent une part majoritaire de leur activité !

Dans les deux cas, l'effort de communication et d'information est évident. L'organisation de ces journées techniques était parfaite. Elles permettent de rencontrer et de discuter directement avec les techniciens responsables du développement des matériaux.



La « New Beetle » brille dans différentes tonalités de couleurs grâce aux pigments Variocrom®. Photo : BASF.





# MANIFESTATIONS

## GECOM-CONCOORD 2001

Albé, 13-18 mai 2001

Le Gecom-Concoord est un colloque scientifique qui existe sous sa forme actuelle depuis 1993. Depuis lors, il est devenu une véritable institution qui ponctue annuellement l'activité scientifique des chimistes de France. Il résulte de la fusion du groupe d'Études en Chimie Organométallique et du groupe de Concertation en Chimie de Coordination, nés une vingtaine d'années auparavant. Le congrès a pour objectif de rassembler pendant une semaine une centaine de chercheurs, jeunes et confirmés, issus des milieux académiques et industriels, autour d'une série de séminaires portant sur la chimie des métaux de transition, animés soit par des conférenciers invités, soit par les participants eux-mêmes.

Le Gecom-Concoord est par définition un lieu d'échanges pluridisciplinaires et d'interactions entre générations qui donne une place prépondérante aux jeunes chercheurs et doctorants. Ce congrès a souvent été la pierre angulaire du début de carrière de nombreux scientifiques, qui y ont trouvé la première occasion de présenter leurs recherches dans une manifestation scientifique de haut niveau. C'est également un carrefour entre recherche fondamentale et appliquée dans le secteur important de l'utilisation des métaux de transition en chimie.

L'édition 2000 du Gecom-Concoord avait eu lieu à Beaune (Bourgogne) et la prochaine édition aura lieu à Paris. Le Gecom-Concoord 2001 s'est tenu à Albé, petite cité alsacienne du Val de Villé, située à mi-chemin entre Strasbourg et Colmar. Adossée au Mont Ungersberg, la vallée est considérée comme le point de rencontre des influences de l'univers romain et de la zone germanique. Le Val de Villé est une terre de légendes et d'histoires dominée par les châteaux du Frankenbourg, du Bilstein et de l'Ortenberg qui veillent sur la vallée depuis le Moyen-Âge.

Au cours du congrès, la chimie organométallique et la chimie de coordination ont été abordées dans leurs aspects appliqués et fondamentaux sous forme de conférences thématiques plénières, de communications orales et de communications par affiches. Les conférences thématiques de l'édition 2001 ont couvert les domaines suivants : catalyse homogène, chimie bioinorganique, chimie de coordination, chimie fine assistée par les métaux, chimie organométallique, chimie physique appliquée à la chimie de coordination, chimie des procédés,

chimie théorique, chimie verte, chimie des matériaux et chimie des polymères. L'organisation globale de cette semaine de travail s'est faite autour de 33 communications par affiches dont 11 présentations « flash », 38 communications orales et 11 conférences plénières.

La programmation s'est articulée autour des conférences plénières, généralement suivies par une série de communications orales s'inscrivant dans la même thématique ou une thématique proche. C'est Rinaldo Poli (université de Bourgogne, Dijon) qui a ouvert le congrès. Il a montré comment la chimie de coordination permet de contrôler la croissance et le transfert des chaînes en polymérisation radicalaire vivante. En fin de matinée, Alain Dedieu (université Louis Pasteur, Strasbourg) a illustré à l'aide d'exemples les avantages et inconvénients des méthodes théoriques utilisées actuellement pour la chimie de coordination et la chimie organométallique. Un retour sur la chimie des polymères a permis à Henri Cramail (ENSCP Bordeaux) de montrer qu'il est possible de réduire les quantités de cocatalyseur aluminique dans la catalyse de la polymérisation des oléfines par des métallocènes.

La deuxième journée de travail a débuté par l'intervention d'Ernst Peter Kündig (université de Genève). Il a couvert les avancées récentes dans les transformations asymétriques pour la chimie fine assistées par les complexes  $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$ . De son côté, François Fajula (ENSC Montpellier) a détaillé les étapes de conception et de mise en œuvre de catalyseurs hybrides nanostructurés de type silicates et aluminosilicates en synthèse organique. La semaine de travail a également comporté une conférence d'ouverture donnée par Robin J. Clark (University College, Londres). La conférence, à l'interface entre la science et l'art, a permis à tous les participants de découvrir comment la connaissance et la maîtrise des techniques spectroscopiques permettent d'affiner l'examen et l'authentification d'œuvres d'art et de documents antiques au travers de l'analyse des pigments qui les constituent.

La troisième journée a permis à Isabelle Artaud (université René Descartes, Paris) d'aborder les problèmes mécanistiques liés au fonctionnement d'enzymes Fe-S, les nitriles hydratases qui catalysent l'hydratation des nitriles en amides. Jean-René Hamon (université de Rennes) a ensuite montré que la mesure des variations de l'énergie de dissociation



homolytique de liaisons métal-halogène en fonction de l'état d'oxydation du métal conduit à proposer que l'état d'oxydation module la nature de la liaison Fe-X. L'après-midi était consacrée selon le choix des participants – soit à la visite guidée d'une mine d'argent souterraine qui fut d'une importance économique capitale pour cette partie de l'Alsace jusqu'au milieu du siècle dernier – soit à la visite du château du Haut-Koenigsbourg, ruine historique et monument alsacien le plus visité chaque année – soit à une randonnée pédestre jusque sur les sommets du Mont Ungersberg, malheureusement sous la pluie qui n'a par ailleurs à aucun moment épargné le déroulement de la manifestation.

La lourde tâche consistant à faire oublier les fatigues occasionnées par le banquet traditionnel incombait à Gérard Férey (université de Versailles-Saint-Quentin) qui a su captiver un auditoire attentif en détaillant les influences des paramètres chimiques sur la formation de solides microporeux et la programmation maîtrisée de leurs caractéristiques structurales. L'utilisation de solides microporeux visant à réduire les volumes d'effluents et de déchets dans des procédés industriels a ensuite été développée à l'aide d'exemples pris par François Metz dans le programme de Chimie Propre du Centre de Recherches Rhodia de Saint-Fons.

Pour clore la semaine de travail, John Gladysz (université d'Erlangen, Allemagne) a décrit l'obtention de doubles hélices constituées de chaînes carbonées terminées par des complexes du platine(II) et une série importante de variations structurales introduites dans ces édifices en utilisant des chaînes protégées. La dernière conférence, donnée par Jean-Jacques Girerd, s'est située à l'interface de la chimie physique et de la biochimie. Elle a concerné l'étude spectroscopique de complexes mono- et dinucléaires du fer d'inspiration biochimique avec des ligands aminopyridine et leur réactivité en présence de  $O_2$  et  $H_2O_2$ .

Les textes de la plupart des interventions sous forme de conférences ou de communications seront rassemblés au sein d'un numéro spécial des *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* qui paraîtra début 2002.

La participation importante à cette édition du Gecom-Concoord de jeunes acteurs de la recherche, doctorants, mais aussi chargés de recherches du CNRS et maîtres de conférences récemment recrutés a été tout à fait notable. Elle a certainement contribué à l'instauration d'un climat convivial. Cette participation bénéfique à l'ensemble de la communauté des chimistes est nécessaire. Elle n'est possible que grâce au soutien généreux, qui permet de rendre les frais d'inscription abordables, des organismes publics et des entreprises privées. Ces dernières ont contribué par leur présence sous forme de stands à animer le congrès. Il est par ailleurs important que les grands organismes de recherche comme les universités et le CNRS continuent de faire confiance à une manifestation comme le Gecom-Concoord parce qu'il permet le brassage des idées et des acteurs de la recherche de demain. Il est aussi important que les jeunes chercheurs qui ont un jour ou l'autre participé à un Gecom-Concoord prennent le temps de penser aux suivants et s'investissent dans l'organisation de cette manifestation. Mais le succès d'un Gecom-Concoord ne tient pas qu'à son organisation. Il tient également à ses participants et c'est l'occasion de remercier ceux qui sont venus à Albé et d'encourager les prochains à s'inscrire à l'édition 2002 organisée à Paris.

**Le Gecom-Concoord 2002** aura lieu à l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI) du 13 au 17 mai 2002. Les conférenciers pléniérs sont d'ores et déjà connus : Francine Agbossou, Marie-Anne Arrio, Christoph Elschenbroich, Claude Lapinte, Jean-Pierre Launay, Emanuela Licandro, Éric Maatta, Corinne Mathonière, Jonathan Sessler, Georgiy B. Shu'lpin, Adriano Zecchina.

Les informations complètes sont disponibles sur le site Internet à l'adresse suivante :

[www.ccr.jussieu.fr/concoord-gecom](http://www.ccr.jussieu.fr/concoord-gecom).

