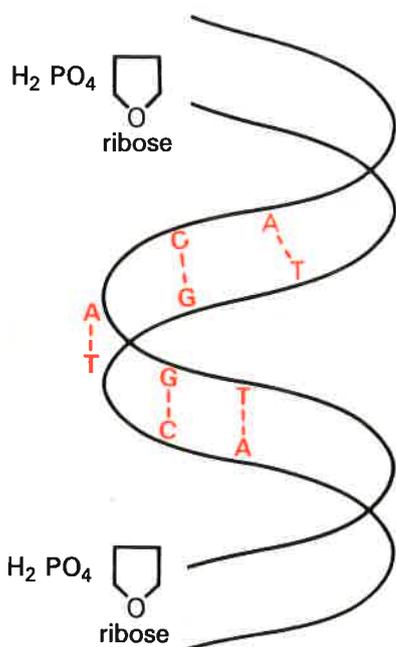
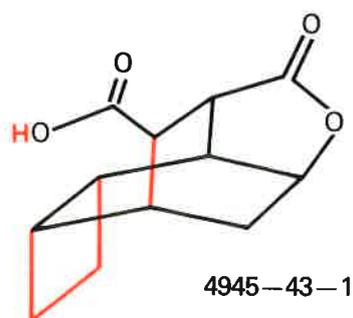


l'actualité chimique



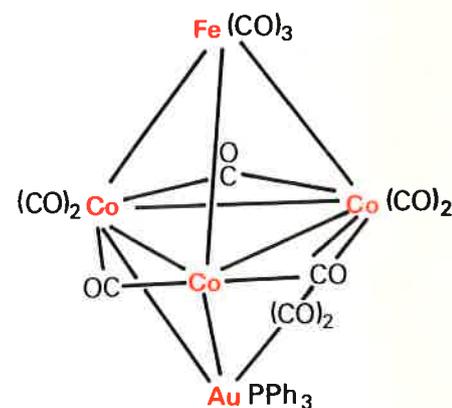
L'universalité du
code génétique
remise en question

p. 18



Études bibliographiques
des sous-structures
par le **DARC**

p. 45



Les complexes
polymétalliques des
métaux de transition

p. 23

BRUKER
le spécialiste mondial
de la spectroscopie RMN, RPE
et IR FT présente son

Spectromètre de masse

CMS 47

Le spectromètre CMS 47 est basé sur le principe ICR (Résonance Cyclotronique Ionique) nécessitant le champ magnétique d'un aimant supraconducteur (4,7 T). Tous les ions créés sont enfermés dans une cellule de mesure maintenue sous vide poussé (10^{-8} à 10^{-9} mbar) par une pompe turbomoléculaire et formée par les plaques des champs électrostatiques. En utilisant les techniques de corrélation ICR ou de Transformée de Fourier, le CMS 47 permet d'enregistrer très rapidement des spectres de haute résolution sans perte de sensibilité. Les principaux avantages sont:

HAUTE RESOLUTION et **SENSIBILITE sans équivalent**

75.000 à la masse 1.000 u. m. a. (définition FWHH)

MESURE et **CALIBRATION DE MASSE TRES PRECISES**

Des **mesures** entre 18 et 400 a. m. u. peuvent être effectuées en routine, en absence de composé de référence, avec une **grande précision** (2-3 ppm) car, le champ magnétique de l'aimant supraconducteur étant de très **grande stabilité** dans le temps, les mesures de masse sont réduites à de simples mesures de fréquence.

Masses élevées

gamme 12 à 3.500 u. m. a., extension possible

Rapidité et souplesse d'utilisation

Passage rapide par simple commande sur le clavier de:

- l'ionisation en impact électronique EI à l'ionisation chimique CI,
- des ions **positifs** aux ions **négatifs**.

L'introduction d'un gaz à très faible pression conduit à la formation d'ions primaires qui sont piégés dans la cellule de mesure. Le passage de l'ionisation type EI ou CI se fait en imposant par le calculateur un délai entre l'impulsion de formation des ions et la mesure.

Les ions **positifs** ou **négatifs** sont produits directement dans la cellule de mesure en changeant la **polarité** de la tension de piégeage par **calculateur**.

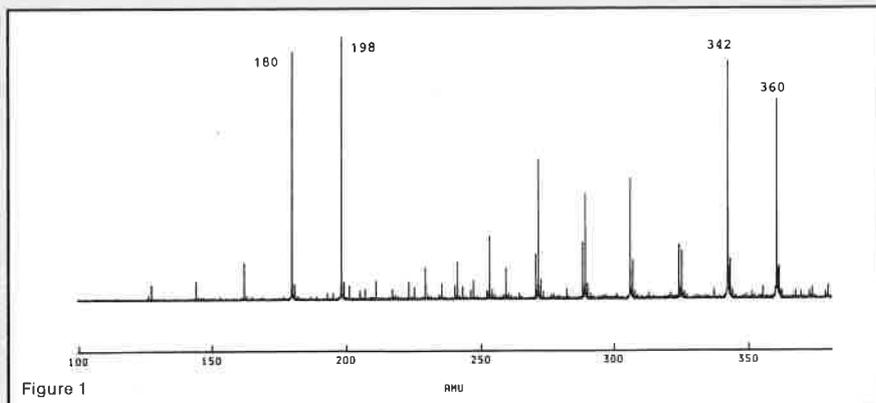


Figure 1

DCI

Un des principaux avantages de la technique ICR est le "piégeage" des ions dans la cellule de mesure durant plusieurs heures, ce qui permet une ionisation chimique directe (DCI) dans des cas où une ionisation chimique haute pression ne donne pas de résultats. Exemple: Sucrose (gaz réactif NH_3) figure 1.

BRUKER SPECTROSPIN SA

34, rue de l'Industrie, F-67160 Wissembourg, Tél. (88) 94 98 77, Tx. 870 639

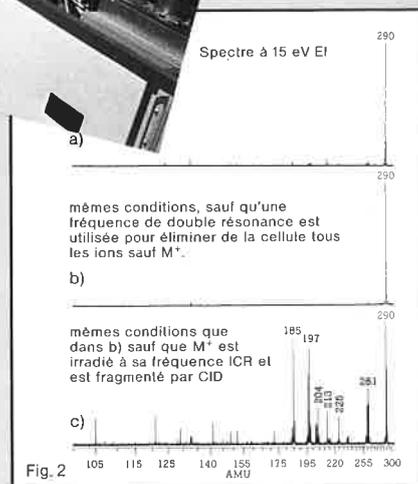
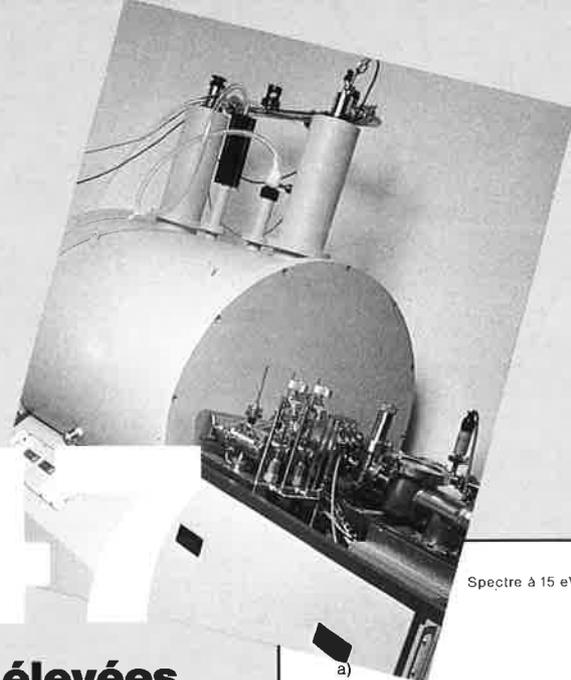


Fig. 2

Expérience MS-MS

Avec le CMS 47 ce type d'expérience se fait **sans accessoires spéciaux**, juste avec le **logiciel!** Il suffit d'irradier fortement la cellule de mesures avec toutes les fréquences, exceptée la fréquence de résonance cyclotronique de l'ion fragment que l'on désire analyser. Pour continuer la fragmentation de cet ion, on irradie la fréquence ICR avec une puissance faible, tout juste suffisante pour fragmenter par collision en utilisant l'argon à très faible pression comme gaz neutre. Le spectre du benzoyl ferrocène illustre cette expérience (figure 2).

Logiciel et informatique

Le CMS 47 est équipé du calculateur BRUKER ASPECT 3000.

Un premier programme d'ANALYSE AUTOMATIQUE transforme automatiquement la position des pics de haute résolution en formule atomique de composés chimiques raisonnablement possibles, grâce à la grande précision dans la détermination des masses. Un deuxième programme utilise des banques de données de spectroscopie de masse et peut combiner pour un même composé les résultats d'autres programmes de recherche comme ceux de la RMN-FT et de l'IR-FT.

Accessoires

- Système d'introduction d'échantillons solides
- Couplage CG/MS
- Désorption Laser
- Ionisation par bombardement de particules accélérées (SIMS)

Nouvelles de la Société Française de Chimie	5
Nouvelles de la Société de Chimie Industrielle	13
Informations techniques et économiques générales	17
Articles généraux	
• Clusters de métaux de transition. Quelques perspectives offertes par la théorie PSEP, J. F. Halet, G. Jaouen, M. Mc Glinchey et J.-Y. Saillard	23
• La recherche bibliographique par sous-structure : le système DARC, M. Pfau	45
• Les méthodes cinétiques en chimie analytique, J. P. Schwing, Ch. M. Wolff et A. M. Albrecht-Gary	53
• Une vieille notion toujours d'actualité : l'électronégativité, et sa relation avec le concept de dureté - mollesse des acides et bases, H. Chermette et R. Lissillour	59
• Le CADAS : ouverture de l'Académie des Sciences aux problèmes de société	70
Enseignement	
• Des lycéens de première et de terminale travaillent avec des chercheurs sur des complexes organométalliques de l'uranium : les jeunes face à la recherche fondamentale, R. Boyadjan, C. Ravez, J. F. Le Maréchal, G. Folcher et P. Rigny	72

Appareils et produits 85

Les livres 89

(suite p. 4)

Comité de rédaction

Président : Marcel Bohy
assisté de **Thérèse Chaudron**

Paul Arnaud
Université Grenoble I

Roland Audebert
E.S.P.C.I. (Paris)

Jean-Pierre Billon
Rhône-Poulenc (Paris La Défense)

Marc Chérest
Délégué aux publications (S.F.C.)

Alain Derôme
Union des Industries Chimiques

Pierre Fillet
Secrétaire général de la S.F.C.

Roland Gauguin

Michel Golfier
Université Paris-Sud

Jean-Paul Guetté
C.N.A.M. (Paris)

Robert Guillet
Délégué général de la S.C.I.

Pierre Leprince
I.F.P. (Rueil-Malmaison)

Georges Maire

Robert Mas
Administrateur S.C.I.

Jacques Metzger
I.P.S.O.I. et Université Marseille

André Picot
I.C.S.N. (Gif-sur-Yvette)

Clément Troyanowsky
E.S.P.C.I. (Paris)

Roger Viovy
E.N.S. (Saint-Cloud)

Fabrication

Marie-Noëlle de Stœcklin
Jacqueline Zundel

Relations extérieures et Promotion

Gérard Perreau

Publicité

Agnès Chodkiewicz



Publication analysée par
Chemical Abstracts Service

Abonnements 1985

(10 numéros)
Membres de la S.F.C. et de la S.C.I.
Les membres des deux sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 350 F (T.T.C.) à cette revue.

Non-membres
France } 670 F (T.T.C.)
Europe, Afrique du Nord }
Autres pays
(envoi par avion + 200 F) 700 F
Chèques au nom de la S.F.C. C.C.P.
7078-60 U Paris

Prix du numéro 70 F

En vente uniquement aux Sièges de la S.F.C. et de la S.C.I.

Directeur de la publication
Jacques Metzger

Manifestations à venir

92

Fédération Française de Chimie

- Union des Industries Chimiques 96
- GAMS 96
- Société de Chimie Thérapeutique 97

Petites annonces 98

Table des annonceurs

99 (couv. 3)

**Chimie minérale,
chimie analytique,
chimie organique:
les oeuvres
d'ACADEMIC PRESS**



**ANNUAL REPORTS IN
ORGANIC SYNTHESIS 1983**

Volume 14

Edited by
MARTIN J. O'DONNELL LOUIS WEISS

Chapters 1-3 are organized by reaction type and constitute a major part of the book. Chapter 4 deals with methods of synthesizing heterocyclic systems, and chapter 5 covers the use of new protecting groups. Chapter 6 is divided into three main parts and covers other synthetically useful transformations.

1984, 493 pp., \$29.00/ISBN: 0-12-040814-7

ASYMMETRIC SYNTHESIS

Volume 4

The Chiral Carbon Pool and Chiral Sulfur, Nitrogen, Phosphorus and Silicon Centers

JAMES D. MORRISON

The first book to review the chemistry of centrodisymmetric chiral compounds containing carbon, sulfur, nitrogen, phosphorus, and silicon asymmetric centers, as it relates to chiral synthesis.

1984, 400 pp., \$85.00/ISBN: 0-12-507704-1

**AZIDES AND NITRENES:
Reactivity and Utility**

Edited by
ERIC F.V. SCRIVEN

Explores such subjects as: Alkyl Azides and Nitrenes, Aryl and Heteroaryl Azides and Nitrenes, Acyl Azides and Nitrenes and Azides and Nitrenes attached to Elements Other than Carbon.

1984, 552 pp., \$99.50/ISBN: 0-12-633480-3

WATER ANALYSIS

Volume 3

Edited by
ROGER A. MINEAR LAWRENCE H. KEITH

Organic Species

1984, 480 pp., \$69.00/ISBN: 0-12-498303-0

INCLUSION COMPOUNDS

Volume 3

Physical Properties & Applications

Edited by
J.L. ATWOOD J.E.D. DAVIES D.D. MACNICOL

1984, 672 pp., \$98.00/ISBN: 0-12-067103-4

SURFACTANTS

Edited by
T.F. TADROS

1984, 342 pp., \$30.00/ISBN: 0-12-682180-1

A Volume in the Food Science and Technology Series:

**STATISTICAL METHODS IN
FOOD AND CONSUMER
RESEARCH**

MAXIMO C. GACULA, JR. JAGBIR SINGH

1984, 528 pp., \$79.50/ISBN: 0-12-272050-4

**Renseignements sur ces livres et les autres,
veuillez vous adresser à :**

TECHNISCIENCES, Librairie Internationale
103, rue La Fayette
75010 Paris
Tél. 285.50.44

Pour le Benelux, s'adresser à:
S.T.B.C.
12, rue de Neufchâtel
1060 Bruxelles, Belgique
Tél. (02) 537.94.74

Nouvelles de la Société Française de Chimie

Les structures scientifiques de la Société Française de Chimie

La vie scientifique de la SFC se manifeste à travers les activités et rencontres organisées par les Sections régionales, Divisions et Groupes. Bon nombre de ces activités résultent de coopérations, entre Divisions, entre Groupes ou Divisions et Sections régionales, ou avec une association sœur française ou étrangère. Des actions multiples ont ainsi traduit nos coopérations avec la FECS (Fédération Européenne des Sociétés Chimiques), les sociétés européennes de chimie physique (GB, Italie, RFA), les sociétés françaises de métallurgie, de physique, de biophysique des Universités étrangères, etc. La multiplication des contacts et des opérations menées en collaboration est parmi les objectifs prioritaires de la SFC.

Selon les cas, les Sections régionales ont des activités régulières (cycles de conférences ou séances de communications) ou bien organisent, de manière ponctuelle, des colloques sur un thème porteur. On pourra constater que la région parisienne, malgré le nombre considérable de ses chimistes, ne comporte pas encore de Sections. Cette omission sera réparée très prochainement.

Les Divisions couvrent chacune un des grands domaines de notre discipline. Depuis la création de la SFC, la structure initiale s'est

étoffée de deux nouvelles Divisions : celle de Catalyse, suite de l'adhésion du GECAT, et celle de Chimie physique, héritière de la Société de Chimie physique.

Pour les Groupes spécialisés, certains existaient déjà et ont désiré adhérer à la SFC : GECAT (Groupe d'Études de CATalyseurs), GFEC (Groupe Français d'Étude des Carbones), Groupe de Photochimie Français, Groupe de Thermodynamique et des Diagrammes de Phases.

D'autres viennent d'être constitués à l'intérieur de la Société, qui encourage de telles créations : elles sont de très bons points de rassemblement des spécialistes de domaines relativement pointus, et donnent à la SFC une structure bien « quadrillée », qui favorise les contacts à travers les frontières des Divisions. Ont été créés ainsi le Groupe des Spectroscopies de Vibration, et celui d'Informatique Chimique, qui succède au groupe « Informatique » de la Société de Chimie physique. D'autres Groupes importants prendront naissance dans un proche avenir.

On trouvera, ci-après, les textes qui présentent les Groupes existants.



Avec SGE...

Vous joindrez les deux bouts !

SGE vous permet, grâce à ses mini-raccords "MVSU" de joindre deux capillaires sans aucune perte d'efficacité.

- Connexions inertes entre deux colonnes en silice souple (ou deux parties de la même colonne) ou entre une colonne capillaire en verre et des tuyaux de silice souple allant à l'injecteur-détecteur.

C'est une des nombreuses solutions qu'apporte SGE à vos problèmes de Chromatographie (GC - HPLC).

Livraisons rapides sur stock. Documentations détaillées sur demande.

**SCIENTIFIC
GLASS
ENGINEERING**

10, rue Henri-Janin
94190 VILLENEUVE-SAINT-GEORGES

Tél.: (1) 382.29.43
Télex: 201901 F.

Fabrication Australienne



GECAT

Le Gecat, ou Groupe d'Étude des Catalyseurs, a été constitué en 1969 pour réunir chaque année, pendant 3 jours, un nombre limité de chercheurs industriels et universitaires (de l'ordre de 80 actuellement) autour de thèmes variés de catalyse hétérogène (et plus récemment homogène).

L'organisation de ces réunions est confiée à un bureau, constitué de 7 personnes (4 universitaires ou CNRS et 3 industriels), qui se renouvelle par cooptation tous les trois ans. Le bureau détermine les thèmes, dates et lieu de la réunion : les thèmes sont choisis en fonction de l'intérêt porté par la communauté scientifique, universitaire et industrielle ; le lieu, est toujours situé à l'écart de toute agglomération et de telle manière que les participants vivent sur place pendant trois jours. Ces réunions ont un caractère tout à fait informel : les communications présentées, tables rondes, discussions, etc., ne sont pas publiées dans le cadre du Gecat. Elles permettent aux industriels et universitaires (ou CNRS) de se connaître, de s'apprécier, d'établir des collaborations et finalement de se comprendre. Le bureau

encourage la présence de jeunes de diverses disciplines à ces réunions. Cette structure souple et renouvelée pérennise le bon fonctionnement du Gecat et son intérêt auprès des jeunes tout spécialement.

Le Gecat 85 aura lieu à Clisson (Loire Atlantique) les 21-22-23 mai.

Au cours de cette réunion les principaux thèmes abordés concernent :

- Les catalyseurs polymétalliques.
- La catalyse par les sulfures (hors hydrotraitements).
- la désactivation des catalyseurs (hors soufre et carbone déjà traités).
- L'utilisation des méthodes transitoires en catalyse.

Depuis sa création, environ 400 personnes (universitaires et industriels) ont pris part aux activités du Gecat, qui a créé la Division Catalyse de la SFC lors de son adhésion à la Société.

Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC)

Le GFEC a été créé par le Professeur M. Letort et le Professeur A. Pacault en 1964. Il faisait suite à la RCP n° 3 du CNRS, elle-même créée en 1960. La création du GFEC a été patronnée par la Société de Chimie physique.

L'objectif de la RCP, puis du GFEC est de coordonner les recherches faites en France sur les matériaux carbonés. A cet effet, plusieurs actions ont été entreprises et sont régulièrement menées :

1. Une ou plusieurs réunions annuelles permettent aux Directeurs des équipes de recherche concernées de faire le point et de coordonner leurs travaux. En particulier, tous les ans, au mois de septembre, un colloque réunit une centaine de chercheurs pendant une semaine.

2. Des échantillons communs de carbone ont été élaborés et distribués dans les laboratoires intéressés aux fins d'étude. Cette élaboration d'échantillons s'est avérée nécessaire du fait de la très grande diversité des méthodes de préparation des carbonés. Il était indispensable d'être certains de travailler sur les mêmes produits.

3. Mise sur pied de programmes de recherche faisant intervenir plusieurs laboratoires sur des longues périodes : recherche sur les matériaux carbonés, sur les kérogènes, sur les composés d'insertion, sur les matériaux composites, etc.

Parallèlement à cette action de coordination au plan national, le GFEC entretient depuis sa création des relations régulières avec les groupes homologues aux États-Unis, en Angleterre, en Allemagne et au Japon. Il a pu, ainsi, collaborer à l'organisation des conférences internationales qui ont lieu presque tous les ans depuis 1957 ; trois d'entre elles se sont tenues en France (Paris 1960 et 1968, Bordeaux 1984).

A la suite de la Conférence Carbone 84, qui a rassemblé à Bordeaux près de 350 participants, il a été convenu, par un accord international, que la France organisera dorénavant une conférence tous les six ans.

Les membres du GFEC contribuent régulièrement à la publication du journal international *Carbon* dont le Professeur A. Pacault a été, jusqu'au 31 décembre 1982, éditeur associé, fonction dans laquelle lui a succédé le Professeur A. Marchand.

Le GFEC est un groupe largement pluridisciplinaire puisque toutes les branches de la physique et de la chimie, et certains secteurs de la biologie et de la médecine, sont intéressées d'une manière ou d'une autre aux matériaux carbonés. Il est ouvert à tous les chercheurs français concernés.

Il est animé par le « Groupe des trente » qui réunit actuellement trente-cinq (!) personnes appartenant à vingt-quatre laboratoires ou centres de recherches, dont dix relevant de groupes industriels. Tous les trois ans ce groupe élit le bureau.

Le GFEC a pour objectifs, d'une part, d'assurer les relations avec les autres groupes nationaux (USA, GB, RFA, Japon, Inde) et surtout, d'autre part, de promouvoir des thèmes de recherche qui permettront à la France de rester à la pointe du progrès dans le domaine du carbone.

Il doit être enfin souligné que le GFEC constitue une structure dans laquelle les chercheurs universitaires, aussi bien qu'industriels, se sentent parfaitement à l'aise ; les communications y sont totalement libres et cette excellente atmosphère est extrêmement bénéfique aux échanges scientifiques et aux collaborations. Il y a là un remarquable exemple de relation université-industrie.

Groupe de Photochimie Français

Les premières réflexions qui ont conduit à la création du Groupe de Photochimie Français remontent à 1967, lorsque plusieurs scientifiques pensèrent qu'il serait utile de rassembler les théoriciens, les physico-chimistes et les organiciens travaillant en photochimie, pour les amener à échanger leurs connaissances et éventuellement à grouper leurs efforts. L'ambition était louable car ces disciplines chimiques étaient alors relativement éloignées et nombreux étaient les chercheurs qui, après avoir irradié une solution dans des conditions mal définies, se contentaient d'examiner la structure des produits nouveaux formés. Le premier répertoire des laboratoires de photochimie français, qui comprenait alors 31 équipes dont 20 nettement axées sur la photochimie, a pu être édité en avril 1968. A peu près simultanément, les efforts en vue de créer une Association Européenne de Photochimie

étaient soutenus par le Conseil de l'Europe, à l'initiative du Dr. Martin Fischer. Plusieurs réunions conduisirent à l'édition, en 1970, d'un répertoire des laboratoires européens de photochimie, puis à la création de l'EPA (European Photochemistry Association).

Le Groupe de Photochimie Français a gardé, jusqu'ici, une structure informelle, étant donné la nature multidisciplinaire de son activité. Les membres du GPF, interrogés lors d'une enquête récente, souhaitent maintenir ce caractère informel tout en étant favorables au rattachement à la Société Française de Chimie. Outre une cotisation annuelle modique, une subvention versée par la SFC permettrait de prendre en charge les déplacements des conférenciers invités, ainsi que les frais de secrétariat. Différentes réunions ont été organisées conjointement avec le

Club EDF Photochimie, ou avec la Société Chimique de France (Atelier Coordination), ou avec la Société de Chimie physique. Les réunions rassemblent entre 60 et 120 personnes pour une ou une journée et demie, toujours à Paris afin d'éviter de trop longs déplacements (à l'École Supérieure de Physique et Chimie). Certaines réunions ont porté sur des thèmes : Photochimie des aromatiques en mai 69 (avec E. Migyrdician et H. Bouas-Laurent comme conférenciers). Réactions photochimiques concertées en février 70 (avec Nguyen Trong Anh, R. Daudel et M. Feler comme conférenciers). Modification des constantes d'association et de dissociation des états excités en janvier 71 (avec E. van der Donckt et O. Chalvet). Photo-isomérisations en novembre 76 (Z. Grabowski, E. Havinga et J. Faure). Photochimie des complexes de coordination en mai 77 (F. Scandola). Systèmes photochimiques susceptibles de convertir l'énergie solaire en novembre 77 (J. Bolton et D. G. Whitten). Réunion de Photochimie franco-japonaise en

octobre 79 à Bordeaux, organisée avec le concours du Ministère des Affaires Étrangères et le Club EDF Photochimie, dont le président Jacques Jousot-Dubien a été l'un des principaux animateurs du Groupe dès sa création. Photobiologie en décembre 84 (C. Hélène et P. Mathis). D'autres réunions n'ont pas porté sur un thème particulier.

Le Groupe de Photochimie Français a été certainement et demeure un bon catalyseur de la recherche dans cette discipline en France. Il lui faut susciter de nouvelles coopérations dans les domaines du solaire, de la photobiologie ou de la photochimie de coordination qui ne sont pas encore suffisamment intégrés aux préoccupations du Groupe et qui doivent être développés. Que tous ceux qui ont œuvré pour animer les réunions du Groupe de Photochimie Français et contribuer à sa réussite soient très vivement remerciés.

Groupe de Thermodynamique et des Diagrammes de Phases

Créé en 1975 à l'initiative de Mme L. Carbonnel, ce Groupe organise, chaque année, une « Journée d'étude des équilibres entre phases », en général occasion d'une quinzaine de communications orales ainsi que d'un certain nombre de communications affichées.

Depuis deux ans, cette Journée est précédée d'une séance de travail et réflexion en comité plus restreint.

Le Groupe réunit un peu plus de soixante personnes, fonctionne de manière totalement informelle et s'est progressivement élargi depuis sa constitution. Il regroupe aujourd'hui des expérimentateurs venant de disciplines variées de la chimie :

- minéralistes intéressés par les équilibres des sels en solution,
- spécialistes des sels fondus,
- spécialistes de chalcogénures,
- métallurgistes,
- organiciens intéressés par les composés solides,
- pharmaciens,
- thermodynamiciens.

Ceci a conduit à une meilleure compréhension entre des chercheurs d'horizons différents et a permis d'établir, au cours

des dix dernières années, des liens scientifiques profitables à tous, d'utiliser au mieux le potentiel matériel des différents laboratoires intéressés ainsi que les connaissances des uns et des autres.

Le Groupe prévoit désormais, notamment depuis sa réunion de mars 1984, de réaliser les actions suivantes :

- diffusion de l'information sur les recherches en cours, l'avancement des techniques d'étude et l'exploitation des résultats,
 - établir un recensement des laboratoires concernés,
 - faciliter l'établissement des contacts entre les utilisateurs (particulièrement les industriels) de diagrammes et les spécialistes,
 - promouvoir l'enseignement des études de diagrammes d'équilibre et de leurs prolongements : exploitation thermodynamique, optimisation de procédés industriels d'extraction et purification,
 - étudier une codification de la terminologie,
 - faciliter les échanges de personnes travaillant dans ce domaine, et la mise en commun des compétences et des moyens matériels.
- Le Groupe participe par plusieurs de ses membres au « Data Program for Alloy Phase Diagrams », action internationale coordonnée par l'American Society for Metals et le National Bureau of Standards.

Groupe Informatique Chimique

Ce Groupe, qui fait suite au Groupe Informatique de la Société de Chimie physique, a été créé pour permettre à tous les

utilisateurs de l'informatique dans les domaines de la chimie de se rencontrer, de faire connaître leurs travaux, méthodes et





Chromatographie capillaire...

Maintenant vous pouvez modifier facilement votre Chromatographe, même s'il est équipé seulement pour colonnes remplies.

SGE peut vous fournir les éléments nécessaires à la modification de votre Chromatographe actuel en appareil capillaire perfectionné et performant, et ceci pour un prix étonnant :

- notre Uninjecteur + notre Kit capillaire (3 colonnes) (moins de 11 000 F HT),
- notre Injecteur on-colonne + Kit capillaire (moins de 8 500 F HT).

(Adaptation sur votre ancien Chromatographe - étude et prix sur demande.)

Documentations détaillées sur demande.

SCIENTIFIC GLASS ENGINEERING

10, rue Henri-Janin
94190 VILLENEUVE-SAINT-GEORGES

Tél. : (1) 382.29.43
Télex : 201901 F.





Fabrication Australienne

développements, et de prendre connaissance des applications mises au point par d'autres laboratoires.

Toutes les spécialités de la chimie qui ont recours à l'informatique ont leur place au sein de ce groupe, et notamment, de manière non limitative :

- génie chimique,
- cinétique chimique,
- chimie quantique,
- chimie organique (synthèse assistée par ordinateur),
- chimie physique,
- cristallographie,
- électrochimie,
- enseignement de la chimie (enseignement assisté par ordinateur).

Les personnes intéressées sont invitées à prendre contact avec : M. Guy-Marie Come, Chimie physique des réactions/CNRS, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex. Tél. : (8) 335.51.53 ; ou avec M. Edgar Soulié, CEN Saclay, DPC/SCM, Bât. 125, 91191 Gif-sur-Yvette. Tél. : (6) 908.47.37 ;

et à signaler les thèmes qu'ils aimeraient voir traiter lors des réunions du Groupe. Ce dernier prévoit, au minimum, une réunion annuelle ; la première traitera notamment des graphiques d'intérêt chimique obtenus par des moyens informatiques, et des problèmes de communication entre ordinateurs. Les développements concernant les systèmes experts, les langages formels et les protocoles de communication font partie des domaines permanents d'intérêt et d'activité du Groupe.

Le Groupe souhaite vivement recevoir un maximum d'informations sur les activités de tous (informations qui seront diffusées par *L'Actualité Chimique* et peut-être aussi par un *Bulletin* intérieur), ainsi que toutes suggestions et remarques sur les actions en cours ou à envisager.

L'informatique et la chimie

La chimie, au sens large du terme, est une science de la matière aux points de vue multiformes, s'intéressant à la fois aux produits (pesticides, colorants,...), aux procédés de fabrication (organomagnésiens, réacteurs à lit fluidisé,...), suscitant toutes sortes de méthodes d'étude (spectroscopies, systèmes dissipatifs,...), basées sur des concepts et des modèles unitaires ou spécifiques (équation de Schrödinger, fractals,...). Selon le point de vue adopté, on parlera de biochimie, de génie chimique, etc. (tableau 1).

L'informatique a créé une méthodologie également complexe (langages, compilateurs, intelligence artificielle,...), appuyée sur une technologie en constante évolution (micro-ordinateurs, CRAY, réseaux,...). Les recherches en cours au MTI (ordinateurs de « cinquième génération » au Japon, « ESPRIT », programme de la CCE), témoignent de la vitalité de cette science.

L'informatique chimique est la science qui utilise la méthodologie et la technologie informatiques pour résoudre, voire susciter, des problèmes de recherche ou de développement en chimie, et aider à son enseignement. C'est une science frontière qui se situe par

rapport à l'informatique comme le génie chimique par rapport à la mécanique. Sans craindre l'emphase on peut estimer que l'informatique chimique crée une rupture épistémologique dans l'approche des problèmes de la chimie. C'est ainsi que l'équation de Schrödinger, avec l'apparition des hypercalculateurs, est passée du statut d'utopie stimulante à celui d'objet d'un travail de bénédictins, par exemple pour la constitution des banques de fonctions d'ondes.

On peut distinguer deux types d'activité en informatique chimique : la création de logiciels et bases de données, et leur utilisation pour des recherches fondamentales ou appliquées dans les divers secteurs de la chimie (tableau 1).

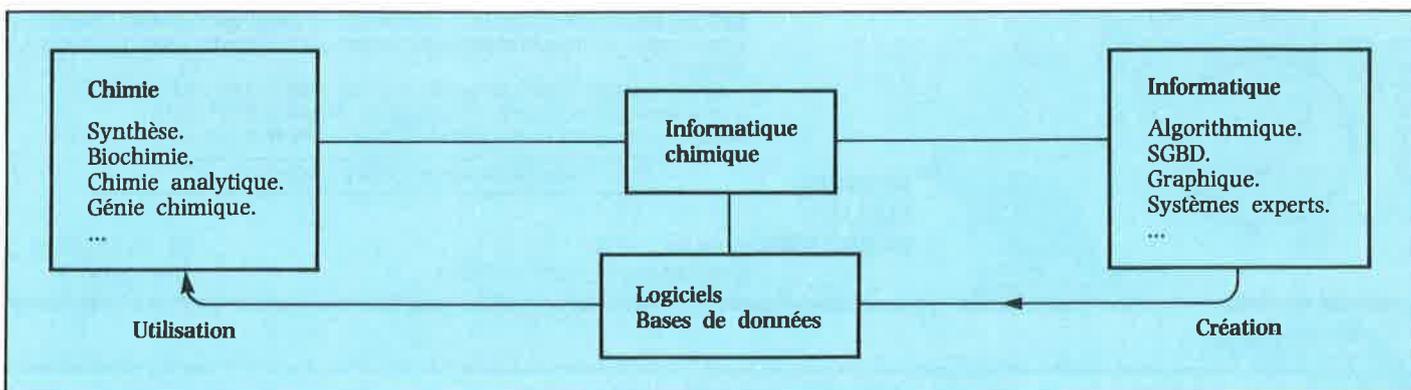
Le tableau 2 dresse un inventaire non exhaustif des thèmes abordés par l'informatique chimique. Chaque thème comporte évidemment de nombreuses rubriques. Ainsi, même si l'on refuse la distinction entre bases de données factuelles et bibliographiques, il n'en sera pas moins nécessaire de pouvoir accéder aux informations par sous-structures, mots-clés tronqués à droite ou à gauche, etc., de disposer de représentations des molécules, des réactions..., et de systèmes de gestion relationnels ou experts adaptés. Les bases de données posent également des problèmes physico-chimiques (évaluation des données), pratiques (chargement, commercialisation) et politiques (serveurs nationaux).

Le champ couvert par l'information chimique est vaste. Il est donc urgent qu'une concertation s'instaure, pour éviter la dispersion des efforts et le gaspillage des énergies, pour favoriser les transferts d'information et de savoir-faire et, pourquoi pas, des logiciels et des bases de données. Le Groupe Informatique chimique de la Société Française de Chimie a l'ambition de constituer une telle structure de rencontre et de dialogue. Il compte organiser des journées de travail ou de formation, favoriser les contacts Université-industrie, nouer des relations avec nos collègues francophones, provoquer des mises au point, etc. Une action entreprise en commun par la SFC et l'Association National du Logiciel a déjà abouti à la réalisation d'un mini-catalogue de logiciels de recherche pour la chimie, diffusé à tous les participants du Congrès SFC 84, premier Congrès national de la Société Française de Chimie. Poursuivie et amplifiée, cette action, parmi d'autres possibles, ne pourra être que bénéfique pour notre communauté scientifique.

Tableau 2.

- Synthèse assistée par ordinateur.
- Élucidation de structures.
- Corrélations structure-activité.
- Base de données.
- CAO de réactions, de réacteurs, d'opérations unitaires, d'unités de fabrication.
- Contrôle, régulation.
- Enseignement assisté par ordinateur.

Tableau 1.



Groupe de Spectroscopie de Vibration

La spectroscopie de vibration se trouve au carrefour de la physique et des disciplines chimique et biologique. Son rôle de transfert se développe dans toutes les branches de la spectroscopie.

Spectroscopie infrarouge, Raman et neutronique

grâce aux progrès réalisés dans les sources, dans la détection et dans les micro-ordinateurs, d'une part, et dans la physique elle-même de la spectroscopie, cette technique a connu en France, ces dernières années, un développement spectaculaire. Les spectromètres infrarouges par transformée de Fourier, les spectromètres Raman figurent dans presque tous les Centres de recherche et d'analyse. Des contributions importantes sont constatées dans l'étude des corrélations entre la structure moléculaire et son spectre d'absorption infrarouge, de diffusion Raman ou la diffusion inélastique des neutrons ; des corrélations entre la dynamique moléculaire et le profil spectral ; les couplages vibroniques et l'effet Raman de résonance...

Spectroscopie Raman de résonance

L'effet Raman de résonance, qui se manifeste souvent par une exaltation d'intensité des bandes Raman de l'ordre d'un million de fois, a fait reculer les limites d'analyse : une concentration de l'ordre d'un dix millionième suffit souvent à donner un spectre vibrationnel. L'excitation sélective d'un chromophore, choisi à l'intérieur d'un grand édifice moléculaire, permet d'obtenir l'exaltation sélective des bandes Raman, caractéristiques de ce groupement qui est par exemple siège des interactions importantes, et ignorer provisoirement le reste de la molécule.