Inscrivez-vous nombreux !

**Le comité d'organisation du  
Gecom-Concoord 2001**





# MANIFESTATIONS

## Réflexion prospective sur les polymères conjugués

Compte-rendu des ateliers EPF et GFP

André-Jean Attias et Jean-Claude Daniel

Un « workshop » consacré au thème « **Electroluminescence and polymers** » s'est tenu à l'université Pierre et Marie Curie les 28 et 29 mai dernier. Il était organisé sous l'égide de l'European Polymer Federation (EPF), avec le concours du Groupe Français des Polymères (GFP).

Suite à cette manifestation, le 30 mai, un Atelier de Prospective, initié par le GFP/V2P (veille technologique et réflexion prospective sur les polymères) et auquel participaient le CNRS et l'université Pierre et Marie Curie, proposait une réflexion sur les « **Matériaux et dispositifs à base de polymères conjugués pour l'optoélectronique et électronique : diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques, transistors et électronique moléculaire** ».

• **Plus 120 personnes ont assisté au workshop européen.** Les exposés d'une durée de 40 minutes étaient suivis de 30 minutes de discussion. Les thèmes abordés ont été les suivants :

- *Concepts de base.* M. Schott (GPS, Paris) a rappelé les bases de la physique de l'électroluminescence organique et présenté les deux classes de matériaux actifs : molécules évaporées et polymères conjugués. C.W. Tang (Eastman-Kodak, Rochester, États-Unis) a fait le point sur l'électroluminescence organique à base de molécules évaporées. Il apparaît que des efficacités de l'ordre de 4.0 (bleu), 15 (vert), 5.3 (rouge) et 4.2 cd/A (blanc) sont aujourd'hui atteintes. Ces performances peuvent encore être accrues par l'utilisation des états triplés (utilisation de la phosphorescence). Des dispositifs d'affichage commerciaux à base de molécules organiques évaporées sont à l'heure actuelle utilisés dans des autoradios (Pioneer, TDK) ou des téléphones portables (Motorola). Un démonstrateur vidéo couleur de 5" de diagonale a été présenté (Kodak).

- *Matériaux polymères.* P. Le Barny (LCR-Thalès, Corbeville) a introduit la chimie des polymères électroluminescents. M. Rawiso (ICS, Strasbourg) a abordé la thermodynamique des polymères conjugués en solution. K. Müllen (MPI, Mainz, Allemagne) a montré que des systèmes conjugués 2D (cristaux liquides discotiques) et 3D (dendrimères) sont également prometteurs pour l'électroluminescence.

- *« Autour » de l'électroluminescence.* H.W. Schmidt (université de Bayreuth, Allemagne) a illustré les potentialités de ses équipements robotisés pour la sélection des matériaux et l'optimisation de l'architecture des diodes par une approche combinatoire. D.D.C. Bradley (Imperial College, Londres) a présenté le concept du laser à base de matériaux électroluminescents (molécules ou polymères) pompé électriquement et a mis l'accent sur les problèmes relatifs à l'obtention d'un tel dispositif. P. Benalloul (UPMC, Paris), après avoir rappelé les principes de l'électroluminescence inorganique, a fait le point de l'état de l'art dans ce domaine à des fins de comparaison.

- *Dispositifs.* W. Kreuder (Covion, Frankfurt) a présenté la société Covion Organics (45 ingénieurs et techniciens), issue de Celanese et Zeneca, qui fabrique des produits de spécialités, dont beaucoup de polymères (80 % de l'activité), pour les diodes électroluminescentes organiques. Une grande part de l'activité de cette société porte sur la synthèse des monomères permettant d'obtenir des dérivés du Poly(p-Phénylène Vinylène) émettant dans le vert, le jaune et l'orange. Pour les molécules évaporées, les efforts sont surtout concentrés sur la famille des dérivés spiro. H.J. Bolink (Philips, Heerlen, Pays-Bas) a indiqué que Philips travaille activement sur un procédé d'impression jet d'encre pour simplifier la préparation des écrans couleur (trichromes), de type PolyLED (faisant appel à des polymères). Le mode d'adressage est de type passif, les dispositifs fonctionnant sous des tensions inférieures à 10 V. Le principal marché est celui des télécommunications. Des durées de vie dans le jaune de 40 000 heures sont obtenues pour une luminance de 200 cd/m<sup>2</sup>.

Suite à ces présentations et aux discussions qui ont suivi,

- *Il est nettement apparu que les diodes électroluminescentes organiques ont désormais supplanté les diodes inorganiques qui demandent des tensions d'alimentation beaucoup plus élevées et qui sont limitées aujourd'hui sur le plan de la couleur et de la luminance. Les écrans à base de diodes inorganiques ne représentent que 1 % du marché des écrans plats et ne sont plus utilisés que dans les domaines du médical et du militaire.*





*- Les polymères, quant à eux, ont trouvé leur place à côté des petites molécules et vont de plus en plus intervenir dans les dispositifs électroluminescents pour l'affichage électronique. Plusieurs familles de polymères comprenant des segments conjugués en chaîne principale ou latérale sont actuellement travaillées ; on observe des rendements quantiques de photoluminescence élevés et on peut faire varier la couleur d'émission sur une large plage en jouant sur la structure du chromophore. La possibilité d'accéder à des produits solubles dans l'eau a permis d'envisager le dépôt par des techniques jet d'encre et de surmonter ainsi l'un des handicaps des polymères pour leur mise en œuvre vis-à-vis des petites molécules organiques. Quelques problèmes semblent encore cependant devoir être résolus, par exemple la durée de vie pour certaines couleurs (le bleu en particulier), mais le développement des approches de la chimie combinatoire devrait accélérer les processus visant à l'optimisation des performances et de la facilité de mise en œuvre.*

*La gamme des produits d'intérêt commercial s'est élargie et des compagnies comme Kodak, Philips, Toshiba, Seiko-Epson font dès maintenant largement appel aux polymères pour les nouveaux écrans de téléphones portables qui vont être commercialisés en 2001-2002.*

• **Plus de 60 personnes (universitaires, industriels) étaient présentes à l'Atelier de Prospective du 30 mai.** Cette réunion se proposait de rassembler les acteurs français déjà impliqués dans les polymères conjugués au sens large (diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques, transistors et électronique moléculaire) pour analyser la situation à la lumière des conclusions du workshop européen, en essayant d'identifier les verrous techniques sur lesquels la recherche devrait se concentrer.

Son objectif était aussi de faire apparaître les points forts et les difficultés de la communauté française et d'inciter de nouveaux partenaires à la rejoindre pour élargir son domaine de compétence et pouvoir aborder ainsi des projets plus ambitieux dans le cadre d'une organisation « structurée ».

Des représentants du département des Sciences Chimiques et du département Sciences et Technologies de l'Information et de la Communication (STIC) du CNRS étaient présents et ont affiché leur vision en matière de programme.

On a pu retenir des diverses présentations et discussions les points suivants :

*- Des équipes françaises, nées des recherches menées sur les polymères conducteurs, forment*

*une communauté pluridisciplinaire qui se manifeste par l'organisation d'écoles thématiques et de Journées Polymères Conducteurs (JPC). Cette communauté n'est pas reconnue par le CNRS et est très dispersée à la fois géographiquement et au niveau des préoccupations. Il n'y a pas actuellement de volonté de développement de la part de grands industriels français ni de projet ambitieux structurant au niveau des équipes universitaires. Les équipements disponibles pour la validation des matériaux sont limités et ne sont pas adaptés pour la préparation de quantités suffisantes d'échantillons représentatifs d'une future production. Seuls quelques équipements existent en Rhône-Alpes ou sont en gestation (en Ile-de-France).*

*- Le retard de la France paraît important pour ce qui concerne l'élaboration de dispositifs. Cependant, quelques défis existent encore sur lesquels on peut travailler : utilisation des états triplets, défauts de structures chimiques dans les polymères, techniques de déposition pour les polymères.*

*- Des applications nouvelles se font jour, telles que les encres électroniques et les cellules photovoltaïques. Il est à noter que dans le cas des encres électroniques, les volumes de polymères impliqués seraient très élevés (selon le Pr Hadziioannou de Strasbourg).*

*- Des matériaux polymères plus conventionnels seront sans doute requis, à côté des polymères conjugués, pour la réalisation de supports flexibles transparents (remplacement du verre) ou pour la couche de protection des cellules (transparence et imperméabilité à l'eau, l'oxygène...). De plus, la recherche de matériaux conjugués actifs plus performants, en terme de vieillissement par exemple, reste d'actualité.*

Avec le soutien des deux départements du CNRS représentés à cet atelier, un projet de GDR (Groupe de Recherche) est en cours de constitution sur la thématique « composants organiques pour l'optoélectronique ». On vise l'électronique « souple », c'est-à-dire les afficheurs grand public de nouvelle génération, de mise en œuvre facile et de faible coût. On espère la participation de laboratoires de la communauté des polymères conjugués, de laboratoires relevant du département STIC (la collaboration de laboratoires de microélectronique est considérée comme essentielle) et d'industriels (Thalès, CEA, Thomson Multi Media).