Spectroscopie micro-Raman

Si l'on fait traverser le laser à travers un microscope optique avant d'éclairer l'échantillon, il est possible d'obtenir le spectre d'une surface de l'ordre d'un micromètre carré. On est limité seulement par la longueur d'onde du laser qui est de 0,4 à 0,7 micromètre. Cette sélectivité spatiale de la spectroscopie micro-Raman offre de multiples possibilités d'analyse de tout échantillon hétérogène : chaque « point » donne son spectre individuel. C'est

une technique non destructive, qui dévoile bien des secrets industriels.

Spectroscopie résolue dans le temps

Les progrès dans les sources, dans la détection et dans le pilotage par ordinateur ont rendu possible l'obtention des spectres vibrationnels, à des temps de plus en plus courts, 100 nanosecondes en absorption infrarouge, une picoseconde en diffusion Raman. Les espèces chimiques, photochimiques ou biologiques de courte durée de vie ou des intermédiaires réactionnels sont des cibles de choix de cette technique.

Autres spectroscopies

Parmi les nombreuses spectroscopies linéaires, non linéaires non citées, la diffusion Raman anti-Stokes Cohérente (CARS) et la Spectroscopie Raman Exaltée de Surface (SERS) ont connu un développement considérable.

Applications

Ces différentes techniques sont appliquées à l'étude de très nombreux systèmes chimiques à tous les états physiques habituels (gaz, liquides, solides) ou inhabituels (gaz liquéfiés, matrices à basses températures, etc.) ou même à des milieux vivants.

La spectroscopie vibrationnelle, sous ses différents aspects pratiqués actuellement, constitue un moyen puissant d'investigation des structures et des interactions à l'échelle moléculaire et même sub-moléculaire.

Les orientations les plus marquantes de la spectroscopie vibrationnelle appliquée se situent incontestablement dans les mécanismes réactionnels, dans les nouveaux matériaux et dans la biologie.

Ces différentes branches de la spectroscopie de vibration sont très actives en France. Les laboratoires développent naturellement les thèmes de recherches qui leur sont propres mais assurent aussi des collaborations avec des chercheurs d'organismes d'Etat ou privés, travaillant dans des domaines complémentaires. Certains groupes animent des sessions de formation d'initiation ou de perfectionnement pour faciliter l'usage de la technique et étendre son champ d'applications.





Publicité J. DELAGE

Fabrication Australienne

Seringues à piston guidé

SGE, spécialiste en accessoires pour Chromatographie a découvert la SERINGUE A PISTON GUIDE, souvent dénommée seringue à poignée.

Sa robustesse à toute épreuve et sa version "aiguille amovible" la rendent la plus fiable à long terme et la plus économique.

C'est une des nombreuses solutions apportées par **SGE** à vos problèmes de Chromatographie (GC - HPLC).

Livraisons rapides sur stock. Documentations détaillées sur demande.

SCIENTIFIC GLASS ENGINEERING 10, rue Henri-Janin
94190 VILLENEUVE-SAINT-GEORGES

Tél. : (1) 382.29.43
Télex : 201901 F.



Division Chimie de coordination

Atelier « Électrochimie »

La 2^e réunion de l'Atelier « Électrochimie des composés organo-métalliques et de coordination » aura lieu, les 3 et 4 octobre 1985, à Pléneuf-Val-André (Côtes du Nord).

L'objectif de cet Atelier est de réunir, dans une ambiance appropriée, des chimistes de coordination et des électrochimistes réciproquement intéressés par leurs disciplines. Le présent Atelier constitue un prolongement de la précédente réunion. Trois conférences plénières seront données par :

— Dr. C. Amatore (CNRS Paris) : *Coordination et décoordination sous catalyse par transfert d'électron.*

— Dr. E. Laviron (CNRS Dijon) : *Modifications de surface d'électrodes*

par des composés de coordination.

— Prof. A. Tallec (Université de Rennes) : *Techniques récentes d'électrolyse.*

Quelques communications orales ainsi que les discussions et tables rondes permettront d'approfondir ces thèmes. Les autres aspects d'une association « électrochimie-chimie de coordination » pourront faire l'objet de communications par affiches.

Les frais d'inscription sont fixés à 100 F pour les étudiants et les membres de la SFC, et à 200 F pour les autres personnes. Pour tous renseignements complémentaires et demande de bulletin d'inscription s'adresser, avant le 15 juin 1985, à M. A. Darchen, Laboratoire d'électrochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex. Tél. : (99) 36.48.15, poste 11.23.

Rencontres prévues par les Divisions et Groupes

Additifs à la liste du numéro de mars 1985

28-31 mai 1985 (Florence, Italie) : Journées d'électrochimie. Organisation avec le concours de la Division Chimie analytique. Renseignements : Mme D. Bauer, ESPCI, 10, rue Vauquelin,

75005 Paris. Tél. : (1) 707.08.71 ; ou R. Guidelli, via Gino Capponi 9, 50121 Firenze, Italie.

Stage de Pharmacochimie

Dans le cadre de la Formation Permanente de l'Université P. et M. Curie, un stage de pharmacochimie est organisé sous la responsabilité du Professeur Andrée Marquet.

Cet enseignement, qui s'adresse à des chimistes, docteurs, ingénieurs ou assimilés, se déroulera au cours du dernier trimestre 1985 à partir du lundi 23 septembre, en six séances de deux jours consécutifs, espacées de deux semaines. Son but est d'initier les chimistes organiciens à un certain nombre de concepts modernes qui sous-tendent le « design » de nouvelles molécules à activité pharmacologique.

Programme

- Principes de recherche du médicament.
- Bases biochimiques du mode d'action des drogues au niveau enzymatique (notion de base, réaction enzymatique, coenzymes, inhibiteurs...).
- Bases biochimiques du mode d'action des drogues au niveau récepteur (structures et propriétés des membranes cellulaires, récepteurs).
- Notions de pharmacocinétique et de ciblage.
- Les médicaments du système nerveux central.
- Les antitumoraux.

Stage de Pharmacologie Moléculaire du Système Cardiovasculaire

Dans le cadre de la Formation Permanente de l'Université P. et M. Curie, un stage de Pharmacologie Moléculaire du Système Cardiovasculaire est organisé sous la responsabilité du Professeur Andrée Marquet.

Cet enseignement qui s'adresse à des chimistes, docteurs, ingénieurs ou assimilés ainsi qu'à certains techniciens qualifiés, exige des connaissances de base en biochimie (exemple : Niveau obtenu après le stage de pharmacochimie de Paris VI ou équivalent).

L'enseignement se tiendra sur deux périodes de deux jours les 20-21 janvier et les 3-4 février 1986.

Programme

- Généralités : anatomie et ultrastructure myocardique, métabolisme cardiaque et ischémie, électrogénèse, électrogénèse cardiaque, courants et échanges ioniques transmembranaires.
- Pharmacochimie : tonicardiaques, hypotenseurs.

Renseignements administratifs et inscriptions : V. Paturel, Formation Permanente Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05. Tél. : 336-25-25, p. 58.49 et 58.50.

Renseignements techniques et pédagogiques : M. Gaudry, Laboratoire de Chimie Organique Biologique, Université P. et M. Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05. Tél. : 336-25-25, p. 55.64.

10-11 juin 1985 (Chantilly): Réunion zéolithes.
Manifestation soutenue par les Divisions Catalyse et Chimie physique.
Renseignements: D. Barthomeuf, Réactivité de surface et structure, UA 1106 CNRS, Université P. et M. Curie, T. 54, 2^e étage, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

19-21 juin 1985 (Rouen): Colloque européen sur l'analyse spectrométrique en ligne.
Organisations: Société de Chimie Industrielle et Division Chimie analytique.
Renseignements: SCI, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.
Tél.: (1) 555.69.46.

Journée « Utilisation du rayonnement synchrotron »

Nancy, 20 février 1985

Dans le cadre des rencontres Université-Recherche-Industrie, les Sections lorraines de la Société Française de Physique et de la Société Française de Chimie ont pris l'initiative d'organiser à Nancy, le 20 février 1985, une Journée consacrée aux « Applications du rayonnement synchrotron ». Cette manifestation, qui a rassemblé plus de 150 participants venus non seulement de Lorraine (Nancy-Metz), mais aussi des autres régions du Grand-Est: Alsace, Bourgogne..., a témoigné du vif intérêt que porte l'ensemble de la Communauté scientifique de l'Est de la France à cet outil exceptionnel que constitue le rayonnement synchrotron pour l'investigation de la matière.

Le programme scientifique, qui était sous la responsabilité du Dr. José Goulon (Laboratoire de chimie théorique, CNRS, Université de Nancy I), couvrait tout le spectre des applications du rayonnement synchrotron.

Une première conférence donnée par M. D. Raoux (sous-Directeur du Laboratoire Lure-Orsay) avait pour objectif de sensibiliser l'assistance à l'émergence d'une nouvelle génération de sources intenses de rayons X: les onduleurs et les « wigglers ». Les Universités de l'Est (en particulier Nancy et Strasbourg) ont une longue tradition dans les applications de la spectroscopie Mössbauer: aussi l'exposé du Professeur Gerdau (Institut für Experimental Physik, Hambourg), rapportant la première expérience de spectroscopie Mössbauer utilisant le rayonnement synchrotron comme source d'excitation, a-t-il suscité un grand intérêt, même s'il est clair que ce n'est qu'avec la nouvelle génération de machine (Projet ESRF), que ce nouvel outil débouchera sur des applications concrètes, par exemple pour la caractérisation des composés de terres rares. Très immédiates et spectaculaires sont en revanche les applications du rayonnement synchrotron en cristallographie biologique avec, en arrière plan, un impact sur le développement des biotechnologies: c'est ce

qu'a parfaitement démontré l'exposé de Dino Moras (Maître de recherche au CNRS, à l'Institut de Biologie Moléculaire et Cellulaire de Strasbourg).

La Journée s'est poursuivie par une série d'exposés sur les récents développements des spectroscopies X (EXAFS, XANES) et de la diffusion anormale des rayons X pour l'étude structurale des milieux dépourvus d'ordre à longues distances: alliages métalliques amorphes, verres, catalyseurs de l'industrie chimique, fractions lourdes pétrolières, charbon. Ces exposés ont été donnés par MM. D. Raoux (Lure-Orsay), le Professeur G. Krill (Université de Nancy I) et M. J. Goulon (Maître de recherche au CNRS, Nancy I), responsable scientifique de la Journée. Une dernière conférence, présentée par M. A. Georges (Laboratoire de physique des solides, ENSMIN, INPL) donnait pour conclure une remarquable illustration des applications de la topographie X sous rayonnement synchrotron pour l'étude dynamique des défauts apparaissant dans un solide cristallin lors de divers traitements mécaniques ou thermiques.

A l'occasion de cette Journée, un certain nombre de responsables scientifiques des Universités du grand Est ont exprimé leur désir d'engager une réflexion et une action commune, afin de soutenir et développer les initiatives individuelles prises ces dernières années par des équipes des Universités de Nancy et Strasbourg, dans le cadre du Laboratoire Lure, avec le soutien de la direction de ce laboratoire.

La coordination et l'organisation matérielle de cette manifestation ont été assurées conjointement par le Professeur Tavard (Université de Metz, Président de la Section Lorraine de la SFP), le Dr. Thomy (CNRS, LARIGS, Secrétaire de la Section Lorraine de la SFP), et le Professeur A. Pentenero (Président de la Section Lorraine de la SFC, Université de Nancy I), avec le soutien des Universités lorraines (Nancy I, Metz, INPL).

Aux prochains sommaires

de *L'Actualité Chimique...*

- Compte rendu de la Pittsburg Conference (Nouvelle-Orléans, 25 février-1^{er} mars 1985)
- Chimie de coordination et métallothérapie antitumorale (2^e partie)
- La représentation des molécules en chimie
- La chimie sous très hautes pressions
- Les micro-émulsions en récupération assistée du pétrole
- L'extraction par les gaz hypercritiques

FIRST CIRCULAR

THE 1st INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PREPARATIVE AND UP SCALE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Will take place in Paris (France), January 15-17, 1986.

ORGANIZATION: Société Française de Chimie (SFC)
250, rue Saint-Jacques
75005 PARIS (France)

SCIENTIFIC COMMITTEE

D. BAUER, University of Paris, France
M. CAUDE, CNRS, Paris, France
C. CHAMBU, Elf-Aquitaine, France
L. CHARLES, Grace Ind. Chem. Inc., Switzerland
D. COUTAGNE, Rhône-Poulenc, France
Ph. DEVAUX, Roussel Uclaf, France
J.F.K. HUBER, University of Vienna, Austria
J.H. KNOX, University of Edimburg, U.K.

R.W.A. OLIVER, University of Salford, U.K.
M. PERRUT, ENSIC, Nancy, France
J. PORATH, University of Uppsala, Sweden
J.L. ROCCA, University of Lyon, France
R. ROSSET, ESPCI, Paris, France
G. SCHILL, University of Uppsala, Sweden
K. UNGER, University of Mainz, FRG
M. VERZELE, University of Gand, Belgium

SCIENTIFIC ORGANIZATION: Analytical Chemistry Division of S.F.C.
10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05 (France) ☎ (1) 707.08.71
D. BAUER (Chairman) - M. CAUDE - G. COTE

SPONSOR: AMICON, a Grace Company.

Program outline: the three days meeting will consist of three sessions with a main topic: "How to handle preparative and up scale liquid chromatography".

Preliminary program: – Session 1: COLUMN TECHNOLOGY
 – Session 2: STATIONARY AND MOBILE PHASES
 – Session 3: SCALE UP AND PROCESS LEVEL

- Each session will consist of plenary lectures, oral and poster communications.
- Panels will be organized on specific topics such as fractionation of proteins, enzymes or antibiotics purification, fragrances and perfumes isolation, dyes separation, use of supercritical fluids, etc...

SUBMISSION OF ABSTRACTS:

One page definitive abstract (300 words in French or English) should be sent no later than 15th June 1985 to the scientific secretary (address above). Decisions as to the acceptance and manner of presentations will be notified to authors by the end of September 1985.

REGISTRATIONS:

Registration forms are available from: **Société Française de Chimie,
250, rue Saint-Jacques, 75005 PARIS (France).**

Nouvelles de la Société de Chimie Industrielle

Composition du Conseil d'administration

Président d'honneur

M. Paul Toinet.

Administrateurs honoraires

M. E. Angulo, Président de la S.A. Calvo Sotelo.
M. J. Ballet, Président d'honneur d'Esso S.A.F.
M. P. Jouven, Président d'honneur de Pechiney Ugine Kuhlmann.
M. le Professeur L. Leprince-Ringuet, de l'Académie Française.
M. le Professeur B. Timm, Président du Conseil de Surveillance de BASF.
M. le Professeur Winnacker, ancien Président de Hoechst AG.

Président

M. le Professeur L. Denivelle.

Membres du Bureau

Vice-Président :

M. J. Montet, ancien Président de Rhône-Progil S.A.

Trésorier :

M. R. Degain, Président de Thann et Mulhouse S.A.

Secrétaire :

M. R. Mas.

Administrateurs

M. J.-Cl. Achille, Président de l'Union des Industries Chimiques.
M. J.-Cl. Balaceanu, Directeur général de l'Institut Français du Pétrole.
M. A. Barell, Président du Centre de Perfectionnement Technique.
M. J.-P. Causse, Directeur général adjoint de la Compagnie de Saint-Gobain.
M. le Professeur U. Colombo, Président du Comité National pour l'Energie Nucléaire.
M. le Professeur J.-B. Donnet, ancien Président de l'Université de Haute-Alsace.
M. J. Echard, Directeur général du Développement de l'Entreprise Minière et Chimique.
M. P. Fillet, Secrétaire général de la Société Française de Chimie.
M. R. Guillet, Délégué général de la Société de Chimie Industrielle.
M. F. Guinot, Directeur général adjoint, Rhône-Poulenc Santé.
M. Cl. Jacquelin, Président de SODES.
M. E. R. Kane, Président de Du Pont de Nemours Inc., Wilmington.
M. K. Lanz, Membre du Conseil de surveillance de Hoechst AG.
M. J. Maire, Directeur général adjoint du Gaz de France.
M. J. Massoubre, Coordonnateur recherche et développement, Michelin.
M. le Professeur G. Pannetier.
M. G. Roques, Président-Directeur général de Kodak-Pathé.
M. H. Schramek, Membre du Comité de Direction de Ciba-Geigy S.A.
M. J. Solvay, Président d'honneur de la Fédération des Industries Chimiques de Belgique.
M. N. B. Sommer, Executive Vice-Président, American Cyanamid Cy.
M. H. J. Strenger, Président du Directoire de Bayer AG.
M. G. Vincotte, Directeur national pour la France de S.A. Solvay et Cie.
M. P. Viollet, ancien Président du Syndicat Professionnel des Producteurs de Matières Plastiques et Résines Synthétiques.

Assemblée générale de la Société de Chimie Industrielle

Mercredi 6 mars 1985

Compte rendu de l'Assemblée générale

Le Professeur L. Denivelle, Président, après avoir constaté que l'Assemblée générale a été régulièrement convoquée et que 142 membres sont présents ou représentés, déclare qu'elle est

apte à délibérer. Il ouvre la séance à 18 h 10.
L'Assemblée passe à l'examen de l'ordre du jour.

1. L'Assemblée approuve le procès-verbal de l'Assemblée tenue le 27 septembre 1983 dont un exemplaire a été remis à tous les

participants et qui a été publié *in extenso* dans *L'Actualité Chimique* de décembre 1983.

2. Le Président donne lecture du rapport moral à l'Assemblée pour l'exercice 1983..

3. A la demande du Président, M. Mas, Secrétaire du Conseil, donne connaissance du rapport sur l'actualité de la Société en 1984 et du programme des manifestations prévues pour 1985.

4. Le Trésorier, M. R. Degain, donne lecture du rapport financier et des comptes pour l'exercice 1983. Ces comptes ont été vérifiés par M. Jean Quille, expert-comptable désigné par l'Assemblée ; le rapport de celui-ci ne fait état d'aucune observation pouvant être opposée à l'approbation des comptes par l'Assemblée.

Les résultats d'exploitation se soldent par un excédent de recettes de 176 256,17 F. Le compte de pertes et profits fait apparaître de son côté un solde de 38 650,05 F.

L'Assemblée prend connaissance de ces résultats et décide de reporter le solde total de 214 906,22 F à nouveau sur l'exercice 1984.

Au bilan, elle constate que le fonds de dotation a été porté de 865 382,63 F à 873 240,66 F par l'affectation statutaire de 10 % des revenus des capitaux au cours de l'exercice.

Le fonds de prévoyance a été doté de son côté d'une somme égale au report bénéficiaire de l'exercice 1982, déduction faite de la dotation statutaire précédente. Il figure donc au bilan pour 183 223,16 F.

5. Le Trésorier donne un aperçu sur les comptes de l'exercice 1984 qui n'ont pu, faute de certains éléments importants, être arrêtés à la date de ce jour.

6. Le Président fait approuver, conformément aux statuts, la fixation de la cotisation, pour 1985, à 230 F pour les membres personnes physiques. Il indique à ce sujet que ce chiffre est le même que celui de la cotisation à la Société Française de Chimie avec laquelle nous nous sommes concertés. Le prix de l'abonnement à *L'Actualité Chimique* pour les Membres adhérents des deux sociétés a été fixé à 350 francs.

7. Le Président, conformément au désir exprimé par le Conseil, propose à l'Assemblée de bien vouloir rectifier la nomination comme nouveaux Administrateurs de MM. le Professeur J. B. Donnet, P. Fillet, F. Guinot, et J. Massoubre et de réélire pour une nouvelle durée de 3 ans les Administrateurs, dont les noms suivent et dont le mandat expire avec la présente Assemblée générale. Il s'agit de MM. Balaceanu, Barell, Guillet, Mas et Roques.

L'Assemblée, à l'unanimité, approuve cette proposition.

8. Questions diverses :

Le Président indique qu'il a reçu, du Conseil, mission de convoquer l'Assemblée générale pour approuver les comptes de l'exercice 1984 pour le 1^{er} juillet 1985.

Il propose en outre de reconduire la mission de M. Jean Quille pour approuver les comptes des deux exercices 1984 et 1985.

Rapport moral du Président L. Denivelle

L'importance des problèmes financiers, dans les conditions actuelles de fonctionnement de notre Société, m'amène à vous dire tout d'abord que les prévisions, quant à la situation des comptes pour l'année 1983, se sont confirmées ; les résultats sont satisfaisants grâce, comme pour les deux exercices précédents, à l'augmentation des recettes des Congrès organisés par notre Société et à une participation permanente de personnalités bénévoles tant dans son service administratif que dans les comités de lecture de ses journaux et dans les groupes de travail des Fédérations européennes dont elle assure l'un des secrétariats. J'ai déjà indiqué le caractère aléatoire des ressources provenant des Congrès car les manifestations de grande ampleur comme le Symposium international de Strasbourg sur les macromolécules, la Conférence européenne des plastiques, la Conférence internationale du Caoutchouc, le Congrès international Informatique et

génie chimique, qui sont les plus intéressantes au point de vue financier, n'ont lieu qu'à des cadences triennales ou quadriennales et n'ont évidemment pas toujours leur siège en France.

J'ai déjà indiqué, plusieurs fois, que la réduction sévère de personnel et d'autres dépenses, qui a été réalisée, limite nos possibilités d'action tant au plan national qu'international. Or, il apparaît maintenant indispensable de pouvoir consacrer beaucoup plus de temps et d'argent à l'animation des groupes spécialisés et des sections régionales, à rendre possible la participation de nombreux membres de notre Société aux groupes de travail des Fédérations européennes et, d'une manière plus générale, à la vie de ces Fédérations, lieux de rencontre privilégiés de chimistes et d'ingénieurs, comme le font nos collègues anglais et allemands des deux autres secrétariats généraux.

Ce retour à ce qui fut la vie normale pour notre Société passe par la mise en place d'un système susceptible de lui assurer, d'une manière régulière, un minimum de recettes et nous avons vu que ceci pourrait se réaliser s'il venait s'ajouter, à ce dont elle dispose actuellement, un nombre important de cotisations d'adhérents personnes physiques. Toutefois, en un temps où se généralise la tendance à considérer toutes les dépenses relatives à la profession comme étant du ressort de l'employeur, il apparaît que le seul moyen de recueillir de telles adhésions serait d'obtenir que les employeurs acceptent d'en prendre les frais à leur charge. Ceci s'appliquerait aux membres de leur personnel scientifique, technique et technico-commercial de certain niveau hiérarchique comme cela se pratique aux Charbonnages, à EDF et au Gaz de France, au Commissariat à l'Energie Atomique, dans l'industrie de l'informatique et dans la sidérurgie, sociétés et organismes qui ont voulu, par ce moyen, maintenir en activité des sociétés savantes analogues à celles de la chimie.

Une solution de ce type intéresserait aussi la SFC chez qui, contrairement à ce qui est le cas dans notre Société, les cotisations des membres personnes physiques, constituent une part très importante de recettes et qui souffre d'une diminution régulière du nombre de ses adhérents, diminution amorcée il y a plusieurs années, au temps de la SCF.

L'étude de cette solution aurait pu être immédiatement entreprise en commun si un problème préalable ne s'était posé : le projet qui a conduit à la création de la SFC par fusion de la SCF et de la Société de Chimie physique, prévoyait le regroupement de l'ensemble des sociétés savantes de la chimie avec, en premier lieu, la participation de la SCI, ce qui nous a amenés à faire différentes observations.

1. Tout d'abord, il n'existe pas d'organisme monolithe du type correspondant à ce projet dans les pays industriels de l'Ouest où l'industrie chimique occupe une place importante, les Sociétés de chimie industrielle, sous différentes formes, y sont bien vivantes.

2. L'existence d'un interlocuteur unique représentant la chimie française peut présenter de l'intérêt en certaines occasions, notamment dans les relations avec les Pouvoirs publics mais les principales sociétés savantes et l'Union des Industries Chimiques sont déjà groupées, depuis 1980, dans la Fédération Française de Chimie qui a précisément pour vocation statutaire de représenter la chimie française tout en respectant la forme et le fonctionnement des entités qui la composent.

3. Une bonne liaison entre la SFC, héritière de la SCF, et la SCI est conforme aux intérêts de la chimie et des chimistes de notre pays mais cette liaison existe depuis fort longtemps. Elle s'est manifestée, entre autres, par la présence de dirigeants de la SFC à notre Conseil et par la publication de deux périodiques, *L'Actualité Chimique* et *Analysis*. Nous sommes d'ailleurs ouverts à l'idée de ne pas en rester là et de renforcer cette collaboration mais, par contre, nous sommes attachés à la sauvegarde de l'entité SCI sous sa forme actuelle car nous considérons que les changements consécutifs à la fusion seraient préjudiciables — notamment au plan international — à la poursuite de son action qui a toujours été exclusivement vouée au service de l'industrie par des méthodes qui lui sont propres.

J'ai le plaisir de vous dire que ces différentes observations ont été prises en considération :

Tout d'abord, un consensus s'est manifesté entre les dirigeants de toutes les entités groupées dans la Fédération Française de Chimie pour maintenir les objectifs statutaires de celle-ci, notamment quant à son rôle de représentation de la Chimie française.

Par ailleurs, il a été décidé de créer un Comité de coordination, en vue, comme nous l'avons proposé, de renforcer dans l'immédiat, la collaboration entre la SFC et la SCI, ce que rappelait M. Fréjacques, Président de la SFC, dans la lettre qu'il adressait, le 27 août 1984, au Président de la SCI. Le Comité de coordination a été créé et il travaille.

La situation nouvelle résultant de cet accord nous permet d'essayer de résoudre ensemble le problème financier commun ; le Président de la SFC et moi-même avons pris les premiers contacts avec l'industrie.

Manifestations de 1983

19 janvier : Demi-journée consacrée à la « Synthèse d'hétérocycles azotés », organisée à l'ESCIL de Villeurbanne avec la SCF, la SCI et l'AMSTRA (Association des membres des sociétés scientifiques et techniques Rhône-Alpes).

27 janvier : Journée technique Nouvelles voies de la minéralurgie : matières premières et procédés, à l'École Nationale Supérieure des Mines de St-Étienne, organisée par la Section Centre-Est de la SCI.

19-21 avril : 3^e Congrès international « Informatique et génie chimique », Montparnasse Park Hotel, Paris avec le patronage du Groupe de travail « Emploi de calculateurs électroniques en génie chimique » de la FEGC.

20-22 septembre : manifestations en l'honneur du Centenaire de l'ESCIL à Lyon. Journées organisées en collaboration avec la SCF et la SCI, Section Centre-Est.

6-9 décembre : XIII^e Conférence internationale des Arts Chimiques, Parc des Expositions de la Porte de Versailles, Paris, avec le patronage de la FEGC à l'occasion du Salon Interchimie ; collaboration de la Chambre Syndicale des Producteurs d'Aciers Fins et Spéciaux, l'Association Française des Techniciens du Pétrole, l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques et l'Association des Anciens Élèves de l'ENSIC de Nancy, la Section de Microbiologie industrielle de la Société Française de Microbiologie, le Laboratoire de génie et informatique chimiques de l'École Centrale des Arts et Manufactures.

Activités 1984

29 mai : Journée Echantillonnage, Paris.

- Recueil des communications (en anglais) orales et par affiches :

3^e Congrès international Informatique et génie chimique,

19-21 avril 1983, Paris.

Prix des recueils (deux vol.) : 600 F, t.t.c.

- Recueils des communications :

13^e Conférence internationale des Arts Chimiques

Colloque 1 : Les aciers spéciaux dans le transport et le stockage des produits chimiques et pétroliers,

Colloque 2 : Nouvelles techniques de fractionnement des mélanges. Le développement des procédés en 1983.

Colloque 3 : Problèmes actuels dans les techniques de fermentation,

Prix des recueils (1, 2 et 3) : 200 F t.t.c. chacun.

**S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,
28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris
Tél. : (1) 555.69.46.**

+ frais de port (par avion pour les pays non européens).

6 juin : Journée sur la « Qualité dans les entreprises de la chimie », Lyon.

19-20 septembre : Forum international de la chimie Europe/USA, Paris.

7 novembre : Journée « La formation par la recherche des ingénieurs », Paris.

13-14 novembre : 1^{er} Colloque national sur l'information en chimie, Paris.

Fédération Européenne du Génie Chimique

Rassemblement international des Arts Chimiques

A l'occasion de l'Achema 85, le 21^e Congrès-Exposition de l'appareillage chimique se tiendra, du 9 au 15 juin 1985, à Francfort-sur-Main. Cette manifestation est la 315^e de la Fédération Européenne du Génie Chimique, la 132^e de la Fédération Européenne de la Corrosion et la 12^e de la Fédération Européenne du Génie Biologique.

Ces manifestations informent sur l'état des développements les plus récents des arts chimiques, de la biotechnologie et des technologies non polluantes ainsi que de leurs bases scientifiques. Y sont invités tous les professionnels du domaine des arts chimiques, en particulier, des industries chimique et pharmaceu-

tique, pétrochimique, alimentaire, céramique et de toutes les autres industries transformatrices. Biotechnologie, protection de l'environnement, génie maritime, économie de matières premières et d'énergie et sécurité sont les thèmes transversaux actuels.

Conférences plénières :

Lundi 10 juin :

Possibilités des systèmes futurs d'approvisionnement en énergie, par Hj. Sinn, Hambourg, RFA.

Technologies perfectionnées des matériaux intéressant les industries

transformatrices, par A. I. Asphahani, Kokomo, IN/USA.
Systèmes spécialisés : vue d'ensemble et applications industrielles sélectionnées, par D. H. Smith, Menlo Park, CA/USA.

Mardi 11 juin :

Nouveaux développements des séparations de mélanges de gaz par perméation sélective, par S. A. Stern, Syracuse, NY/USA.
Problèmes techniques du retraitement de bioproduits, par G. Schmidt-Kastner, Wuppertal, RFA.

Vendredi 14 juin :

Caractérisation des particules. Nouvelles techniques pour des idées déjà anciennes, par B. Scarlett, Delft, Pays-Bas.

Conception et commande de configurations de distillation économes en énergie, par W. L. Luyben, Bethlehem, PA/USA.

A l'occasion du Rassemblement international des Arts Chimiques auront également lieu :

— la Session solennelle de la Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh),

— la Session solennelle de la GVC - VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemie-Ingenieurwesen,

— le Colloque international de l'Association Internationale de la Sécurité Sociale (AISS).

Pour tous renseignements, s'adresser à la Dechema, Theodor-Heuss-Allee 25, D-6000 Frankfurt 97.

Fédération Européenne de la Corrosion

Conférence internationale : Corrosion'85 au point de rosée

Cette manifestation de l'Institution of Corrosion Science and Technology, la 140^e de la Fédération Européenne de la Corrosion, aura lieu les 29 et 30 mai 1985, à Londres. Son objectif est d'examiner les progrès réalisés dans lutte contre la corrosion au point de rosée.

Deux thèmes ont été retenus : les problèmes et conséquences, les solutions.

Renseignements : Tony Cunningham, London Branch, I. Corr. St., c/o Ranger House, 71 Great Peter Street, London SW1P 2BP, Grande-Bretagne.

Sommaire de la revue *Analisis*

Vol. 13, n° 2, février 1985

Dosage simultané de différents dérivés organiques et minéraux du plomb par le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie d'absorption atomique. par P. Baussand, P. Foster, J. Besson, J. Laverlochère, A. O. Meinhrat

La technique analytique décrite permet de doser simultanément et séparément, de façon satisfaisante, le plomb présent dans un prélèvement atmosphérique ou aqueux sous forme de Pb(II) (minéral), Pb(CH₃)₃Cl et Pb(C₂H₅)₄.

Caractérisation de stabilisants organo-stanniques et de composés de structure voisine par chromatographie d'exclusion stérique. par L. Jirackova-Audouin, D. Ranceze, J. Verdu.

26 dérivés organo-stanniques, parmi lesquels essentiellement des stabilisants du PVC, quelques-uns de leurs produits principaux de réaction avec le polymère et des composés de structure voisine ont été analysés.

Dosage de la fluphénazine dans le sérum humain par chromatographie en phase liquide. par J. Poëy, Ph. Puig, Ch. Bourbon, P. Bourbon. Cette technique est utilisée pour suivre l'évolution, pendant 17 jours, du taux sérique de la molécule chez dix patients recevant une injection unique d'énanthate de fluphénazine toutes les trois semaines.

Étude du charbon de Gardanne par tomodynamométrie. par H. Dou, E. Flesia, A. Cagnasso, H. J. Latière. On expose succinctement la méthode et la technique du scanner X. On obtient rapidement des résultats précis.

Étude de la spéciation de métaux lourds dans des sédiments lacustres

datés. par M. Thomas, D. Petit, B. Kenis, L. Lamberts.

Le but de ce travail est d'utiliser les sédiments lacustres en tant que milieu mémoire de la pollution atmosphérique en métaux lourds.

Analyse de composés aromatiques isomères par spectrofluorimétrie haute résolution dans des extraits d'échantillons naturels (pétroles, sédiments, aérosols). par P. Garrigues, R. de Sury, J. Bellocq, M. Ewald.

Ces travaux montrent que la spectrofluorimétrie (— phosphorimétrie) à basse température en matrice de *n*-alcane permet l'identification précise de chaque isomère de position dans plusieurs séries aromatiques monométhylées.

Color changes of metallochromic indicators for direct chelometric titration of Pb(II). Comparative study of chromatic systems. par J. Martinez Calatayud, M. C. Pascual Marti, S. Sagrado Vives. Changement de la couleur des indicateurs métallochromiques pour le dosage direct de Pb(II) par l'EDTA.

New spectrophotometric method for the determination of catechol and guaiacol using N-(1-naphthyl) ethylenediamine. par K. E. Rao, V. G. Das, Ch. S. P. Sastry. Note de laboratoire.

Comparaison des performances de cuvettes à couche pyrolytique et de cuvettes en graphite pyrolytique en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. par W. J. Price, T. C. Dymott, M. P. Wassal, P. J. Whiteside.

Note de laboratoire.

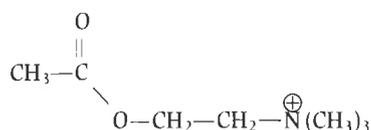
Informations

techniques et économiques générales

Un récepteur moléculaire artificiel pour l'acétylcholine et d'autres cations moléculaires

Un volet majeur de la chimie supramoléculaire est constitué par la chimie des récepteurs moléculaires artificiels. Celle-ci permet d'une part de mieux comprendre les interactions moléculaires élémentaires et leur manipulation pour l'élaboration de molécules réceptrices capables de lier (complexer) sélectivement un substrat ou une classe de substrats; d'autre part, elle peut conduire à la mise au point de modèles de récepteurs biologiques fournissant des indications sur la nature des interactions avec le substrat et sur les caractéristiques structurales requises pour le lier.

L'acétylcholine (AcCh) est un petit cation moléculaire qui joue un rôle biologique fondamental comme médiateur chimique du système nerveux. L'étude des récepteurs biologiques de l'AcCh est un sujet d'importance primordiale, qui fait l'objet de recherches très actives dans de nombreux laboratoires. Il était donc particulièrement intéressant d'essayer de mettre au point une molécule réceptrice artificielle capable de lier l'AcCh et des cations moléculaires de la même classe, les ammoniums quaternaires.



la molécule d'acétylcholine

Ceci vient d'être réalisé par la synthèse d'une molécule cyclique de grande taille (macrocycle), figure 1, combinant des sites d'interaction chargés négativement (dérivés de l'acide tartrique) avec des groupes

rigides, dont la géométrie a été choisie de sorte à induire l'existence d'une cavité moléculaire de taille et de forme adéquate. Cette molécule fait partie d'une nouvelle classe de récepteurs moléculaires du type des cryptants, les spéléants, qui reposent sur la connexion de sous-unités polaires servant de sites d'interaction avec des éléments structuraux plus ou moins rigides conférant à l'édifice une architecture définie.

L'étude physico-chimique des propriétés de cette molécule par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire a montré, en accord avec les prévisions, qu'elle représente un nouveau type de récepteur artificiel capable de lier fortement divers cations moléculaires et notamment l'AcCh. Cette fixation se fait probablement par inclusion du substrat dans la cavité interne de la molécule réceptrice, la stabilité de cette association reposant sur les interactions électrostatiques entre les groupes chargés négativement (carboxylates) du récepteur et la charge (ou les charges) positive(s) du substrat ainsi que la présence des groupes rigides hydrophobes.

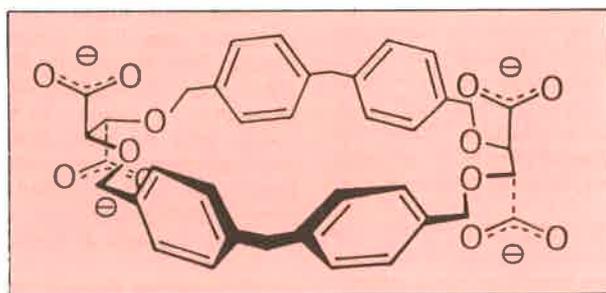


Fig. 1. Le récepteur moléculaire synthétique (ER 285).