J.-P. Parneix (ENSCP Bordeaux) a été chargé de recueillir les propositions des partenaires pour arriver à un projet structuré avant les vacances.



# MANIFESTATIONS

## CALENDRIER

20-21 novembre 2001

### Technologies pour un développement durable

10<sup>e</sup> Entretiens européens de la technologie

Paris

- Secrétariat général des EET.  
Tél. : 01 44 91 58 50.  
Fax : 01 44 91 58 51.  
<http://www.e-e-t.com>

26-29 novembre 2001

### 3<sup>rd</sup> International Symposium on chemistry and biological chemistry of Vanadium

Osaka (Japon)

- Toshikazu Hirao.  
Tél. : +81 (6) 68797413.  
Fax : +81 (6) 68797415.  
[hiraov@chem.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:hiraov@chem.eng.osaka-u.ac.jp)  
<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~vsympo/>

SfC 27-29 novembre 2001

### GFP-SAGE 2001

31<sup>e</sup> Colloque annuel du Groupe Français des Polymères

Bordeaux

- (*L'Act. Chim.*, janvier 2001, p. 50)
- [sage2001@enscpb.u-bordeaux.fr](mailto:sage2001@enscpb.u-bordeaux.fr)  
[www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo/fr/sage.htm](http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo/fr/sage.htm)

28 novembre 2001

### Santé et engagement de progrès

Paris

- Catherine Lequime, UIC.  
Tél. : 01 40 62 27 00.

29 novembre 2001

### Forum ministère de la Recherche-ECRIN

Propriété industrielle en biotechnologie : de l'innovation à la gestion contractuelle

Paris

- Françoise Xavier.  
[xavier@ecrin.asso.fr](mailto:xavier@ecrin.asso.fr)  
<http://www.ecrin.asso.fr>

SfC 30 novembre 2001

### Journée Grand Sud-Ouest

Bordeaux

Section Aquitaine

- (*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 67)
- [f.fages@lcoo.u-bordeaux.fr](mailto:f.fages@lcoo.u-bordeaux.fr)  
<http://www.edsc.u-bordeaux.fr/SFC>

SfC 4-5 décembre 2001

### Chimométrie 2001

Paris

- (*L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 66)
- [SCI.j.grolere@wanadoo.fr](mailto:SCI.j.grolere@wanadoo.fr)  
<http://www.sfc.fr>

4-7 décembre 2001

### Énergies 2001

Paris-Nord Villepinte

- (*L'Act. Chim.*, oct. 2001, p. 61)
- Ademe. Tél. : 02 41 20 42 37.  
Fax : 02 41 20 41 98.  
<http://www.pollutec.com>

SfC 5-6 décembre 2001

### 6<sup>e</sup> Journées Jeunes chercheurs

Villeneuve d'Ascq

Section Nord-Pas-de-Calais-Picardie

- (*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 67)
- [jean-marie.aubry@univ-lille1.fr](mailto:jean-marie.aubry@univ-lille1.fr)

SfC 6 décembre 2001

### 5<sup>e</sup> Entretiens physique-industrie

Systèmes et microsystèmes autonomes et vivants.

Gestion de l'énergie

Paris

- (*L'Act. Chim.*, nov. 2001, p. 67)
- [SFP.epi@sfpnet.org](mailto:SFP.epi@sfpnet.org)  
<http://sfp.in2p3.fr>

10-12 décembre 2001

### SCI 19

Process development Symposium

Cambridge (Royaume-Uni)

- J. Maguire.  
Tél. : +44 (20) 75 98 15 62.  
<http://sci.mond.org/groups/fine-chem/finconf.htm>

6-13 janvier 2002

### XI Scuola invernale sulla Reattività organica

Bressanone (Italie)

- <http://mail.chor.unipd.it/wisor/winthom.html>

30 janvier-1 février 2002

### 2<sup>nd</sup> International gas analysis symposium and exhibition 2002

Maastricht (Pays-Bas)

- P. van Rheeden, NEN.  
Tél. : +31 (15) 26 90 326.  
Fax : +31 (15) 26 90 204.  
[pauline.vanrheeden@nen.nl](mailto:pauline.vanrheeden@nen.nl)  
<http://www.nen.nl/gasanalysis>

27-29 mars 2002

### VIII<sup>e</sup> Colloque du Groupe Français de Bioélectrochimie

Céret

Principaux thèmes : nano-biotechnologies (biopuces et biocapteurs), membranes, biomimétisme et électrodes biomédicales.

- Serge Cosnier.  
Tél. : 04 76 51 49 98.  
Fax : 04 76 51 42 67.  
[Serge.Cosnier@ujf-grenoble.fr](mailto:Serge.Cosnier@ujf-grenoble.fr)

15-17 avril 2002

### The dynamic electrode surface

Faraday Discussion 121

Berlin (Allemagne)

- Christine Hall, FD 121, RSC.  
Tél. : +44 (20) 7437 8656.  
Fax : +44 (20) 7734 1227.  
[conferences@rsc.org](mailto:conferences@rsc.org)  
<http://www.rsc.org/lap/confs/faradischome.htm>

2-6 juin 2002

### 6<sup>th</sup> International Conference on chemical structures

Noordwijkerhout (Pays-Bas)

- G. Grethe.  
Tél. : +1 (510) 895 1313.  
Fax : +1 (510) 614 3652.  
[gunter@mdli.com](mailto:gunter@mdli.com)  
[http://www.lib.uchicago.edu/cinf/cinf\\_meetings.html](http://www.lib.uchicago.edu/cinf/cinf_meetings.html)

8-13 juin 2002

### National medicinal chemistry Symposium

San Diego (États-Unis)

- Y. Tor. [ytor@chem.ucsd.edu](mailto:ytor@chem.ucsd.edu)

1-4 juillet 2002

### ECOREP II

European Conference on the reaction engineering of polyolefins

Lyon

Date limite de soumission :

1<sup>er</sup> février 2002

- [ecorep@lcpp.cpe.fr](mailto:ecorep@lcpp.cpe.fr)  
<http://www.cpe.fr/ecorep>

SfC 7-12 juillet 2002

### SFCEurochem Toulouse 2002

Toulouse

- (*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 67)
- [toulouse2002@sfceurochem.org](mailto:toulouse2002@sfceurochem.org)  
<http://www.sfceurochem.org>

28 juillet-1 août 2002

### 17<sup>th</sup> Biennial Conference on chemical education

Bellingham (États-Unis)

- G.S. Kriz.  
Tél. : +1 (360) 650 3126.  
Fax : +1 (360) 650 2826.  
[kriz@chem.wvu.edu](mailto:kriz@chem.wvu.edu)  
<http://atom.chem.wvu.edu/acs/bcce/bcce2002.html>

28 juillet-2 août 2002

### 23<sup>rd</sup> International Symposium on the chemistry of natural products

Florence (Italie)

Date limite de soumission :

1<sup>er</sup> mai 2002

- G. Cancelliere.  
[giovanna.cancelliere@uniroma1.it](mailto:giovanna.cancelliere@uniroma1.it)  
<http://www.iscnp.com>

8-12 septembre 2002

### 1<sup>st</sup> Central European Conference Chemistry towards biology

Portoroz (Slovénie)



Date limite de soumission :  
15 avril 2002  
• port2002@ki.si  
http://www.portoroz2002.ki.si

**15-20 septembre 2002**

### *Electrochemistry in molecular and microscopic dimensions*

*53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*

Düsseldorf (Allemagne)

Date limite de soumission :  
25 janvier 2002

• Dechema e.V.  
Tél. : +49 (69) 7564 152/235.  
Fax : +49 (69) 7564 441.  
ise@dechema.de  
http://www.dechema.de/ise

**16-20 septembre 2002**

### *8<sup>e</sup> Réunion des chimistes théoriciens francophones*

Strasbourg

• Elisabeth Vaccaro.  
Tél. : 03 90 24 13 04.  
Fax : 03 90 24 15 89.  
8rctf@quantix.u-strasbg.fr

**18-20 septembre 2002**

### *Journées Information Eaux 2002*

Poitiers

• Apten-Poitiers.  
Tél. : 05 49 45 37 40.  
Fax : 05 49 45 37 42.

contact@apten.org  
http://www.apten.org

**21-26 septembre 2002**

### *IRaP 2002*

*5<sup>th</sup> International Symposium on ionizing radiation and polymers*

Sainte-Adèle (Québec, Canada)

• Michel Wertheimer.  
Tél. : +1 (514) 340 4711.  
Fax : +1 (514) 340 3218.  
mwertheimer@courriel.polymtl.ca

**22-25 septembre 2002**

### *Camure 4*

*4<sup>th</sup> International Symposium Catalysis in multiphase reactors*

Lausanne (Suisse)

• E. Joannet.  
Tél. : +41 (21) 693 3694.  
Fax : +41 (21) 693 3190.  
camure@dcmail.epfl.ch  
http://dcwww.epfl.ch/lgrc/camure

**24-26 septembre 2002**

### *MPD4*

*4<sup>e</sup> Conférence internationale sur les défauts en mise en forme des matériaux*

Cachan

• Luc Chevalier.  
Tél. : 01 47 40 21 76.  
Fax : 01 47 40 22 40.  
mpd4@lmt.ens-cachan.fr  
http://www.lmt.ens-cachan.fr/mpd4/

## Séminaire d'histoire du CNRS Programme 2001-2002

Les séances du séminaire ont lieu de 10 h à 12 h à l'ENS (45, rue d'Ulm, 75005 Paris).