Ces résultats fournissent une réponse spécifique à la question générale de savoir comment l'AcCh, ainsi que les autres cations ammoniums quaternaires, peuvent être liés et à quelles interactions cette complexation fait appel. Pour l'instant, la stabilité et la sélectivité des complexes formés par le récepteur artificiel 1 sont encore très inférieures à celles des récepteurs biologiques. Cependant le premier pas est fait et les études actuellement en cours portent sur l'élaboration de récepteurs dérivés de 1 dans lesquels ces propriétés seraient fortement amplifiées, permettant de tester plus avant l'aptitude à effectuer les manipulations moléculaires requises pour la mise au point de récepteurs moléculaires artificiels et le développement de la chimie des systèmes supramoléculaires.

Renseignements : Michel Dhaenens, Liliane Lacombe, Jean-Marie Lehn et Jean-Pierre Vigneron, ER 285, Laboratoire de chimie des interactions moléculaires du Collège de France, 11, place Marcellin Berthelot, 75005 Paris.

Une nouvelle voie de préparation de polycétals

Par addition de formaldéhyde sur des diols : éthylène glycol ou butane diol par exemple, on obtient des acétals cycliques 1,3 à 5 ou 7 chaînons : dioxolane ou dioxépane.

Leur polymérisation est difficile à contrôler car elle se fait à grande vitesse, même à basse température; en outre, l'amorçage est lent par rapport à la propagation et il

se produit des oligomères cycliques indésirables.

Pour remédier à ces deux inconvénients, le Centre de recherches sur les macro-

molécules, laboratoire propre du CNRS, a mis au point un procédé original qui permet de contrôler la réaction et d'obtenir un polymère strictement linéaire et assez homogène en masse moléculaire. Cette polymérisation peut être conduite en présence de certains substrats que l'on retrouve dans le produit final, et dont le choix conditionne en partie les propriétés de

celui-ci. Elle permet d'obtenir une gamme très vaste de produits de masses moléculaires, faibles ou élevées, solubles à volonté en phase aqueuse ou organique, à balance hydrophile-lipophile contrôlée, et présentant, si on le désire, un caractère d'élastomère.

Si ces produits gardent évidemment la sensibilité des polyacétals en milieu acide,

ils ont, en revanche, l'avantage, de par leur structure comportant des maillons -C-C-, d'être beaucoup plus résistants à la dégradation thermique pas à pas de la liaison -C-O-C- propre aux homopolymères du formaldéhyde.

Renseignements : Anvar, M. Blanchard, tél. : (1) 266.93.10. Inventeur, M. Franta, tél. : (88) 61.19.19.

L'universalité du code génétique remise en cause

L'ADN des chromosomes est, on le sait, le support de l'hérédité et contient toutes les informations nécessaires à la vie de la cellule.

Jusqu'à ce jour, on pensait que ces informations étaient codées selon un code génétique unique. Ceci n'est plus vrai. Deux chercheurs du Centre de Génétique Moléculaire du CNRS (LP-CNRS n° 2423) à Gif-sur-Yvette, François Caron et Eric Meyer, et simultanément un groupe américain dirigé par le Docteur Preer, ont montré que la paramécie utilise un code génétique différent du code universel.

L'importance de cette découverte est énorme car elle incite à penser que d'autres organismes encore insuffisamment étudiés peuvent eux aussi avoir un code génétique différent du code universel et de celui de la paramécie.

Les acides désoxyribonucléiques, les « ponts » de l'ADN, contiennent du D(-) 2 désoxyribose, de l'acide phosphorique et 4 bases fondamentales :

- l'adénine (A)
- la guanine (G)
- la cytosine (C)
- la thymine (T)

La combinaison de ces 4 bases 3 à 3

($4^3 = 64$) caractérise les « codons » qui suffisent à coder la reproduction des 20 acides aminés de la matière vivante.

Les résultats récemment obtenus par les deux chercheurs du CGM (et parallèlement par le groupe américain) viennent remettre en cause ces données acquises sur le code génétique, que l'on croyait applicables à tous les êtres vivants. En effet deux codons sont « lus » de manière différente chez la paramécie, à savoir TAA et TAG : ils codent pour un acide aminé, selon toute vraisemblance la glutamine ou l'acide glutamique alors que, dans le code « universel », ils faisaient partie des trois codons spécifiant un arrêt de message (avec TGA).

Ce changement de code génétique — qui pour l'instant ne touche que deux codons — est capital pour la cellule qui l'utilise : en effet il retentit sur les milliers de messages contenus sur son ADN chromosomique en les rendant incompréhensibles pour tous les autres organismes qui les liraient suivant le code dit « universel ».

Selon plusieurs arguments développés par les deux groupes, ce code génétique différent semble être utilisé par toute une classe de protozoaires ciliés à laquelle appartient la paramécie.

Or cette classe d'organismes unicellulaires se caractérise — cas vraisemblablement unique parmi les êtres vivants — par la présence dans leur cytoplasme de deux noyaux — appelés micronoyau et macronoyau — dont les fonctions sont bien définies. Le micronoyau sert exclusivement lors des processus sexuels et n'intervient aucunement dans la maintenance des fonctions cellulaires. C'est lui qui confère à la lignée un avantage ou un désavantage sélectif. Quant au macronoyau, il ne sert qu'à maintenir les fonctions cellulaires et pour ce faire, à la différence du micronoyau, synthétise une grande quantité d'ARN. Au moment de chaque processus sexuel, le macronoyau est détruit et un autre refabriqué à partir du nouveau micronoyau issu du processus sexuel ; lors de cette transformation, l'ADN est fortement remanié.

La question qui se pose à l'heure actuelle et qui sera résolue dans les prochaines années est de savoir si l'utilisation d'un code génétique particulier est liée ou non à cette transformation du micronoyau en macronoyau. Que cela soit le cas ou non, cet effondrement du dogme de l'universalité du code génétique va conduire à reconsidérer le problème de l'évolution des espèces.

Un nouveau procédé* de préparation de poudres métalliques microniques

Le procédé mis au point consiste en une réduction dans une phase liquide organique (polyol) d'un composé solide du métal considéré (oxyde, hydroxyde, sel, etc.). Il convient à la préparation des métaux suivants : cobalt, nickel, cuivre, argent, or, plomb, bismuth, métaux précieux.

Le mécanisme général de la réaction comporte les étapes suivantes : dissolution de la phase mère dans le polyol, réduction en solution, germination et croissance du métal à partir de la solution.

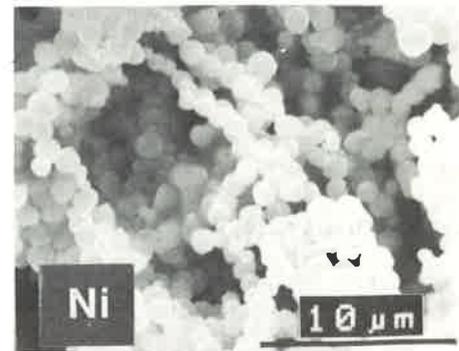
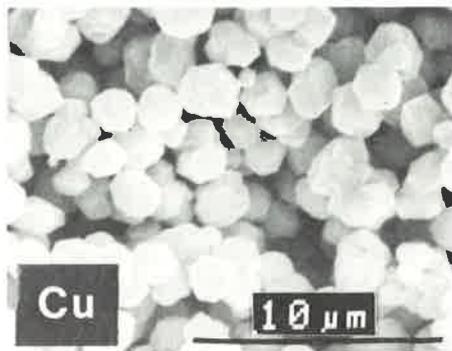
Les caractéristiques morphologiques des

poudres métalliques ainsi produites peuvent être modifiées en agissant sur les facteurs qui influencent les différentes étapes du mécanisme de la réaction.

Les particules des poudres obtenues présentent une remarquable homogénéité de forme et de taille ; leur taille moyenne

peut varier de quelques dixièmes de micron à quelques microns.

Ces poudres peuvent trouver des applications dans différents domaines : fabrication de pièces métalliques frittées, de pièces composites, de colles et encres conductrices, fabrication de catalyseurs, etc.



* Brevet français n° 2 537 898, brevet européen n° 011 328 1.

Renseignements : Laboratoire de chimie des matériaux divisés, Université Paris VII et Laboratoire de réactivité et de chimie des solides, Université de Picardie.

Du nouveau dans les techniques de stockage des informations

Le développement des techniques de stockage des informations, sur bandes ou sur disques, a conduit à la mise au point de nouveaux pigments magnétiques plus stables à l'air que les particules métalliques. Ainsi, le Laboratoire de chimie du solide, laboratoire propre du CNRS, a non seulement élaboré des carbonitrures de fer, Fe₄(NC), dont la résistance à l'oxydation est renforcée grâce à la substitution partielle de l'azote par le carbone, mais aussi étudiée les propriétés et la stabilité de ce matériau.

Renseignements, M. Demazeau, Laboratoire de chimie du solide (LP 8661), Talence. Tél. : (56) 80.84.50.

TBA et PO pour ARCO à Fos

ARCO, filiale d'Atlantic Richfield, est devenue en quelques années le leader de la production de l'oxyde de propylène (PO), avec une capacité de plus de 1 Mt et grâce à un procédé maintenant bien connu qui époxyde le propylène par un hydroperoxyde, en évitant ainsi d'avoir recours au chlore, perdu dans le procédé à la chlorhydrine classique, encore utilisé par les anciens producteurs (Dow, Naphtachimie, ICI, DSM, Hüls,...).

Shell a également un procédé analogue qu'elle utilise à Rotterdam (co-produit : le styrène). Le procédé ARCO emploie, selon les marchés disponibles (et les matières premières) l'hydroperoxyde soit d'éthylbenzène, soit d'isobutane. L'éthylbenzène conduit naturellement au styrène (unités en Espagne, aux USA, au Japon), l'isobutane au butanol tertiaire (TBA).

L'origine du procédé, il faut le rappeler, est Scientific Design (devenue Halcon). L'histoire mouvementée de cette société de recherche industrielle géniale l'a aujourd'hui séparée d'Atlantic Richfield qui demeure seule à exploiter l'extraordinaire filon de richesse ainsi découvert.

Au départ, le PO était le produit recherché, à tel point, qu'à Rotterdam, ARCO avait installé une unité de recyclage de l'isobutane par déshydratation puis hydrogénation du TBA.

Aujourd'hui, le schéma est bien différent puisque non seulement ARCO ne recycle plus le TBA mais, au contraire, il sépare

la coupe C₄ d'Ekofisk (2/3 de *n*-butane, 1/3 d'iso) en isobutane qui va à la synthèse et en *n*-butane qui est isomérisé par le procédé Butamer d'UOP (catalyseur Pt, phase vapeur).

Par ailleurs, la stœchiométrie des réactions devrait donner un rapport pondéral TBA/PO de 1,3 environ mais l'étape de peroxydation (à l'oxygène, 135 °C, 35 bars, en présence d'un initiateur) donne l'hydroperoxyde de tertibutyle, TBHP, mais également, en co-produit, du TBA de sorte qu'ARCO estime qu'on peut élever le rapport TBA/PO jusqu'à 2,6. On fait agir ensuite directement le mélange TBHP + TBA sur le propylène et on sépare le PO, que l'on purifie, et le TBA.

Actuellement, les capacités d'ARCO, à Rotterdam, sont de 270 000 t/an d'oxyde de propylène et de 460 000 t/an de TBA (GTBA : qualité essence à 97 % de TBA). L'unité projetée à Fos (180 000 t/an PO, 430 000 t/an TBA) devrait donc bien chercher à maximiser cette production d'additif pour les carburants sans plomb. Il n'est pas certain, cependant, que ce soit là l'objectif principal d'ARCO. La France est un très important producteur d'isocyanates pour les polyuréthanes. Les productions de polyéthers qui leur sont

associées consomment l'essentiel du PO. Les unités produisant celui-ci, à Pont de Claix et Lavera, sont soit arrêtées, soit obsolètes. Contrairement au marché du GTBA, qui demeure largement potentiel, celui du PO est, lui, bien réel et ARCO entend en demeurer le leader.

Le propylène ne manque pas dans la région de Marseille et l'Algérie, pour ne citer qu'elle, possède un potentiel considérable de butane mal valorisé jusqu'ici.

RFA : progression de 5 % du chiffre d'affaires de la chimie en 1984

Le chiffre d'affaires de la chimie ouest-allemande progresse de 11 % en 1984 pour atteindre DM 141 milliards. Pour la première fois, la part des exportations dans le chiffre d'affaires global a dépassé 50 %. Les dépenses de recherche auraient représenté près de 5 % du chiffre d'affaires, soit environ DM 7 milliards (1 DM = 3,1 FF, janvier 1985).

Informations IUPAC sur la nomenclature en chimie inorganique

Une nouvelle édition du livre « **Nomenclature of Inorganic Chemistry** », Butterworths, 1970, est en préparation par la Commission sur la nomenclature en chimie inorganique de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

La première partie de ce livre, qui comporte 10 chapitres, est en voie d'achèvement ; le chapitre I-4 Formules est approuvé pour publication. Toutefois, la Commission souhaite, avant d'y procéder, disposer du plus grand nombre d'opinions possibles. C'est pourquoi le résumé de ce chapitre est présenté ci-dessous. Les personnes qui désirent avoir ce document sont priées de se mettre en rapport avec M. Edmond Samuel, Laboratoire de chimie organique industrielle de l'ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, tél. : (1) 336.25.25, poste 37.81, ou (1) 326.95.55. Leurs commentaires doivent être envoyés, avant le 30 octobre 1985 à M. Samuel (membre de la Commission de nomenclature de chimie inorganique de l'IUPAC).

Résumé du chapitre I-4 Formules

Ce chapitre est destiné à servir de guide aux utilisateurs de la nomenclature en chimie inorganique pour l'écriture des formules conformément aux règles de la nomenclature recommandées par l'IUPAC.

Le chapitre contient des définitions des types de formules ; il montre la manière d'indiquer les proportions, les états d'oxydation, la charge ionique des constituants et d'utiliser les « indicateurs » de structure des composés. La séquence de citation dans les formules simples est basée sur l'ordre alphabétique des symboles des constituants électropositifs et électronégatifs pris dans cet ordre. Est aussi présentée une rubrique destinée à servir de guide pour l'écriture des formules des composés ayant subi des substitutions isotopiques, avec des références permettant de se reporter aux recommandations plus détaillées de l'IUPAC. De nombreux exemples sont donnés pour illustrer les règles. Enfin, une table résume la méthode à suivre pour attribuer une formule à un composé. Les règles de construction des formules suivent les recommandations publiées dans « **Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1970** » (appelé souvent Livre rouge). Le chapitre I-4 a l'avantage de rassembler toutes les informations de base sur les formules qui sont utilisées dans les différents chapitres de ce livre.

De plus, l'utilisation de l'ordre alphabétique est généralisée et les règles sont formulées d'une manière explicite afin d'éviter au lecteur des déductions à partir des exemples. Cette situation courante dans le Livre rouge avait, en effet, été très critiquée.

La dotation en capital des groupes nationalisés

L'Etat a ventilé les 13,56 milliards de francs de dotation en capital prévus au budget 1985 : 3 milliards pour Renault, 5,7 milliards pour Sacilor et Usinor, 1,3 milliard pour Thomson, 1 milliard pour Bull, 0,45 milliard pour la CGCT, 0,15 milliard pour Saint-Gobain, 0,05 milliard pour Roussel-Uclaf, 0,7 milliard pour CdF Chimie, 0,15 milliard pour EMC, 1,06 milliard pour la restructuration de PCUK.

Une unité d'homopolymères de butadiène hydroxylés en construction à Rotterdam

ARCO prévoit la construction d'une nouvelle unité de production de ses résines liquides Poly bd sur son complexe pétrochimique de Rotterdam, Pays-Bas. La mise en service est prévue pour 1986.

Les résines Poly bd, actuellement fabriquées aux Etats-Unis, sont des homopolymères de butadiène hydroxylés en bout de chaîne. Leur structure originale leur confère une résistance aux basses températures et à l'humidité supérieure à celle des autres polymères.

Principales applications : membranes hydrofuges, mastics, adhésifs, encapsulation de composants électriques, revêtements, moulage par injection avec polymérisation in situ (RIM). Ces résines servent également de prépolymères pour les réactions de polycondensation avec les isocyanates.

Les pétrochimistes européens se regroupent officiellement au sein du CEFIC

Il s'agit de l'Association des producteurs pétrochimiques en Europe (APPE) qui regroupe les 30 principales entreprises chimiques européennes ayant des activités pétrochimiques. Elle a pour objectif d'assurer une représentation plus cohérente de la pétrochimie en Europe et d'agir comme porte-parole du secteur. Dans l'organisation interne du CEFIC, l'APPE remplace le Comité pétrochimique et le Comité consultatif de la pétrochimie.

Les compagnies membres de l'APPE sont les suivantes : Hoechst, Hüls, Wacker, URBK, BASF, ARAL, VEBA, Erdolchemie, Monsanto, Petrofina, Phillips Petroleum, Solvay, Essochem, EMP, ERT, Neste Oy, Rhône-Poulenc, Atochem, CdF Chimie, Shell, ICI, BP, Enichimica, Mobil, Montedison, Norsk Hydro, DSM, Petrogal, Dow et Lonza.

Corée du Sud : mise en service d'une unité de PVC (procédé Atochem)

Une unité de production de 50 000 tonnes/an de PVC, utilisant le procédé Masse Atochem (Groupe Elf Aquitaine), vient d'être mise en service avec succès en Corée du Sud sur le site de Yeochun appartenant au grand groupe coréen Lucky Goldstar.

Le démarrage de cette unité s'est effectué seulement 20 mois après la signature du contrat. L'ingénierie de base a été réalisée par la société française Krebs. Cette unité, dont le coût total s'est élevé à 25 millions de dollars, verra sa capacité portée à 100 000 tonnes/an en juin 1985.

La valorisation de la recherche au CNRS Bilan 1984

Près de deux ans après la création, au CNRS, d'une Direction de la valorisation et des applications de la recherche (DVAR), on peut tirer un bilan optimiste, car tous les indicateurs numériques de valorisation ont augmenté rapidement par rapport à 1983 : + 47 % pour le nombre de brevets, + 31 % pour les licences, + 46 % pour les dossiers de valorisation, + 46 % pour les contrats CNRS-entreprise, + 15 % pour les mises à dispositions, + 60 % pour les consultants, etc. Le tableau ci-dessous résume, en chiffres, l'activité de la DVAR depuis deux ans.

La politique de valorisation du CNRS s'inscrit dans trois grands axes d'actions : — Actions de motivation et incitation : elles ont pour but de favoriser et d'aider les rapprochements entre laboratoires et industriels, générateurs d'opérations de transfert et de valorisation et sources d'idées de recherches nouvelles.

— Actions de soutien aux activités de valorisation des formations : il s'agit de soutenir, par des moyens financiers ou en personnel, les opérations de valorisation et de collaboration industrielle des unités propres et associées du CNRS.

— Actions de protection du patrimoine intellectuel : il s'agit de développer, de protéger et de gérer le portefeuille de brevets du CNRS. Cette mission est en grande partie assurée par l'ANVAR, qui agit en tant que société de service pour le CNRS.

Coopération CNRS

Les 15 et 16 janvier 1985, s'est tenu à l'hôtel Mercure, à Lyon, le 2^e Colloque CNRS/Rhône-Poulenc, sur le thème « La substitution aromatique ». Ce Colloque entre dans le cadre de la coopération qui lie le grand groupe nationalisé à la recherche publique. Il fait suite aux Journées organisées en 1984, à Davezieux (Ardèche), et qui avaient pour thème « L'application de la chimie de l'oxyde de carbone ». Il a réuni une cinquantaine de participants, dont la moitié environ appartenait au CNRS.

M. Claude Jeanmart, Conseiller scientifique auprès du Directeur général de la Recherche et du développement de Rhône-Poulenc, a ouvert le Colloque en rappelant la place qu'occupait, dans le Groupe Rhône-Poulenc, la synthèse organique et, particulièrement, les dérivés aromatiques substitués (intermédiaires de synthèse, amont des matières actives pour la pharmacie et l'agrochimie).

M. Léon Krumenacker, Ingénieur au Centre de recherches de Saint-Fons, a ensuite exposé les aspects industriels et fondamentaux de la substitution électrophile en série aromatique.

Puis, dans une deuxième conférence,

	1984	1983	83/84 %	Rappel 1982
Brevets déposés	134	91	+ 47	71
• en chimie	52	34	+ 53	33
Licences, cessions	63	48	+ 31	38
Dossiers de valorisation ouverts	348	239	+ 46	176
Contrats CNRS-entreprises	251	172	+ 46	109
Montant	30,8 MF	20,3 MF	+ 52	9,6 MF
• contrats en chimie	128	92	+ 39	75
Aides innovation	56	66	- 15	29
Montant	25,8 MF	26,5 MF	- 3	6,5 MF
MAD entreprises et centres techn.	41	36	+ 14	37
Nouveaux consultants	157	110	+ 43	67
dont entreprises et centres tech.	111	70	+ 59	
GS	9	9	-	
Accords cadres	8	5	+ 60	3

M. Serge Ratton, Ingénieur au Centre de recherches de Saint-Fons, a précisé les applications industrielles des recherches effectuées par Rhône-Poulenc dans le domaine de la substitution nucléophile aromatique.

Les faits marquants de la chimie aromatique du CNRS ont été ensuite développés par M. Gilbert Balavoine, chargé de mission auprès de la Direction du Secteur chimie du CNRS.

Le lendemain, M. Jean-Claude Jacquesy, Professeur à l'Université de Poitiers, a rappelé les possibilités offertes à la synthèse organique par l'activation en milieu superacide.

Enfin, M. Jean Pinson a présenté, dans la dernière conférence, la substitution nucléophile aromatique SRNI.

Chaque exposé a été suivi d'une table ronde, animée alternativement par les chercheurs du CNRS ou ceux de Rhône-Poulenc. Ces tables rondes ont permis des échanges de vue et des contacts très fructueux entre chercheurs dont les motivations sont différentes, mais souvent complémentaires.

Une exposition de communications par affiches sur les sujets traités au cours de ce Colloque a permis une bonne illustration de chacun des thèmes abordés au cours de ces deux jours.

Le Colloque s'est terminé par la visite de l'unité de fabrication d'hydroquinone et de pyrocatechine implantée sur le site industriel de Saint-Fons.

Collaboration CIT-IRCHA

Dans le but de répondre aux demandes d'essais entrant dans le cadre des réglementations concernant les médicaments, les produits à usages phytosanitaires, les produits cosmétiques et les produits chimiques en général, le CIT et l'IRCHA ont décidé de mettre en commun leur compétence pour offrir aux niveaux national et international les services suivants : essais, études, conseils et établissement de dossiers.

Le CIT est un centre de toxicologie à façon, constitué en groupement d'intérêt économique de statut privé, avec des partenaires français. Il travaille selon les recommandations GLP*. Les récentes inspections des ministères français et japonais de la santé comme celle de la FDA attestent que le CIT est en conformité avec les bonnes pratiques de laboratoire européennes, américaines et japonaises.

L'IRCHA, établissement public à caractère industriel et commercial, placé sous la tutelle du ministère du redéploiement industriel et du commerce extérieur, est spécialisé dans le domaine de l'écotoxicologie aquatique et terrestre. Il offre la possibilité de réaliser des essais de laboratoire et de terrain ayant pour objectifs la prévision ou la constatation du compor-

tement, du devenir et des effets des substances chimiques dans l'environnement.

Les essais et études seront réalisés dans le respect des principes de bonnes pratiques de laboratoire recommandées par l'OCDE et selon les règles habituelles de confidentialité.

Pour obtenir des renseignements complémentaires, on pourra s'adresser :

— au CIT : Rémi Glomot, Marc Lamirault, B.P. 563, Misserey, 27005 Evreux Cedex.

— à l'IRCHA : Roger Cabridenc, Alain Prats, Centre de recherche, 91710 Vert-Le-Petit.

Transdoc : le système électronique d'archivage sur disque optique numérique mis en place

En décembre 1982, la Communauté Economique Européenne (CEE) a lancé un appel d'offres pour des expériences de fourniture et d'édition électronique de documents (projet DOCDEL), en indiquant qu'elle pourrait financer 25 % du coût des projets.

A l'initiative du CNRS, un projet de fourniture électronique de documents, le projet Transdoc, a été soumis en commun par le Centre de Documentation Scientifique et Technique (CDST), l'Institut National de la Propriété Industrielle (INPI), la Direction des Etudes et Recherches (DER) d'EDF, la Direction des Etudes Techniques Nouvelles (DETN) et GDF et la société Télésystèmes. La CEE a retenu dix projets européens dont Transdoc qui a aussi reçu le soutien des Pouvoirs publics français (MIDIST-Mission Interministérielle de l'Information Scientifique et Technique).

Plusieurs facteurs ont joué en faveur d'une coopération pour une telle expérience, à savoir : le coût élevé des investissements à réaliser, la nécessité de laisser se stabiliser les techniques nouvelles mises en œuvre et de laisser une normalisation apparaître dans un domaine par nature ouvert.

Le projet est basé sur l'expérimentation de deux filières techniques de stockage pilotées par des ordinateurs Bull (Mini/6) :

— la numérisation avec stockage sur disque optique numérique (DON),

— la gestion automatisée de microfiches documentaires avec numérisation à la demande.

La filière DON est développée par la société MC2 avec du matériel américain de la société Integrated Automation, et du matériel français notamment le Don Thomson. La filière microfiche est fournie par la Compagnie Générale d'Automatisme (CGA).

Pour avoir une chaîne complète, les deux filières sont reliées au serveur Questel de Télésystèmes sur lequel sont implantées les bases de données (Pascal, INPI 1 et 2), EDF-Doc et Daugaz) des différents parte-



naires, ce qui permettra à des utilisateurs sélectionnés pour l'expérience d'évaluer le système, d'enchaîner recherche et commande en ligne et de recevoir dans un délai très court les documents primaires. Les documents qui seront stockés sont des revues dans le domaine biomédical pour le CDST, les brevets français à partir de 1984 pour l'INPI, et des notes internes en accessibilité libre pour EDF et GDF.

Par ailleurs, l'une des originalités du projet est l'association du groupe avec la FNPS (Fédération Nationale de la Presse Spécialisée) afin d'essayer de prendre en compte le problème des droits de reproduction, domaine très sensible et dont le vide juridique devrait se combler rapidement. Le matériel a été installé dans les locaux du CDST, à Paris, au mois de novembre 84 pour la filière DON et le sera au mois de juin 85 pour la filière microfiche. Après six mois environ d'exploitation en vraie grandeur, l'expérience fera l'objet d'un rapport d'évaluation technique et financière qui sera remis à la CEE début 86, et donnera lieu à une enquête pour tester les réactions des utilisateurs.

L'utilisateur pourra passer une commande en ligne soit à la fin d'une phase de recherche documentaire, soit directement à partir d'un terminal en frappant le numéro d'identification du document dans la base de données. La demande sera enregistrée sur ordinateur. Dans un premier temps elle sera traitée en léger différé et les reproductions demandées seront ensuite expédiées par voie postale. Ultérieurement, elles pourront être acheminées par télécopie ou par réseaux à haut débit vers les gros utilisateurs qui disposeront d'un terminal lourd.

Prix de chimie des glucides Benjamin Delessert

Le Prix Benjamin Delessert 1984 a été attribué le 27 février 1985. Le Jury a désigné ex-aequo deux lauréats :

* Good Laboratory Practices.

— Mlle Brigitte Chaumeton, pour sa thèse de Doctorat 3^e cycle :

« Modifications de la glycosylation post-traductionnelle des protéines de l'hépatocyte de rat lors de la transformation maligne ».

— M. J. F. Thibault, pour sa thèse de Doctorat d'Etat es-sciences :

« Etude structurale de substances pectiques à l'aide d'une endopolygalacturonase d'*Aspergillus niger* : purification, propriétés et possibilités d'utilisation de cette enzyme ».

Prix Société Française des Ingénieurs Plasticiens pour l'enseignement supérieur

La Société Française des Ingénieurs Plasticiens (SFIP) a le souci confraternel d'encourager les jeunes de l'enseignement supérieur scientifique à s'intéresser aux diverses disciplines de la profession. C'est dans cet esprit qu'elle a créé, en 1984, un prix pour l'enseignement supérieur

destiné à récompenser un projet de fin d'études ou une thèse consacré à l'un des différents aspects de l'étude des polymères et des matières plastiques : élaboration, caractérisation, mise en œuvre, transformation, utilisation, etc.

Pour l'année 1984, le jury a décerné le prix d'un montant de dix mille francs à Thierry Bonnabaud et André Caussimon, élèves à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Paris, pour leur travail intitulé « injection des résines époxydes ». Cette distinction leur sera remise officiellement au cours de l'assemblée générale de la SFIP qui aura lieu le 29 mai.

Le prix SFIP sera attribué à nouveau en 1985. Les établissements d'enseignement et les associations d'élèves ou d'étudiants recevront, en temps voulu, toutes les informations permettant la préparation des candidatures, à présenter avant fin septembre pour être soumises à une commission constituée d'enseignants et d'industriels qui se réunira en décembre. Les demandes d'information peuvent être adressées au secrétariat de la SFIP (65, rue de Prony, 75854 Paris Cedex 17).

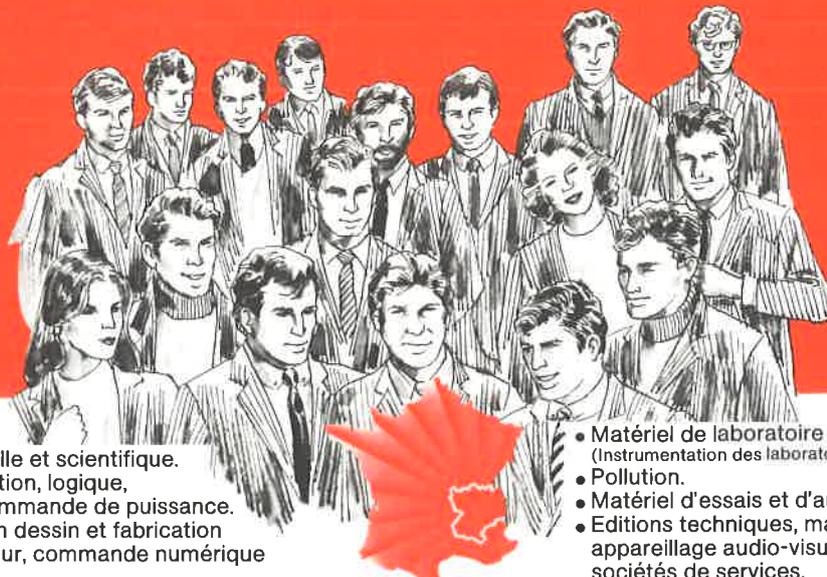
Daniel Peltier (1921-1985)

M. Daniel Peltier, Professeur honoraire de chimie à l'Université de Rennes, est décédé subitement à Montpellier où il s'était retiré. Spécialiste d'électrochimie organique, il a pris une part importante dans le développement de cette discipline. La qualité des travaux qu'il a inspirés a entraîné l'association au CNRS du Laboratoire qu'il avait créé.

Jusqu'à son départ en retraite, en 1981, il participait activement aux différentes manifestations scientifiques centrées sur l'électrochimie. De nombreux collègues se souviennent encore du dynamisme et du soin qu'il avait apportés à l'organisation des « Journées d'électrochimie » qui s'étaient déroulées à Rennes en 1977. Tous ceux qui l'ont approché garderont de lui le souvenir d'un homme intègre et chaleureux et partagent aujourd'hui la peine de Mme Peltier et de ses enfants.

21ème PRÉSENTATION DE MATÉRIEL SCIENTIFIQUE INDUSTRIEL

Manifestation agréée par le Ministère du Commerce et de l'Artisanat



- Mesures et contrôles.
- Informatique industrielle et scientifique.
- Automatismes, régulation, logique, servomécanismes, commande de puissance.
- Robotique, conception dessin et fabrication assistées par ordinateur, commande numérique des machines-outils.

- Matériel de laboratoire physico-chimique. (Instrumentation des laboratoires d'études et de recherche).
- Pollution.
- Matériel d'essais et d'auscultation génie civil.
- Editions techniques, matériel pédagogique, appareillage audio-visuel pour l'enseignement, sociétés de services.



CAST, Centre d'Actualisation Scientifique et Technique INSA - Bâtiment 705
20, avenue Albert Einstein 69621 VILLEURBANNE CEDEX Tél. (7) 893.24.45 Télex 340753 CEDSELEX LYON - ERLY 114

Jean-François Halet¹

Gérard Jaouen³

Michael Mc Glinchey²

Jean-Yves Saillard¹

Clusters de métaux de transition

Quelques perspectives offertes par la théorie PSEP

Cette revue se présente comme un essai d'introduction ordonnée à la chimie des complexes polynucléaires des éléments de transition, domaine en pleine explosion dans la littérature. Le foisonnement des résultats rend la découverte d'un fil conducteur difficile pour le chimiste désireux de s'initier à ce domaine dont le caractère pluridisciplinaire ne facilite déjà pas l'abord. Un schéma relativement simple, la théorie PSEP (Polyhedral Skeletal Electron Pair), alliée au concept d'isolobalité, permet cependant d'unifier des aspects aussi divers que les structures, synthèses et réactivités de ces espèces ; domaines rarement traités ensemble dans des articles généraux. La mise en place, dans ces problèmes, d'une logique interne permet non seulement une clarification du maquis de la production contemporaine, mais devrait aussi autoriser la conceptualisation d'expériences futures et en orienter le cours.

Introduction

Avec la description de Ta₆Cl₁₄ · 7 H₂O, aurait pu démarrer, dès 1907, une chimie non wern rienne, celle des clusters des métaux de transition. Or, il a fallu attendre la fin de ce siècle pour assister à la banalisation d'outils analytiques et théoriques directement applicables aux complexes polymétalliques et compagnons de route obligés de leur essor (1). Mais, même dans ce cadre, la chimie des clusters des métaux de transition reste écartelée entre les satisfactions intellectuelles et esthétiques procurées par la construction de ces édifices, et les promesses d'utilisations, que ce soit en catalyse ou en supraconductivité. Pourtant, quel que soit le point de vue que l'on souhaite privilégier, recherche fondamentale ou applications, ce domaine passe par un effort de rationalisation, que ce soit des principes de synthèse, des structures électroniques ou des réactions de ces espèces. Cette quête d'une logique, dans un domaine qui en a bien besoin, constitue le souci majeur de cet article. Il se propose de dépasser le simple aspect structural pour s'aventurer dans les arcanes de la réactivité. Cette extension impose parfois une relecture des données de la littérature, mais fait toujours appel au fil d'Ariane de la théorie PSEP comme support conceptuel.

En effet, parmi les quelques méthodes avancées pour rationaliser

la structure électronique des clusters (2, 3), la théorie des Paires électroniques de Squelette dans les Polyèdres (en anglais Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory : PSEPT), popularisée par Wade et Mingos (3), est certainement la plus performante mais a été jusqu'ici surtout confinée aux problèmes structuraux, à la quasi-exclusion des questions de st reochimie et de réactivité. Une avancée dans ces domaines en accroîtrait l'intérêt pour l'expérimentateur. Son champ d'application est cependant d'ores et déjà considérable puisqu'il englobe les clusters de toutes sortes, aussi bien les boranes et carboranes que les clusters organométalliques, les clusters mixtes ou les clusters « nus » (comme Bi₉⁵⁺). Une des raisons de sa généralité réside dans son utilisation systématique du concept d'isolobalité (4).

Bien qu'en cours d'assimilation dans le monde anglo-saxon, la théorie PSEP reste encore relativement peu utilisée dans notre hexagone. Nous nous proposons donc, dans un premier temps, d'en exposer les règles en nous appuyant sur la littérature, abondante sur ce sujet, notamment celle de Wade et de Mingos (3). Dans un deuxième temps, nous montrerons comment cette logique peut rendre compte des réactivité et fluctuation d'une sélection de clusters organométalliques.

A. Structure et mode de liaison dans les clusters

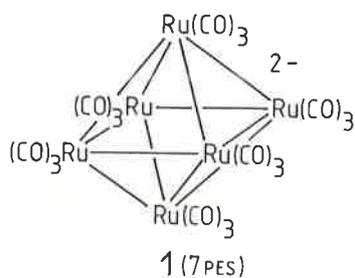
Dans la chimie des complexes polymétalliques, le nombre d'électrons associés au squelette de la cage cluster détermine la manière dont les atomes s'arrangent entre eux dans l'espace. Connaître ce nombre d'électrons permet de rationaliser, voire même de prédire la topologie des clusters. Pour ce faire, la méthode la plus simple et la plus ancienne est la règle des dix-huit électrons appelée encore formalisme EAN (Effective Atomic Number) qui associe deux électrons par liaison entre deux atomes (5). Ce schéma localisé a largement été utilisé dans les complexes à nombre précis d'électrons. Mais cette description de

la structure électronique des clusters en terme de liaisons localisées entre deux centres s'avère souvent inadéquate dans les composés riches ou déficients en électrons. Ainsi, comme dans le complexe octaédrique Ru₆(CO)₇⁻, 1, l'emploi du formalisme classique donne 18 1/3 électrons sur chaque site métallique (6). Ce cluster possède non pas 84 électrons de valence comme attendu (24 d'entre eux servant aux 12 liaisons Ru-Ru, arêtes du polyèdre), mais bien 86 électrons. Cet écueil est évité par la théorie PSEP qui délocalise les électrons de squelette sur l'ensemble de la cage cluster au lieu de les assigner à des liaisons localisées. Des règles simples,

¹ Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, U.A. 254, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex, France.