**14 décembre 2001**

*L'interdisciplinarité, les sciences sociales et le CNRS*  
par Mattéi Dogan (CNRS et université de Californie)

**18 janvier 2002**

*L'INSERM et le CNRS*  
par Philippe Lazar (ancien directeur de l'INSERM)

**8 février 2002**

*L'évolution institutionnelle des sciences cognitives de 1985 à 1995 : le rôle du CNRS*  
par Brigitte Chamak (IRESCO/CNRS)

**15 mars 2002**

*Le partage des territoires de recherche entre le CNRS et les autres organismes de recherche*  
par Pierre Potier (ICSN)

**12 avril 2002**

*Le CNRS, le CEA et le nucléaire dans l'espace public*  
par Soraya Boudia (CNRS/Institut Curie)

**24 mai 2002**

*L'Institut de biologie physico-chimique (IBPC) et le CNRS, quelle collaboration ?*  
par Michel Morange (ENS)

• Muriel Le Roux, IHMC-CNRS, ENS. Tél. : 01 44 32 31 52.  
ou Comité pour l'histoire du CNRS. Tél. : 01 55 07 83 15.  
E-mail : leroux@canoe.ens.fr

**SFC 21-25 octobre 2002**

### *Matériaux 2002*

Tours

(*L'Act. Chim.*, sept. 2001, p. 69)

• materiaux@materiaux2002.net  
http://www.materiaux2002.net

**SFC 11-16 juillet 2004**

### *13<sup>th</sup> International Congress on catalysis*

Paris

Division Catalyse

(*L'Act. Chim.*, mai 2001, p. 64)

• breysse@ccr.jussieu.fr  
www.ccr.jussieu.fr/lrs/13lcc.htm

### Index des annonceurs

Argonaut Technologies ..... IV<sup>e</sup> de couv.  
CEA ..... p. 41  
Chemspeed ..... p. 56  
EDP Sciences ..... III<sup>e</sup> de couv.

Polymer Laboratories ..... p. 71  
SEDAC-Therapeutics ..... p. 66  
SFC ..... II<sup>e</sup> de couv.



## DÉLIVRANCE INTRACELLULAIRE DE PEPTIDES BIOACTIFS

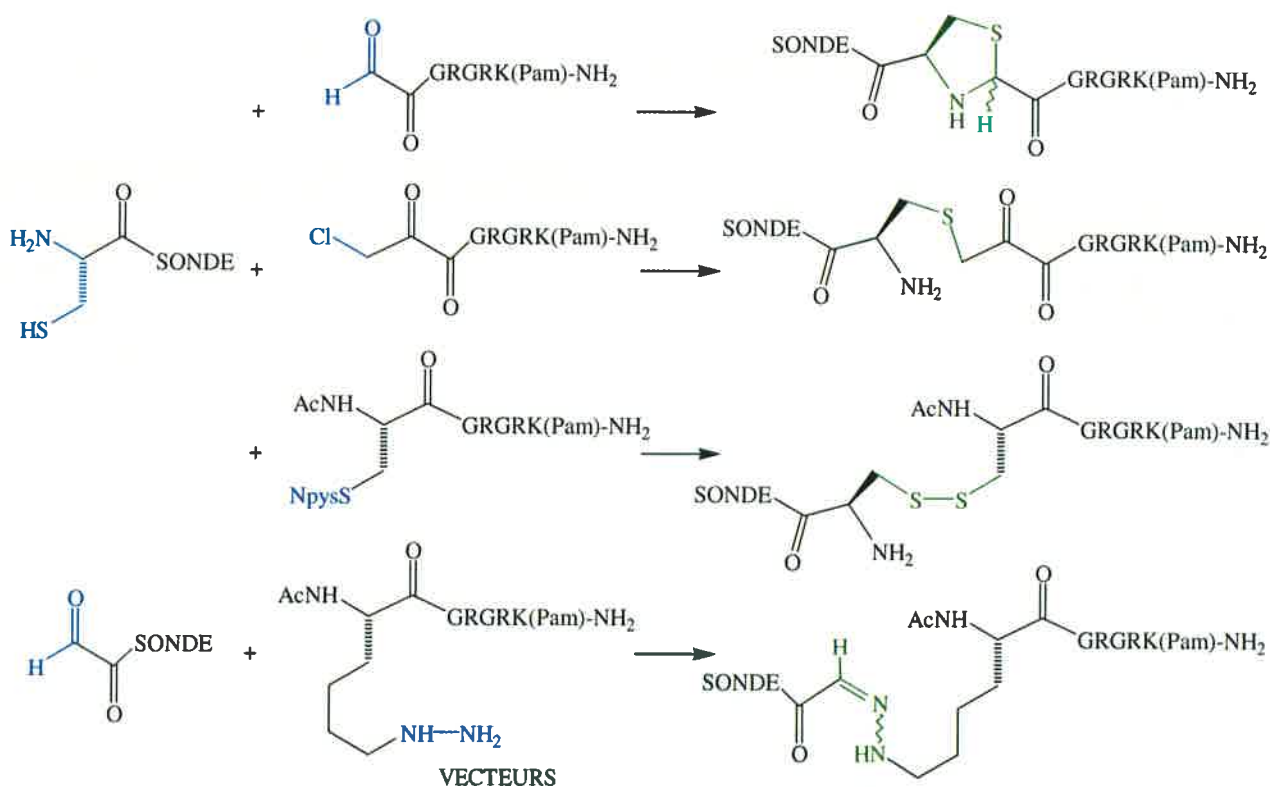
Cyrille GRANDJEAN, SEDAC-Therapeutics\*

L'utilisation de **sondes moléculaires** en particulier peptidiques, pour obtenir des informations sur les protéines participant à l'activité cellulaire, revêt un caractère important à l'heure de la protéomique.

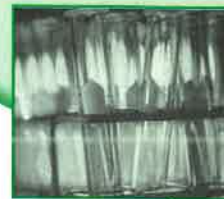
Malheureusement, les **membranes sont imperméables** au passage de la plupart des peptides, qui ne peuvent donc pas rejoindre leur cible lorsqu'elle est intracellulaire.

Idéalement, pour s'affranchir de cette difficulté, les sondes peptidiques doivent être liées à des vecteurs qui favorisent leur **pénétration non invasive tout en préservant leur activité biologique** : l'association des sondes à des chaînes grasses (palmitoyles, oléyles, cholestéryles...) conduit à des lipopeptides qui satisfont à ces critères [1].

De telles biomolécules, promptes à agréger en milieu aqueux, sont avantageusement obtenues par des réactions de **ligation chimiosélective** : dans ce cadre, le peptide d'intérêt et le vecteur, complètement déprotégés et pré-purifiés, sont conjugués par l'intermédiaire de deux groupements fonctionnels, présents sur chacun des deux partenaires, capables de réagir sélectivement entre eux.



**Schéma** : exemples de liaisons thiazolidine, thioéther, disulfure et hydrazone entre sondes porteuses d'une cystéine ou d'un groupe glyoxyde et des vecteurs amphiphiles complémentaires, contenant une chaîne palmitique (Pam) et un groupement polaire (GRGR), ce dernier n'altérant pas les propriétés de pénétration conférées par la chaîne alkyle. (Npys = 3-nitro-2-pyridylsulfényle).



## Divisions

### Catalyse

#### Renouvellement du bureau : appel à candidatures

Selon les statuts de la SFC, les divisions élisent leur bureau au scrutin secret pour 4 ans. L'élection est acquise à la majorité relative des suffrages exprimés et le mandat de président de division n'est pas renouvelable pour le mandat consécutif.

Le mandat du bureau de la division Catalyse arrivant à expiration en janvier 2002, le dépouillement du vote pour désigner les 9 membres qui constituent le bureau de cette division aura lieu le 7 janvier 2001 à 15 h à la SFC.

Comme précédemment, ce bureau devrait comporter des représentants de la catalyse homogène et hétérogène appartenant à la recherche publique et industrielle. Il faut noter, de plus, que ces élections revêtent une importance particulière puisque le mandat du prochain bureau coïncidera avec l'organisation du 13<sup>e</sup> congrès international de catalyse (11-16 juillet 2004, Palais des Congrès, Paris).

Les candidatures devront être adressées par écrit **avant le 30 novembre** à Michèle Breysse.

- Michèle Breysse,  
Réactivité de surface-UMR 7609 CNRS,  
4 place Jussieu, case 178,  
75252 Paris Cedex 05.  
Tél. : 01 44 27 55 33.  
Fax : 01 44 27 60 33.  
breysse@ccr.jussieu.fr

## Sections

### Auvergne

28 novembre 2001

#### Conférence d'Hervé This Clermont-Ferrand

La section Auvergne organise en partenariat avec l'ENSCCF (École Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand) la venue d'Hervé This qui donnera une conférence intitulée : *Science et cuisine : avancées récentes de gastronomie moléculaire*.

La conférence aura lieu à 17 h à l'amphi 6 du site des Cézeaux de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand.

- Renseignements : Daniel Gardette,  
UMR SEESIB 6504, 24 avenue des  
Landais, 63177 Aubière Cedex.  
Tél. : 04 73 40 76 46.  
Fax : 04 73 40 77 17.  
gardette@chisg1.univ-bpclermont.fr

### Nord-Pas de Calais-Picardie

5-6 décembre 2001

#### 6<sup>e</sup> Journées Jeunes chercheurs

Villeneuve d'Ascq

(voir *L'Act. Chim.*, sept 2001, p. 67)

Deux conférences plénières sont au programme :

- *Le verre : de l'art du feu à la chimie douce*,  
par J. Livage (Institut Universitaire de  
France et UPMC Paris),
- *Le développement chimique pharmaceutique*,  
par B. Castro (Sanofi-Synthelabo).

Une 3<sup>e</sup> conférence suivie d'une table ronde sera prononcée par N. Leray et C. Dumont (Association Bernard Grégory) sur le thème de l'insertion professionnelle des jeunes doctorants.

- Renseignements : Jean-Marie Aubry,  
Laboratoire oxydation et formulation,  
ENSCL, BP 108 ,  
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.  
Tél/Fax : 03 20 33 63 64.  
jean-marie.aubry@univ-lille1.fr

### Lorraine

18 septembre 2001

#### Hommage

##### au professeur Albert Hérold

Dans le cadre des Journées annuelles du Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC) qui se sont tenues du 17 au 20 septembre 2001 à Amnéville-les-Thermes (Moselle), la demi-journée du mardi 18 après-midi a été consacrée aux phénomènes d'intercalation dans les matériaux carbonés de basse dimensionnalité. Organisée conjointement par le GFEC et la section Lorraine, elle a été dédiée au professeur Albert Hérold, à l'occasion de son 80<sup>e</sup> anniversaire.

- Philippe.Lagrange@eeigm.inpl-nancy.fr

## Groupes

### Formulation

#### Nouveau bureau

Président : Jean-Marie Aubry  
Secrétaire : Jean-Claude Daniel  
Trésorier : Pierre Lanteri

- Renseignements : Jean-Marie Aubry,  
Laboratoire oxydation et formulation,  
ENSCL, BP 108 ,  
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.  
Tél/Fax : 03 20 33 63 64.  
jean-marie.aubry@univ-lille1.fr

### Club Histoire de la chimie

14 décembre 2001

#### Réunion du club

Paris

La réunion se tiendra dans la salle R16 du Laboratoire de chimie de l'ENS (24, rue Lhomond, 75005 Paris) à 14 h.

1. La réunion débutera par une série de conférences sur le thème « L'histoire de la résonance magnétique nucléaire : autour des premiers témoins de la RMN » qui seront suivies d'échanges avec à 14 h Maurice Goldman (chercheur émérite au CEA Saclay) et à 15 h 30 Michel Soutif (professeur émérite à l'université Joseph Fourier de Grenoble).

2. L'assemblée générale du club (proclamation des résultats des élections au Conseil d'administration, approbation des rapports moral et financier, débat et questions diverses) aura lieu à 16 h 15.

3. Le nouveau conseil et le bureau se réuniront à 17 h.

- Marika Blondel-Mégrelis.  
marika.blondel-megrelis@libertysurf.fr

#### Décès de Wilhelm Lewicki

Nous apprenons avec une grande tristesse le décès de Wilhelm Lewicki, administrateur du club Histoire de la chimie.

Nous nous souviendrons de son infatigable activité, de son enthousiasme à propager la mémoire de son aïeul Justus Liebig, de son énergie à créer des liens entre les personnes et les sociétés, et de son amour de la vie jusqu'à la veille de sa mort.

**Marika Blondel-Mégrelis**

## Parrainages

6 décembre 2001

#### 5<sup>e</sup> Entretiens physique-industrie Gestion de l'énergie dans les systèmes et microsystèmes autonomes et vivants

Paris

(voir *L'Act. Chim.*, juillet-août 2001, p. 69)

Programme de la manifestation :

8 h 45 : accueil des participants.



# ACTIVITÉS DE LA SFC

9 h 30 : Allocution de bienvenue, par Hubert Pasteau (directeur de l'ENSTA), ouverture du colloque par Pierre Castillon, avec François Micheron, président du comité.

• **Première session : Production, stockage et mise en œuvre de l'énergie : convergences. Hydrogène et électricité.**

Animateur : Georges Dupont-Roc (TotalFinaElf).

9 h 45 : *Stockage de l'énergie*, par Paul Luchese (CEA).

10 h 30 : *Hydrogène et piles à combustible*, par Cyrille Millet (Air Liquide).

11 h 15 : pause café et posters.

• **Seconde session : Les technologies, les bilans énergétiques et environnementaux ainsi que les limites des systèmes autonomes.**

Animateur : Jean-Paul Hermann (Renault).

11 h 45 : *Enjeux liés aux nouveaux modes énergétiques pour propulsion électrique future en transport ferroviaire et routier*, par Alain Jullien et Thierry Montanie (Alstom).

12 h 30 : déjeuner et posters.

14 h 30 : *L'hydrogène : un carburant propre mais...*, par Christophe Garnier (Renault).

• **Troisième session : Les exemples présents dans le monde vivant, depuis les micro-systèmes cellulaires jusqu'à l'animal.**

Animateur : André Dittmar (CNRS LPM-INSA Lyon).

15 h 15 : *Une gestion optimisée de l'énergie par les êtres vivants : de la mitochondrie au manchot empereur*, par Hervé Barre (Université Claude Bernard Lyon I).

16 h : pause et posters.

16 h 30 : *Les êtres vivants : une source d'inspiration pour la conception de systèmes complexes et la gestion des ressources et de l'énergie*, par André Dittmar (CNRS LPM-INSA Lyon).

17 h 15 : Débats menés par les animateurs et conclusion par Pierre Castillon.

• Renseignements : SFP,  
33 rue Croulebarbe, 75013 Paris.  
Tél. : 01 44 08 67 10.  
Fax : 01 44 08 67 19.  
epi@sfpnet.org  
http://sfp.in2p3.fr

6 décembre 2001

Journée thématique « Formulation »

Lyon

Cette journée qui réunira les chercheurs des laboratoires de la Fédération des Polyméristes Lyonnais (FPL) et de la Région Rhône-Alpes se tiendra à l'ITECH Lyon et sera animée par Jean-Claude Daniel, secrétaire du groupe Formulation de la SFC.

Au programme :

9 h : ouverture de la journée par J.-C. Daniel.

9 h 05 : *La formulation, de la physico-chimie au procédé*, par J. Lieto (LAGEP/CPE-Lyon).

9 h 30-12 h 30 :

- *Concepts et élaboration de nanoparticules organiques/inorganiques*, par E. Bourgeat-Lami (LCCP Villeurbanne).

- *Élaboration de particules polymères et émulsions pour des applications biomédicales*, par A. Elaïssari et C. Chaix (UMR CNRS-BioMérieux Lyon).

- *Dispersants polymères : de la synthèse aux propriétés*, par Y. Chevalier (LMOPS Vernaison).

- *Formulation et ingénierie de matériaux polymères*, par J.-F. Gérard (IMP/UMR CNRS, Villeurbanne).

- *Élaboration d'un matériau réticulable hydrophile par modification chimique à l'état solide*, par Y. Chalameit et F. Béquart (LRMP St Étienne).

12 h 30 : bilan annuel des activités de la FPL, par J.-P. Pascault.