² Department of Chemistry, Mc Master University, Hamilton, Ont. Canada L8S4M1.

³  cole Nationale Supérieure de Chimie, U.A. 403, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France.



dont les fondements électroniques commencent à être bien compris (7), relie la géométrie des clusters à leur nombre total d'électrons de squelette. Ces règles ont tout d'abord été établies pour les clusters boranes, puis étendues à un très grand nombre d'autres clusters moléculaires, en particulier organométalliques.

I. Géométrie des clusters boranes

Les clusters du bore se divisent en quatre catégories principales appelées *closo*, *nido*, *arachno* et *hypo* (8). Cependant, quelle que soit leur catégorie, ces clusters présentent une caractéristique commune: ils s'inscrivent dans des polyèdres convexes dont toutes les faces sont triangulaires, appelés deltaèdres. Quelques exemples de ces deltaèdres sont représentés sur la figure 1. Notons que les plus simples de ceux-ci sont des bipyramides (à base triangulaire, carrée...).

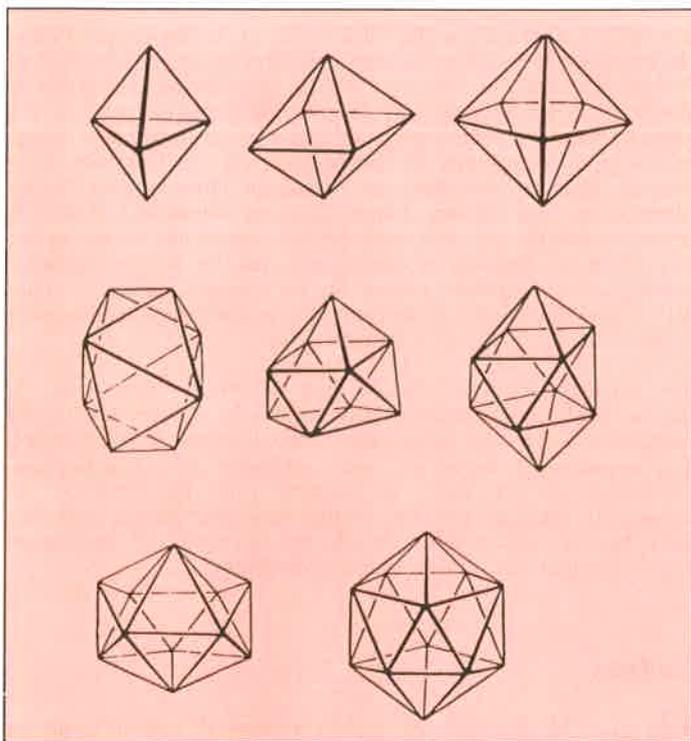


Figure 1. Quelques deltaèdres dans lesquels s'inscrivent des clusters du bore.

I.1. Les clusters boranes $B_nH_n^{2-}$

La série la plus simple des boranes est celle des clusters *closo* de formule $B_nH_n^{2-}$ où chaque sommet du deltaèdre est occupé par un fragment B-H. L'axe de la liaison B-H pointe vers le centre du polyèdre (figure 2). Dans ce cas, la cage cluster se confond avec le deltaèdre dans lequel elle s'inscrit. Le cluster prend donc la forme d'une cage fermée d'où son appellation *closo*.

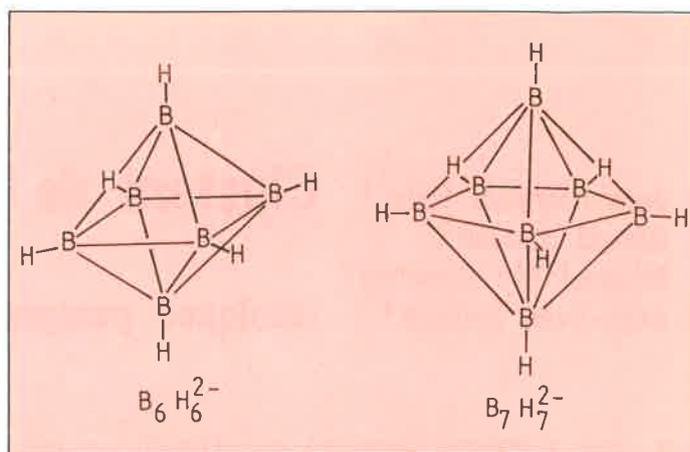


Figure 2. Exemples de clusters boranes *closo*.

I.2. Les clusters *nido* B_nH_{n+4}

Il existe d'autres séries de clusters boranes adoptant des géométries plus ouvertes. Les clusters de formule générale B_nH_{n+4} s'inscrivent dans des deltaèdres dont tous les sommets sont occupés par un fragment B-H sauf un seul qui reste donc vacant (figure 3). La géométrie est dite *nido* en raison de sa forme de nid. Les atomes d'hydrogène en sus (c'est-à-dire ceux qui n'appartiennent pas en propre à un groupement B-H), souvent ponteurs, peuvent être considérés en première approximation comme des protons. La formule « déprotonée » des boranes *nido* est donc $B_nH_n^{4-}$. Cette

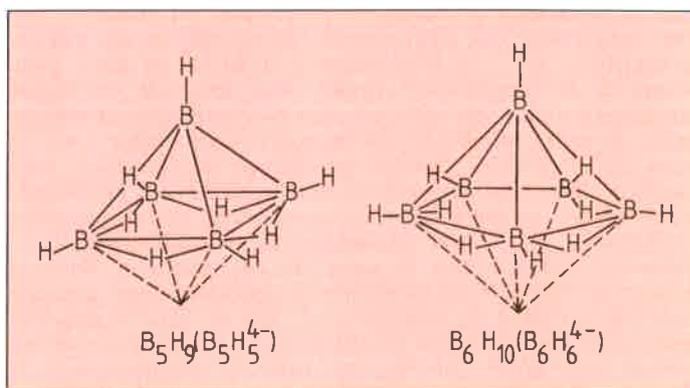


Figure 3. Exemples de clusters boranes *nido* (un sommet vacant).

formule déprotonée a l'avantage de mettre en évidence la différence essentielle entre clusters *closo* et clusters *nido*, à savoir que, pour un même nombre d'atomes de bore, les seconds sont plus riches en électrons. Si l'on ajoute une paire électronique à un cluster *closo* tel $B_nH_n^{2-}$, celle-ci va occuper une OM de squelette antiliante, entraînant rupture de « liaison » et évolution vers une géométrie *nido* plus ouverte. Le schéma 1 illustre cette déformation pour un cluster à cinq sommets.

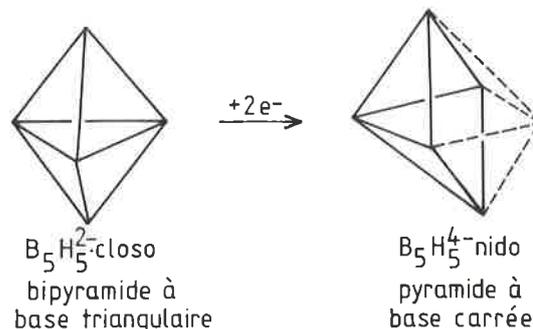


Schéma 1.

1.3. Les clusters arachno B_nH_{n+6} et hypho B_nH_{n+8}

Une généralisation similaire peut être faite sur les deux catégories restantes, les boranes **arachno** B_nH_{n+6} ($B_nH_n^{6-}$ si « déprotoné ») en forme d'araignée et **hypho** B_nH_{n+8} ($B_nH_n^{8-}$ si « déprotoné ») en forme de filet. Les polyèdres correspondants présentent respectivement deux et trois sommets vacants (figure 4).

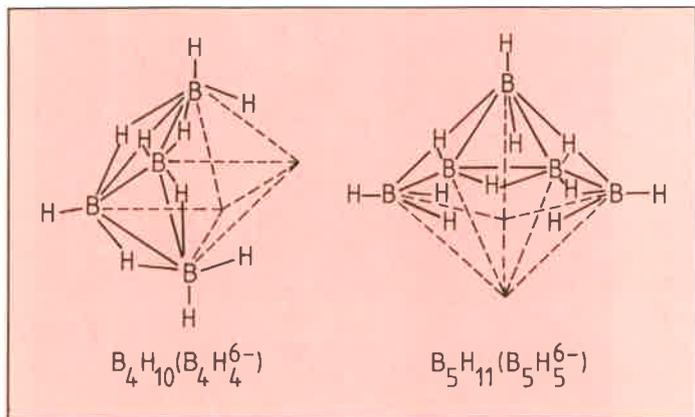


Figure 4. Exemples de clusters boranes *arachno* (deux sommets vacants).

Notons enfin que le choix du ou des sites vacants dans les géométries ouvertes (*nido*, *arachno*, *hypho*...) peut conduire à plusieurs isomères. L'isomère observé est généralement l'isomère le plus compact (8).

II. La théorie PSEP

Chaque fragment B-H possède trois orbitales frontières, une de symétrie σ et deux de symétrie π (figure 5). Pour un cluster donné, le nombre d'orbitales moléculaires de squelette sera donc égal à trois fois le nombre de fragments B-H. Comme dans tout édifice moléculaire stable, cet ensemble d'orbitales moléculaires se subdivise en deux groupes bien séparés énergétiquement : les orbitales vacantes antiliantes d'une part et les orbitales occupées liantes et non liantes d'autre part. Un composé possédant un nombre fixé d'électrons adoptera une géométrie présentant un nombre de niveaux moléculaires liants (ou non liants) égal au nombre de paires électroniques de squelette. Ce nombre de paires électroniques est simple à déterminer sachant que chaque unité B-H fournit deux électrons au cluster (figure 5) et en tenant compte de la charge totale du cluster (sous sa forme déprotonée).

Le nombre de niveaux liants (ou non liants) de squelette cluster

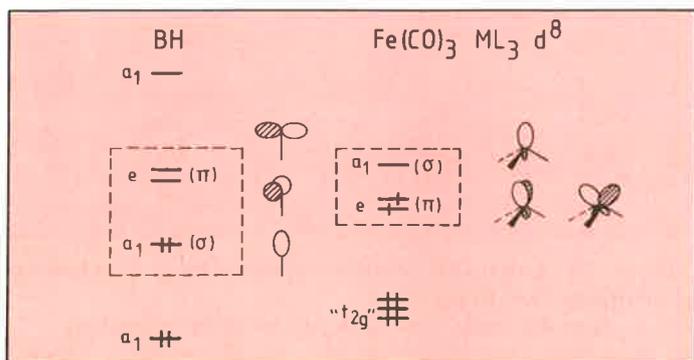


Figure 5. Analogie *isobale* entre B-H et $Fe(CO)_3$. (L'ensemble des orbitales frontières des fragments est entouré en pointillé).

est directement lié à sa géométrie. Quelle que soit la géométrie adoptée (*closo*, *nido*...), un cluster qui s'inscrit dans un deltaèdre donné possède un nombre d'orbitales moléculaires de squelette liantes (ou non liantes) égal au nombre de sommets du deltaèdre considéré plus une. Un cluster *closo* à n atomes de squelette possède donc $n + 1$ orbitales de squelette liantes (ou non liantes) occupées par $n + 1$ paires électroniques de squelette. Par exemple, le borane $B_6H_6^{2-}$ adopte une géométrie de bipyramide à base carrée avec $6 + 1 = 7$ paires électroniques.

Un cluster *nido* à n atomes de squelette s'inscrit dans un deltaèdre à $n + 1$ sommets présentant $n + 2$ orbitales de squelette liantes (ou non liantes) et par suite possédant $n + 2$ paires électroniques de squelette. Le borane B_5H_9 ($\equiv B_5H_5^{4-}$), pyramide *nido* à base carrée (figure 3), possède sept paires d'électrons de squelette. B_4H_{10} ($\equiv B_4H_4^{6-}$), cluster *arachno* papillon, inscrit dans un octaèdre (figure 4) porte également sept soit $n + 3$ paires d'électrons de squelette.

Ainsi, $B_4H_4^{6-}$, $B_5H_5^{4-}$ et $B_6H_6^{2-}$, s'inscrivant dans le même polyèdre fondamental, l'octaèdre, possèdent tous sept paires d'électrons de squelette. Le diagramme d'interaction orbitaire de $B_6H_6^{2-}$ (figure 6), construit à partir du carré $B_4H_4^{6-}$ et de deux unités BH^{2+} , permet d'établir la filiation entre les sept orbitales moléculaires liantes/non liantes de $B_4H_4^{6-}$ et les sept de $B_6H_6^{2-}$. En effet, si l'on coiffe le carré $B_4H_4^{6-}$, de part et d'autre, par une unité de BH^{2+} , l'interaction entre les sept OM occupées de $B_4H_4^{6-}$ et les orbitales frontières des éléments coiffants générera sept combinaisons linéaires liantes qui accueilleront les sept paires

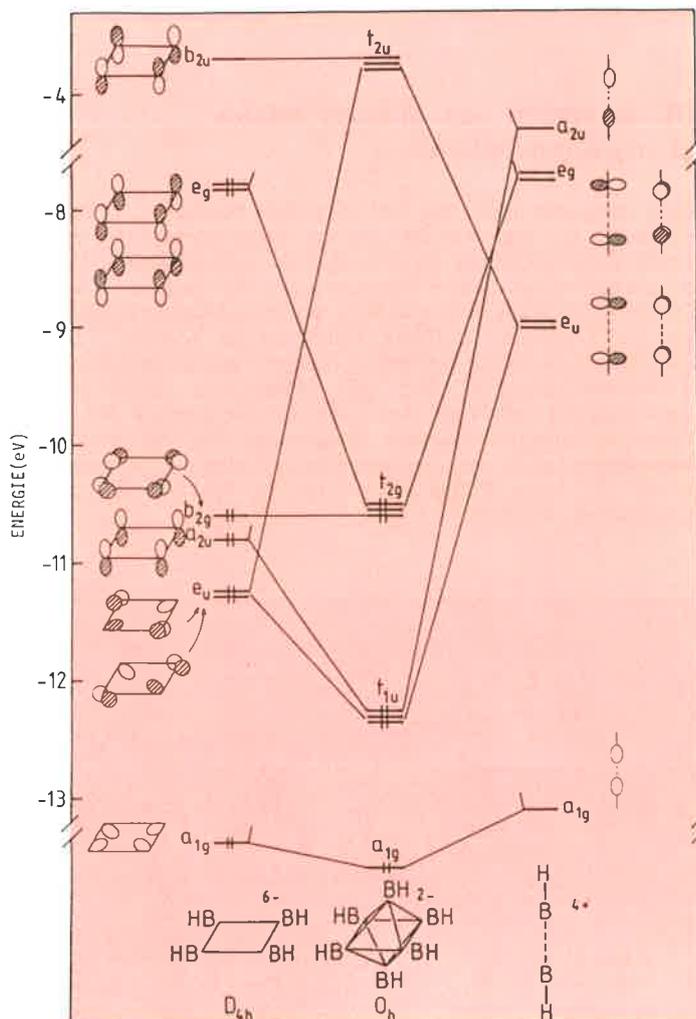


Figure 6. Diagramme d'interaction orbitaire pour $B_6H_6^{2-}$.

d'électrons de squelette (9). Un raisonnement analogue pour $B_5H_5^{2-}$ montrerait la filiation entre les sept OM du carré $B_4H_4^{2-}$ et celles du complexe pyramidal $B_5H_5^{2-}$.

A ce stade, il nous semble nécessaire de rappeler que nous nous plaçons dans une approche délocalisée (10): une arête d'un cluster ne correspond pas à une paire électronique de liaison et la règle de l'octet (11) n'est pas nécessairement vérifiée pour les atomes de bore.

Le tableau 1 résume les règles simples énoncées ci-dessus.

Tableau 1. Résumé des règles de la théorie PSEP.

Géométrie	Nombre de sommets vacants sur le polyèdre fondamental	Nombre de paires électroniques de squelette *	Exemple
closo	0	$n + 1$	$B_6H_6^{2-}$
nido	1	$n + 2$	B_5H_9
arachno	2	$n + 3$	B_4H_{10}
hypo	3	$n + 4$	

* n représente le nombre de sommets occupés du polyèdre fondamental dans lequel s'inscrit le cluster.

III. Extension aux clusters mixtes et organométalliques

Cette approche n'est pas limitative aux boranes (12). On peut substituer un fragment BH par un groupement CH^+ ou une entité organométallique $Fe(CO)_3$ qui lui sont isolobaux (Fehlner, en particulier, a montré l'interchangeabilité facile de BH et de $Fe(CO)_3$ (13)). Rappelons que deux entités isolobales (4) présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, d'énergie et de forme voisines et occupées par un même nombre d'électrons (figure 5). Une telle substitution affecte peu les caractéristiques générales de la structure électronique du cluster. C'est pourquoi la structure électronique des carboranes, des métalloboranes, et des clusters organométalliques est apparentée à celle de leurs analogues boranes. La figure 7 illustre cette substitution isolobale.

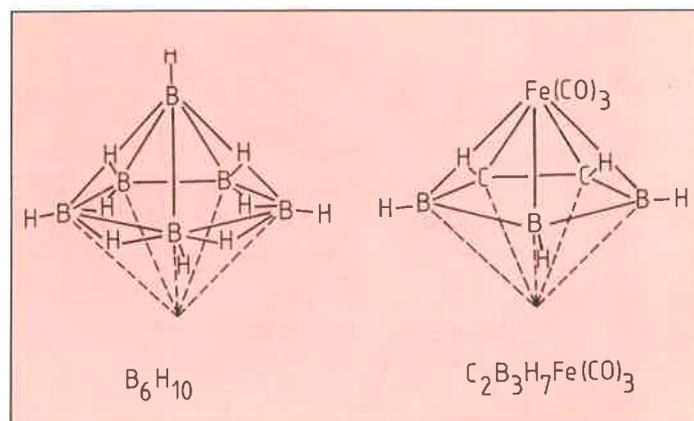


Figure 7. Le métallocarborane $C_2B_3H_7Fe(CO)_3$ (14) et son analogue borane.

Le diagramme d'OM du cluster $Fe_6(CO)_7^{2-}$, complexe isoélectronique à 1 est représenté sur la figure 8. On constate aisément que ce diagramme est fort comparable à celui de l'analogue borane $B_6H_6^{2-}$ représenté figure 6: même nombre, même symétrie et même caractère des OM (15).