12 h 45 : repas, posters, discussions.

15 h 30 : *L'enseignement de la formulation à l'ITECH*, par I. Deschères (ITECH Lyon).

16 h : *Recherche générique : les méthodes combinatoires appliquées aux matériaux*, par J.-P. Pascault (FPL).

16 h 15 : *La formulation de polymères dans l'industrie*, par F. Leising (Rhodia).

• Renseignements : Carole Chaix,  
UMR CNRS BioMérieux.  
Carole.Chaix@ens-lyon.fr

13-17 mai 2002

Concoord-Gecom 2002

Paris

Carrefour entre recherche fondamentale et recherche appliquée dans un

domaine aussi important que l'emploi des métaux de transition en chimie, le Concoord-Gecom rassemble des chercheurs confirmés et de jeunes chercheurs qui ont ainsi l'occasion de présenter leurs recherches dans le cadre d'une manifestation scientifique de haut niveau. Cette première rencontre avec les entreprises présentes est souvent une étape importante dans leur insertion professionnelle. (Voir le compte rendu du Concoord-Gecom 2001, p. 60).

• Renseignements : Concoord-Gecom 2002, Laboratoire CIM2, UPMC, case courrier 42, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.  
gecoord@ccr.jussieu.fr  
http://www.ccr.jussieu.fr/concoord-gecom2002.htm

16-17 mai 2002

Rcom2

2<sup>e</sup> Rencontres de chimie organique de Marseille

Marseille

15-17 octobre 2002

## Art et chimie : les polymères

Les polymères dans la création-reproduction, la conservation-restauration et la présentation des œuvres patrimoniales  
Paris

Après la première manifestation axée sur la couleur qui s'était tenue au Louvre en septembre 1998, la deuxième conférence sur l'art et la chimie sera consacrée aux différents aspects de l'emploi des polymères dans le domaine du patrimoine culturel et se déroulera à la Maison de la Chimie.

Cinq thèmes sont au programme :

- Protection et revêtement de surface,
- Consolidation des matériaux poreux (pierre, bois, métal, verre),
- Création artistique contemporaine sous son double aspect design et formulation,
- Moulage et prise d'empreinte pour la reproduction,
- Les polymères en muséographie.

• Renseignements : SCI.  
Tél. : 01 53 59 02 10.  
Fax : 01 45 55 40 33.  
E-mail : j.grolere@wanadoo.fr





Six conférenciers de renommée mondiale ont déjà accepté de participer à ces deux journées qui seront placées sous la thématique « Synthèse, réactivité et matériaux moléculaires » : Varinder Aggarwal (université de Bristol), Martin Bryce (université de Durham, Royaume-Uni), Ben Feringa (université de Groningen, Pays-Bas), Alois Furstner (Institut Max Planck, Allemagne), Jean Wenger (Syngenta, Suisse) et Jieping Zhu (CNRS, Gif-sur-Yvette).

• Renseignements : Béatrice Prudhon, Faculté des sciences de Luminy, département de chimie, case 901, 13288 Marseille Cedex 9.  
Tél. : 04 91 82 91 57.  
Fax : 04 91 82 93 01.  
rcom2@luminy.univ-mrs.fr  
www.rcom2.univ-mrs.fr

18-20 juillet 2002

## ISBOMC'02

**1<sup>st</sup> International Symposium on bioorganometallic chemistry : structure, reactivity, biological applications and future perspectives**  
Paris

Date limite de soumission des résumés : 15 mars 2002.

• Chantal Iannarelli, Congrès Scientifiques Services.  
Tél. : 01 47 71 90 04.  
Fax : 01 47 71 90 05.  
c2s@club-internet.fr  
<http://www.congres-scientifiques.com/ISBOMC02/>

6-9 octobre 2002

## SPICA 2002

**International Symposium on preparative and industrial chromatography and allied techniques**  
Heidelberg (Allemagne)

Thèmes :

- Caractérisation et développement des phases stationnaires,
- Contribution de la chromatographie à la chimie combinatoire,
- Interphase équilibre et transport de masse,
- Préparation et écoulement dans les colonnes chromatographiques,
- Isolation et purification dans la chaîne de développement du produit,

- Intégration des procédés de séparation (cristallisation, membranes...),
  - Techniques de séparation : étude de cas (séparations chirales, protéines, antibiotiques...),
  - Équipement et technologie pour séparations préparatives,
  - Rôle de la chromatographie préparative dans les biosciences modernes,
  - Séparations préparatives à l'échelle micro.
- Renseignements : Ilona Langguth, Dechema e.V.  
Tél. : +49 (69) 7564 254.  
Fax : +49 (69) 7564 304.  
langguth@dechema.de  
<http://www.dechema.de/spica>

## Plis cachetés

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

- Le 26 septembre 2001, de M.C. Le Roux (réf. GAO), enregistré sous le n° 369.

## Le site Internet de la SFC et son évolution

Une fois de plus, la célèbre maxime de Lavoisier, « *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme* » peut s'appliquer à tous les domaines de la chimie ! Le site Internet de la Société Française de Chimie ([www.sfc.fr](http://www.sfc.fr)) en est la parfaite illustration. La fin de l'année 2001 devrait même voir l'arrivée de la troisième version du site.

Que ce soit l'attrait soudain pour la chimie qui attire le public ou la qualité de son contenu, toujours est-il que la fréquentation du site est en constante progression. Il y a aujourd'hui 21 000 visiteurs par mois, ce qui correspond à environ 900 visites journalières en semaine et la moitié le week-end. Certains indices qui ne trompent pas traduisent cette bonne santé. Bruker, géant international dans la fourniture de matériel de chimie, de précurseur est ainsi devenu un important partenaire.

Le but de ce site est de permettre à tout chimiste étudiant, chercheur, enseignant, industriel... et à tous

ceux que la chimie intéresse, de trouver les renseignements dont ils ont besoin. Ou du moins les accès indispensables pour ces informations. Comme tout bon site qui se respecte, il existe des rubriques indispensables : une page d'accueil, une présentation de la SFC, un plan du site, une page de liens, des informations diverses et d'actualité... Mais l'intérêt majeur du site est de proposer à chaque visiteur une rubrique susceptible de le toucher de plus près qu'une autre. Ainsi, certaines rubriques sont spécialement destinées aux membres inscrits à la SFC et d'autres non. Certaines s'adressent plus particulièrement aux étudiants, d'autres aux chercheurs... ce qui évite ainsi d'être perdu au milieu d'une nébuleuse d'informations.

Regardons maintenant de quelle façon les organisatrices du site, Marie-Claude Vitorge et Évelyne Girard, alimentent le site, en commençant par privilégier les membres

de la SFC. Au passage, notons qu'ils peuvent consulter la liste des autres membres.

Ces membres se répartissent au sein de la SFC dans diverses disciplines scientifiques, traduisant soit des domaines différents de la chimie (chimie organique, catalyse...), soit des thématiques diverses (club Histoire de la chimie, groupe Formulation...). Ces disciplines possèdent leur propre page sur le site. En sus, certaines proposent divers services. La division Catalyse a ainsi recensé les laboratoires œuvrant dans ce domaine. Quant au groupe Formulation, il a recherché toutes les formations post-bac de son secteur. Une partie de leurs services est accessible à tous et une autre seulement aux membres. Pour faciliter la recherche, un système de mots-clés (ville, secteur d'activité...) la rend plus rapide.

Les fins gourmets seront comblés quand ils liront, en attendant d'y



# ACTIVITÉS DE LA SFC

participer, les comptes rendus des séminaires de gastronomie moléculaires. Rien que ça !

La SFC est organisée en clubs régionaux, qui possèdent une tribune pour se faire connaître. De même, la rubrique « Les jeunes et la chimie » se charge de recenser les manifestations chimiques destinées à ce public, et de l'en informer précisément. Elle leur propose aussi différents services : concours, expositions, aide aux CV...

Les professionnels de la chimie ne sont pas en reste puisque de nombreuses rubriques leur sont destinées. En ce qui concerne la Bourse de l'emploi, rubrique actualisée par Roselyne Messal, la formule devrait prochainement évoluer. Toutes les offres déjà proposées sur le site ne seront plus publiées dans *L'Actualité Chimique*. En effet, un suivi au jour le jour dans ce domaine est plus performant que des informations mensuelles. Les chercheurs peuvent consulter la liste des manifestations nationales et internationales prévues en chimie, toujours au moyen d'un système de mots-clés.

Les curieux peuvent se manifester sur les forums. Cependant, le dernier en date sur le recyclage n'a pas rencontré le succès espéré.

A côté de cela, le journal en ligne paraît tous les 15 jours. Ce bimensuel donne les plus récentes informations chimiques (offres d'emploi, annonces de colloques, news...) et montre le côté vivant et ludique de la chimie. La richesse de cette rubrique est en partie due aux visiteurs qui peuvent demander à recevoir cette lettre et l'enrichir en y amenant leur participation (alors foncez !).

Toutes ces rubriques sont là depuis plus ou moins longtemps et viennent d'être rejointes par d'autres. Rassurez-vous cependant, il reste encore de la place.



La page « Publications » héberge ainsi des liens vers toutes les revues ayant à voir de près ou de loin avec la SFC. Pour la plupart, ce sont des ouvrages anglophones. Le groupe Formulation y présente aussi ses cahiers.

Il existe aussi une page « AC » (comme *L'Actualité Chimique*, pardi !), présentant à tous ceux qui ne la connaissent pas, la « référence » dans le domaine de la revue mensuelle de chimie qui s'adresse aux francophones. Mais tout cela, vous, visiteurs fidèles du site et lecteurs assidus, vous le connaissiez déjà, et je vous entends dire : « oui, mais quoi de neuf docteur, en 2002 ? ».

Alors sachez que les projets et idées pullulent dans les cerveaux fertiles des rédactrices !

Pour commencer, les chimistes francophones vont se voir récompenser de leur patience et une toute nouvelle rubrique s'adressant spécialement à eux va voir le jour. Vous pourrez y trouver les listes des manifestations en français, des conseils pour venir étudier en France, une aide pour publier vos articles en français...

Quant aux membres de la SFC, les

veinards, la possibilité de consulter en ligne les titres et contenus des articles scientifiques publiés dans *L'Actualité Chimique* va bientôt leur être offerte. Leur recherche pourra s'effectuer de plusieurs façons : par auteur, par titre, par mots-clés ou par dates de parution.

A l'heure de l'Europe, le site s'est mis à l'anglais afin que les visiteurs soient toujours plus nombreux. Cette version dans la langue de Shakespeare a été rédigée par Mathias Ludenbach, étudiant à l'école d'interprétariat. Elle est déjà accessible aux internautes.

Enfin, les chimistes en herbe peuvent se renseigner sur les Olympiades de la Chimie. Le site propose des renvois vers les adresses officielles. Il existe un concours national et un autre international. On peut consulter les annales des épreuves, s'inscrire aux concours ou tout simplement regarder le palmarès.

L'appétit venant en mangeant, nul doute que les suggestions des visiteurs, pertinentes et susceptibles d'améliorer le site, recueilleront un avis favorable auprès des rédacteurs.

Colin Droniou

Numéro  
spécial

Le mois prochain

**L'hydrogène, carburant propre ?**

**Fabrication, stockage, conversion en énergie**

en collaboration avec l'Association Française de l'Hydrogène





## 101/550 - Ingénieur applications et ventes

Une société, leader en Allemagne et présente dans la plupart des pays industrialisés, spécialisée dans la **fabrication d'instruments de mesures** de hautes qualités pour l'analyse des distributions en tailles de particules par diffraction laser et extinction ultrasonore, recherche un ingénieur applications et ventes.

### Mission :

- Développer les ventes sur le marché français et établir le nom de la société comme une référence pour la diffraction laser et l'extinction ultrasonore performante et de haute qualité.

### Profil :

- **Chimiste, ingénieur** dans l'industrie chimique ou électronique, physicien, informaticien ou technico-commercial.
  - Bonne expérience professionnelle, dans la vente et le marketing.
  - Déplacements en France à prévoir pour démonstrations des appareils chez les clients et participation aux séminaires et expositions.
  - **Anglais courant** (l'allemand serait un plus).
- Le poste est basé dans les Yvelines (78).

## 101/553 - Chercheur en modélisation moléculaire

Une société de biotechnologie française de dimension internationale (France et États-Unis), spécialisée dans la **découverte de médicaments**, recherche dans le cadre de son expansion un chercheur en modélisation moléculaire.

### Mission :

- suppléer le directeur de la Modélisation moléculaire dans les domaines expérimentaux et techniques,
- contribuer à améliorer l'efficacité du processus de découverte de nouveaux composés bioactifs en établissant des modèles statistiques et de modélisation moléculaire à destination des équipes de chimie (chimie combinatoire et médicinale).

### Profil :

- **Docteur en modélisation moléculaire** de préférence, vous avez obligatoirement 3 à 5 ans d'expérience de la fonction acquise dans le milieu de la recherche pharmaceutique ou équivalent.
  - Bonne maîtrise de la **programmation informatique** (langage C et/ou Fortran, Unix, java, html ) et des outils informatiques de modélisation moléculaire (MSI).
  - Une **pratique courante de l'anglais est impérative**.
- Le poste est basé dans les Hauts-de-Seine (92).

Compte tenu des délais d'impression, notre rubrique **Bourse de l'emploi** paraît pour la dernière fois dans *L'Actualité Chimique*. Elle reste consultable en ligne sur notre site web :  
<http://www.sfc.fr/Emploi>

**NOUVEAUX**

## STRATOSPHERES™

### Polymer Laboratories

Polymer Laboratories SARL  
Centre Silic Marseille Sud, Impasse du Paradou  
Bâtiment A4, 13009 Marseille  
Tel: 04 91 17 64 00 Fax: 04 91 17 64 01

[www.polymerlabs.fr](http://www.polymerlabs.fr)

## Resines Scavenger

### A Forte Capacité Pour La Synthèse En Solution

Polymer Laboratories vient de mettre sur le marché une gamme de résines microporeuses « scavenger » à forte capacité pour la synthèse en solution dans la série des résines StratoSpheres™ développées pour la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

Un nouveau kit de démarrage comprenant 10 résines différentes est disponible pour faciliter le choix du support et disposer d'un grand champ d'application. Pour obtenir des renseignements sur notre gamme de produits, visitez notre site internet [www.polymerlabs.com/stratospheres](http://www.polymerlabs.com/stratospheres), envoyez un message à [Support@polymerlabs.fr](mailto:Support@polymerlabs.fr) ou téléphonez nous.

Polymer Laboratories réalise des résines qui possèdent de grandes performances et un excellent rapport qualité-prix pour la synthèse en solution, la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.





## COURRIER DES LECTEURS

Nous sommes très heureux de publier toutes vos réactions sur le contenu du journal, nous vous demandons de nous les faire parvenir par la voie la plus directe en écrivant à la rédaction.

**Le Rédacteur en chef**

**A propos de l'article sur la chimie à l'université en 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> cycles (sept. 2001, p. 26), Bernard Brunie, délégué à l'emploi Ile-de-France de la SFC, nous a fait part des commentaires suivants :**

J'ai lu avec attention l'article « Enseignement » et je me pose une question. En effet, il est écrit page 27 que le taux de réussite des DEUG scientifiques était de 82,1 %. Or, il est écrit dans le rapport Attali que 40 % des étudiants n'obtiennent pas le DEUG, même après 3, voire 4 années d'études. J'aimerais bien connaître les sources de *L'Actualité Chimique*, car cela voudrait dire que ceux qui échouent sont presque exclusivement dans les disciplines non scientifiques. En fait, qui se lance dans le DEUG ? Ce sont ceux qui ont la vocation d'effectuer des études longues, c'est très bien, mais il y a aussi ceux qui voulaient faire un DUT ou un BTS, qui n'ont pas été sélectionnés en fonction de la faiblesse de leur dossier. Ils se rabattent donc sur le DEUG. Je serais heureux, mais surpris, qu'ils aient un si fort taux de réussite.

Par ailleurs, il est écrit page 28 que la maîtrise constitue un aboutissement et il est signalé deux lignes après dans les options « vie active ». Or, à l'UIC, il est proclamé que la maîtrise n'ouvre pas à l'emploi et qu'il faut poursuivre ses études au moins jusqu'au DEA ou DESS. Il y a d'ailleurs à ce niveau un énorme problème, car la sélection à l'entrée des DEA ou DESS est très sévère et beaucoup de diplômés de maîtrise se trouvent devant un mur.

**Bernard Brunie**

Il est vrai que les chiffres avancés méritent certaines précisions et nous ont tout d'abord paru bien optimistes.

Ils sont tirés des *Notes d'informations* du ministère de l'Éducation nationale 01.11 (février) : La réussite en 1<sup>er</sup> cycle universitaire (DEUG et DUT), sessions 1998 et 1999 (que l'on peut télécharger sur le site <http://www.education.gouv.fr>, rubrique : Publications pour accéder aux *Notes d'informations*). Il y est précisé (et c'est de là que vient sans doute la confusion) que pour ces calculs, les entrants représentent uniquement les inscrits en première année de DEUG qui ont confirmé leur motivation pour cette filière : d'une part, les doubles inscriptions avec une classe préparatoire aux grandes écoles ont été éliminées, et d'autre part, les étudiants quittant l'université après un an en première année ont également été écartés. Ce qui ne nous renseigne donc pas sur le devenir de ces derniers, qui s'étaient manifestement trompés d'orientation. J'ai remarqué qu'une nouvelle note a été publiée en octobre (01.47) sur la réussite au DEUG par université, session 1999 (je ne l'ai pas encore lue, mais c'est probablement très instructif).

En tous les cas, merci pour vos remarques. N'hésitez pas à en faire d'autres ou à transmettre vos connaissances à la rubrique Enseignement des Informations générales.

**Séverine Bléneau**

**Suite à l'éditorial du numéro de septembre Vers une « chimie durable » ?, nous avons reçu la lettre suivante :**

Monsieur,

J'ai lu avec un intérêt particulier et une joie non dissimulée l'éditorial que vous avez rédigé pour la revue *L'Actualité Chimique*.

Mes collègues et moi-même ont eu le sentiment que vous présentiez notre politique de recherche ainsi que notre stratégie. En effet, nous travaillons depuis plus de 25 ans dans le domaine de la valorisation non alimentaire des productions agricoles, de leurs sous-produits et des sous-produits des agro-industries. Nous sommes donc présents tant au niveau de la

production agricole que des procédés en intégrant, bien entendu, le respect de la qualité de l'environnement tant au niveau des réactifs et des solvants utilisés que des produits issus de ces transformations (étude de la biodégradabilité, et écotoxicité des agromatériaux et des synthons). Notre laboratoire est UMR INRA. 90 personnes participent à son activité dans le domaine des sciences et des technologies des agroressources. Un CRT CRITT-CATAR est immergé dans les compétences constituées par les groupes de recherche de ce laboratoire. Il illustre l'aspect valorisation. Enfin, on retrouve cette démarche en tant qu'enseignants-chercheurs auprès de nos étudiants ingénieurs de 3<sup>e</sup> année (spécialité : agroressources) et en formation doctorale « Sciences des agroressources » depuis 20 ans. L'année dernière nous avons été habilités à dispenser les enseignements d'une licence professionnelle dans le même secteur « AGRIVANA » [...].

**Professeur A. Gaset**

Laboratoire de chimie agro-industrielle  
Institut national polytechnique de  
Toulouse

Cher Collègue,

Il est toujours agréable pour un rédacteur en chef de provoquer les réactions de ses lecteurs et cela devient un vrai plaisir lorsque ces réactions sont favorables.

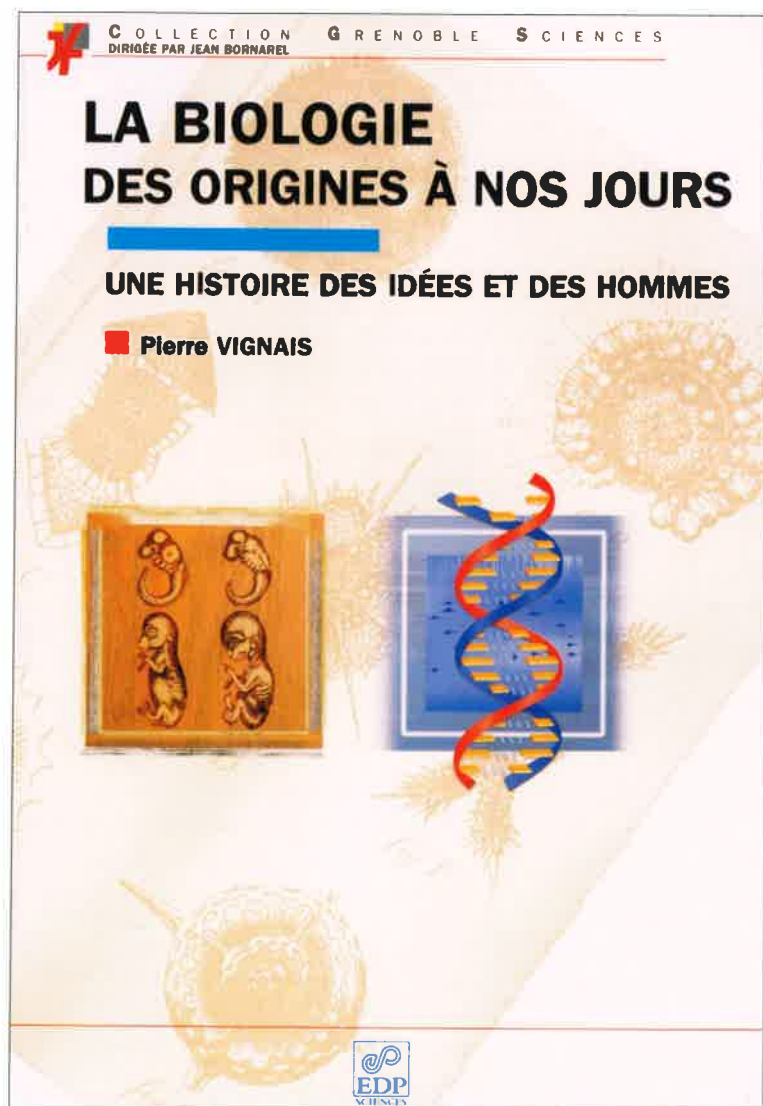
Je suis convaincu, vous l'avez compris, de l'urgence qu'il y a à promouvoir des recherches qui s'inscrivent dans une perspective de « chimie durable » et, parmi les voies évoquées dans mon éditorial, la chimie des agroressources telle qu'illustrée par les articles que vous avez publiés récemment dans *L'Actualité Chimique* est particulièrement prometteuse [...].

**Bernard Sillion**

## La biologie, des origines à nos jours

Pierre Vignais

Collection Grenoble Sciences



*Les théories de l'évolution, les origines de la biologie cellulaire, celles de la biologie moléculaire et les racines du métabolisme cellulaire constituent une véritable fresque qui permet de mieux comprendre la biologie contemporaine.*

*L'ouvrage est une référence pour le biologiste.*

### Public

*Tout scientifique de niveau second cycle universitaire. Les physiciens, chimistes, mathématiciens pourront acquérir les bases de la biologie. Les biologistes pourront compléter leurs connaissances et les resituer dans le contexte d'une discipline en exceptionnelle progression.*

**Pierre Vignais**, docteur ès sciences, docteur en médecine, est professeur émérite à l'Université Joseph Fourier.

*Il est titulaire de la médaille d'argent du CNRS et Grand Prix de l'Académie des sciences.*

- ISBN 2-86883-519-8
- broché, illustré
- 480 pages
- index des auteurs
- glossaire
- 229,58 F - 35 €



# Argonaut Technologies and Camile Products are now one company



## The most comprehensive solutions for accelerated Process R&D

### ROUTE SCOUTING

**Quest™** The semi-automated way to experiment in parallel. With volumes from 5 mL to 100 mL and a wide range of reaction conditions, Quest can speed the task of experimenting with new synthesis routes.

### PARAMETER OPTIMIZATION

**Surveyor™** Run ten independent reactions with individually-controlled reaction parameters. Automated reaction sampling and on-line HPLC make it easy to collect data on the effect of reaction variables on yield and purity.

### PROCESS CHARACTERIZATION

**CLARK™** This turnkey system automates experiment control and data acquisition with reactors in volumes from 500 mL to 22 L. Free yourself from the bench and increase the repeatability and reliability of your results.

### PROCESS VALIDATION

**SampleTek™** Add this device to your reactor and you can automate sampling and integrate directly to an analytical instrument such as an HPLC or GC-MS.

### SCALE UP

**CamileTG™** Powerful, customizable software integrates laboratory equipment, controls experiments, collects data and lets you visualize in real-time what is happening inside your reaction vessel.

### CATALYST SCREENING

**Endeavor™** Run eight simultaneous gaseous reactions with independent control of temperature and pressure for each reaction vessel. Measure gas consumption in each vessel to quickly assess catalyst efficacy.



WWW.ARGOTECH.COM

887 INDUSTRIAL ROAD, SUITE G, SAN CARLOS, CA 94070 TELEPHONE 888.598.1350 FAX 650.598.1359

9405 DELEGATES ROW, INDIANAPOLIS, IN 46240 TELEPHONE 888.226.4534 FAX 317.573.3888

ST. JAKOB-STRASSE 148, POSTFACH 43, 4132 MUTTENZ 2, SWITZERLAND TELEPHONE +41.61.465.9898 FAX +41.61.465.9899

MK KOJIMACHI BLDG 4-2-1, KOJIMACHI CHIYODA-KU, TOKYO 102-0083 JAPAN TELEPHONE +81.3.3234.4321 FAX +81.3.3234.1359

*Quest and Surveyor are trademarks of Argonaut Technologies. Clark, SampleTek and CamileTG are trademarks of Argonaut Technologies Systems, Inc. Endeavor is a trademark of Symyx Technologies. © 2001 Argonaut Technologies*