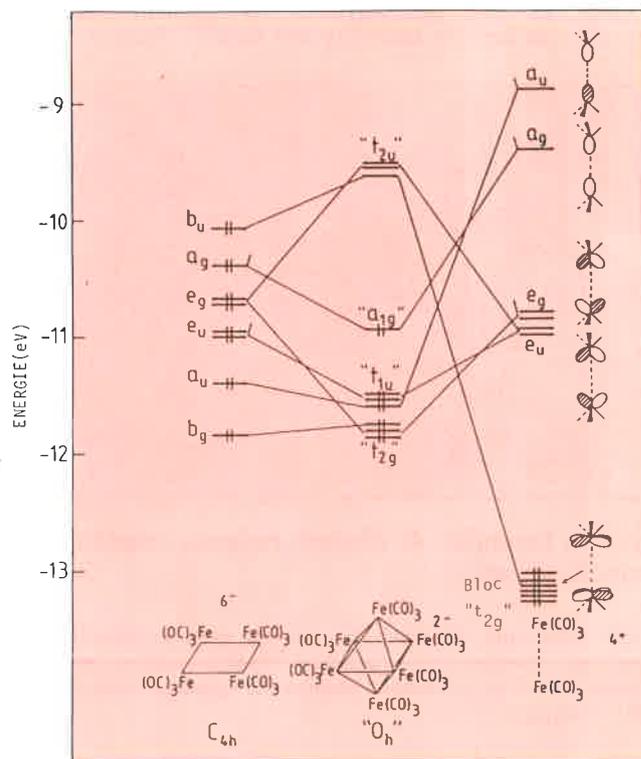


Figure 8. Diagramme d'interaction orbitale pour le cluster pseudo-octaédrique $Fe(CO)_7^{2-}$.

Le label des niveaux moléculaires du cluster M_6 a été gardé dans le groupe de symétrie O_h .

Substituons maintenant un fragment BH par un autre groupement ayant un jeu d'orbitales frontières similaires en nombre, symétrie, énergie et de forme mais possédant un nombre d'électrons différent. Les lois qui régissent la structure de simples boranes s'appliquent encore puisque le jeu d'orbitales frontières est sensiblement le même. Cependant la substitution entraîne une structure différente pour le cluster en raison du nombre différent de paires électroniques de squelette. La figure 9 représente les orbitales frontières de

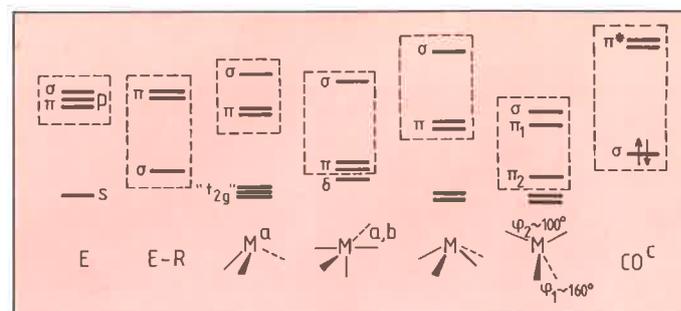


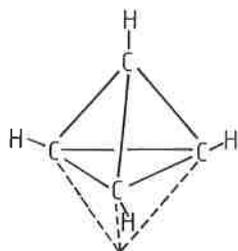
Figure 9. Quelques entités ayant un jeu similaire d'orbitales frontières.

(E: élément du groupe principal, M: métal de transition).
a) La structure électronique de ML_3 ou ML_5 se dérive aisément de celle d'un complexe octaédrique ML_6 (voir réf. 4).
b) Si le fragment est riche en électrons, seule l'OM σ est considérée comme OF.
c) Ou tout autre coordinaat isoélectronique.

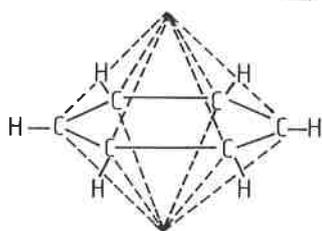
différents fragments qui possèdent tous un ensemble de trois orbitales frontières (une σ et deux π) similaire à celui de BH. Le nombre d'électrons disponibles dans ces orbitales frontières varie en fonction du numéro atomique de l'élément M ou E. Ainsi, par exemple, les fragments CH , $\text{ML}_3 d^9$, comme $\text{Co}(\text{CO})_3$ ou NiCp , de même que certains fragments $\text{ML}_5 d^5$, tel $\text{MoCp}(\text{CO})_2$, donnent 3 électrons de squelette au cluster. Un groupement P-R ou un atome de soufre en fournissent quatre. Notons enfin que l'atome de carbone d'un carbonyle peut être sommet d'un polyèdre (il apportera 2 électrons au cluster dans ce cas) en raison de la localisation préférentielle des trois orbitales frontières de CO sur cet atome*.

IV. Quelques exemples

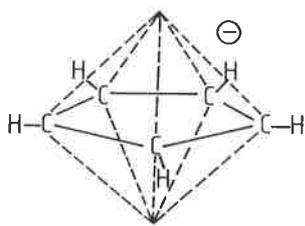
Considérons maintenant quelques exemples en série organique tout d'abord. Le tétraèdre, 2, cluster *nido* à 6 PES s'inscrit dans une bipyramide à base triangulaire dont un sommet est inoccupé. Le tétraèdre satisfaisant également au formalisme EAN, sa structure électronique peut être décrite en terme de liaisons localisées où une arête correspond à un doublet de liaison (16). Le benzène, 3, ou l'anion cyclopentadiényl, 4, tous deux inscrits dans une bipyramide (respectivement à base hexagonale et pentagonale) où deux sommets restent vacants sont des composés *arachno*. Les complexes métalliques, obtenus en coiffant chacun d'entre eux par un fragment $\text{ML}_3 d^6$ donneur de zéro électron tels que $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ou $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}^+$, sont des clusters



2 (6 PES)

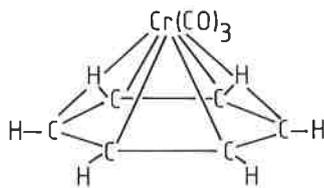


3 (9 PES)

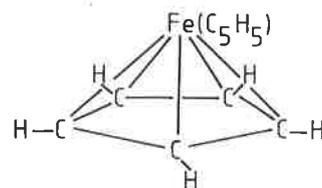


4 (8 PES)

à géométrie *nido* (pyramide à base hexagonale et pentagonale). Ainsi, le benzène-chrome-tricarbonyle (17), 5, et le ferrocène (18), 6, peuvent être vus comme des clusters *nido* avec respectivement neuf et huit PES.

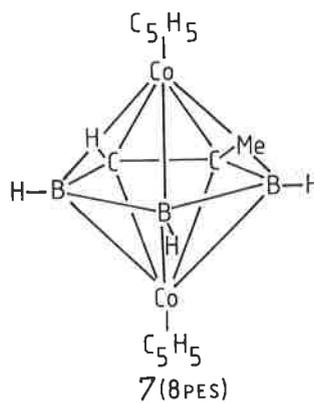


5 (9 PES)



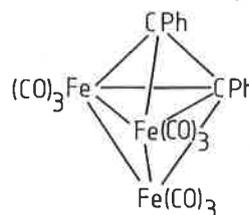
6 (8 PES)

Si l'on coiffe chacune des deux faces de C_6H_6 ou de C_5H_5^- par une entité $\text{ML}_3 d^6$, on obtient des clusters *closo*. Le composé $(\text{CpFeCpFeCp})^+$ est instable, mais le complexe isoélectronique, 7, à huit PES a pu être isolé (19).



7 (8 PES)

La structure géométrique du complexe métallique à coordinat alcyne $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{Ph}_2)$, 8 (20), est du type *closo* puisqu'elle s'inscrit dans une bipyramide trigonale. La liaison acétylénique, approximativement parallèle au plan trimétallique, est perpendiculaire à une liaison Fe-Fe. Ce complexe à cinq sommets ($n = 5$) porte $n + 1 = 6$ paires d'électrons de squelette. En effet, chacun des fragments $\text{Fe}(\text{CO})_3$ apporte 2 électrons au cluster et chacune des entités CPh en fournit 3.



8 (6 PES)

* La détermination du nombre d'électrons dans les OF d'un fragment ML_n , donc apportés à la cage cluster peut, par exemple, s'effectuer comme suit :

1) Considérer que L, quelle que soit sa nature, se comporte comme un coordinat à 2 électrons par rapport à M. Ceci revient à fixer une certaine charge formelle sur L. Si L pont plusieurs atomes métalliques, considérer qu'il donne 2 électrons à chaque atome métallique ponté.

Exemples :

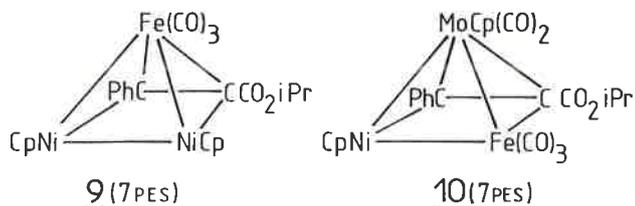
— si L est terminal : CO , NR_2^+ , CR_3^- , Cl^- , OR^- ...

— si L pont deux atomes de métal : CO^{2-} , PR_2^- .

2) Compte tenu des charges formelles des coordinats et de la charge du complexe, déduire la charge formelle de M et donc son nombre d'électrons de valence.

3) Répartir ces électrons sur les orbitales métalliques des fragments ML_n représentés figure 9 en commençant par les orbitales les plus profondes. Les électrons apportés au squelette cluster sont ceux qui se trouvent dans les OF (encadrées sur la figure 9).

Ajouter deux électrons au cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{Ph}_2$ conduit à un cluster à sept paires électroniques de squelette pour cinq sommets et par conséquent entraîne une géométrie *nido* (21). L'anion $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{R}_2]^{2-}$ n'a pas été isolé, mais des composés analogues tels que $\text{Ni}_2\text{FeCp}_2(\text{CO})_3\text{C}_2\text{R}_2$, 9, ou $\text{MoNiFeCp}_2(\text{CO})_5\text{C}_2\text{RR}'$, 10, ont été synthétisés (22). Leur géométrie *nido* est une pyramide à base « carrée » quelque peu déformée en raison de l'hétérogénéité des éléments qui la composent. Cette fois, la liaison acétylénique est parallèle à une liaison métal-métal. Remarquons que si 9 peut être considéré comme à compte d'électrons « précis », c'est-à-dire vérifiant le formalisme EAN, il n'en est pas de même pour 10 (23). En fait, la théorie PSEP prévoit plusieurs isomères *nido*



possibles pour 9 et pour 10. Les isomères reproduits sur le schéma 2 sont ceux qui gardent la base pseudocarrée « M_2C_2 » avec « liaison » C—C. Dans un cas semblable, des calculs moléculaires s'avèrent nécessaires pour évaluer la stabilité respective de ces différents édifices (24).

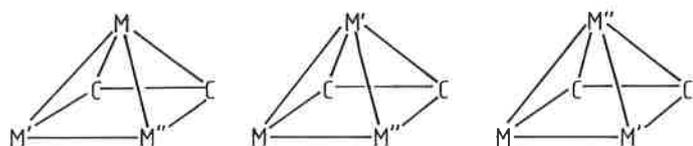
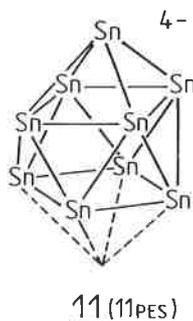


Schéma 2.

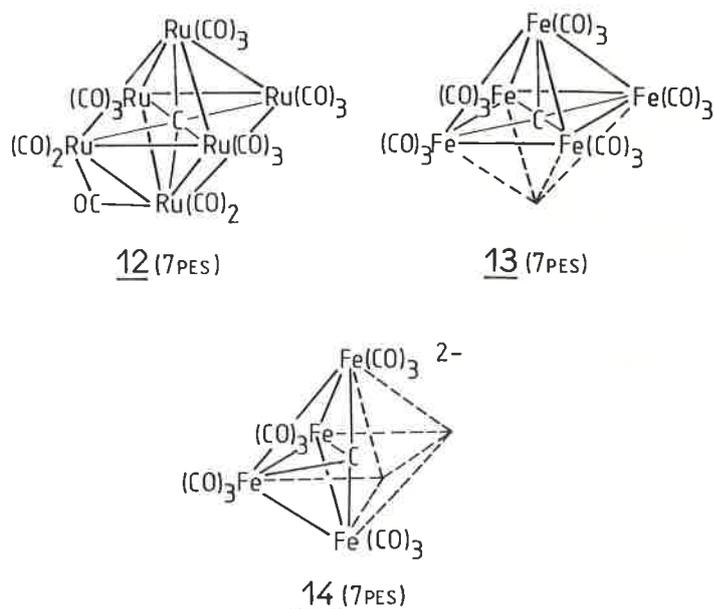
Signalons enfin l'existence de clusters dits « nus » tels Sn_4^{4-} , 11. Ce cluster **nido** est un antiprisme à base carrée monocoincée, possédant onze PES. Neuf proviennent des neuf atomes d'étain (chaque atome d'étain apporte deux de ses quatre électrons de valence) et deux de la charge (25).



IV.1. Éléments encapsulés ou exposés.

Un nombre important de clusters organométalliques possède un élément encapsulé ou exposé, situé au centre ou à proximité du centre du polyèdre fondamental (26). Cet élément peut être l'hydrogène ou un élément du groupe principal (C, N, Si, P...). Les trois clusters qui suivent, ayant comme géométrie de base l'octaèdre, montrent un atome de carbone encapsulé comme dans 12 ou exposé comme dans 13 et 14 (27-29). Pour de tels clusters, le compte de paires électroniques de squelette inclut la contribution des quatre électrons de valence de l'atome de carbone, bien que celui-ci n'occupe pas un sommet du polyèdre. Les clusters résiduels $Ru_6(CO)_7^{+}$, $Fe_5(CO)_5^-$ et $Fe_4(CO)_2^{2-}$, obtenus formellement en enlevant le noyau C^{4+} , adoptent les structures appropriées (respectivement **closo**, **nido** et **arachno**) requises pour des composés à 7 paires d'électrons de squelette

Cependant, le rôle de l'élément encapsulé ou exposé ne se limite pas à apporter ses électrons de valence au cluster. En effet, ses quatre orbitales de valence interagissent fortement avec les orbitales du squelette cluster formant ainsi une forte liaison de type covalent entre l'élément considéré et la cage cluster. La figure 10 montre la filiation simplifiée entre les orbitales moléculaires occupées du squelette cluster avant et après



introduction de l'élément encapsulé ou exposé. Les clusters à élément exposé ont, ces derniers temps, suscité un intérêt certain ; recherche de clusters à haute réactivité, simulation des surfaces (30)... Toutefois, les orbitales atomiques de l'élément exposé se trouvent principalement engagées dans des orbitales moléculaires très stabilisées ou très déstabilisées. Il en résulte généralement une faible réactivité des éléments exposés comme l'ont montré des études expérimentales et théoriques (31). Ceci ne présage en rien de la réactivité du cluster lui-même.

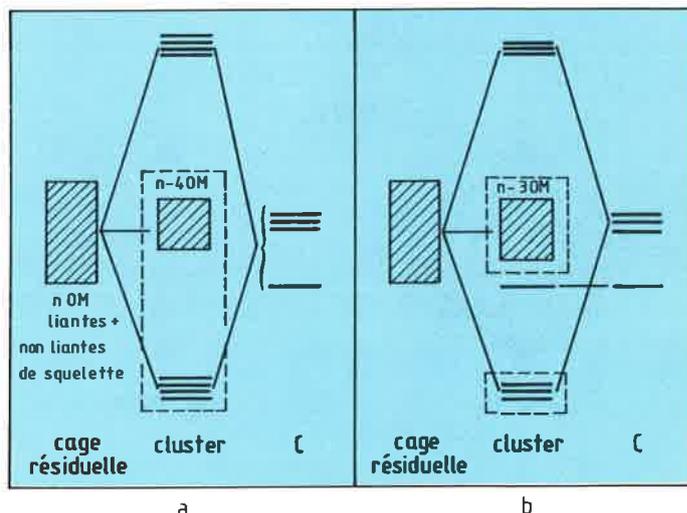
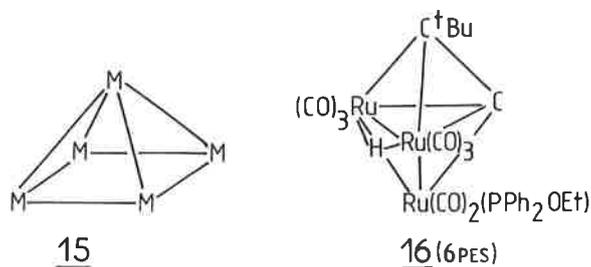


Figure 10
 a) Schéma orbitalaire d'un cluster avec élément exposé ou encapsulé.
 b) Schéma orbitalaire d'un cluster avec un atome nu comme sommet.

La présence d'un atome encapsulé ou exposé tend à accroître la stabilité thermique et cinétique du cluster en stabilisant certaines OM occupées (comme le montre la figure 10 a) et en accroissant l'écart énergétique HO-BV. Ceci explique probablement pourquoi des composés des métaux de transition de type 13 ont été synthétisés alors qu'aucun cluster tel que 15 n'a pas, à notre connaissance, encore été isolé.

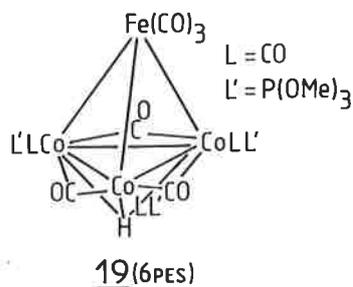
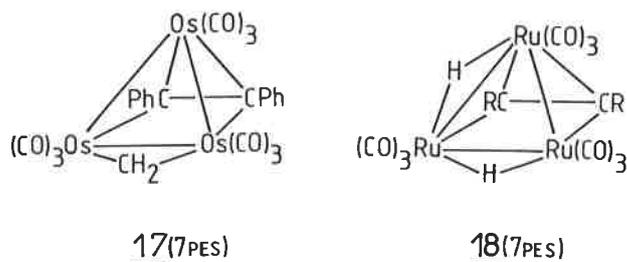
A ce stade, il nous semble opportun d'insister sur la différence

entre un atome encapsulé ou exposé et un atome « nu » sommet d'un cluster. Comme nous venons de le voir, dans le premier cas, l'atome participe à la cohésion du cluster avec ses quatre orbitales de valence et leurs électrons. En revanche, dans le second cas (figure 9), seules trois orbitales de valence et les électrons qu'elles contiennent sont impliqués dans la « liaison cluster ». Une orbitale, de type σ (orbitale s ou hybride sp) reste peu perturbée, occupée par une paire libre non liante (figure 10 b). Ainsi, si l'atome de carbone donne tous ses électrons à la cage cluster dans les composés de type 12, 13, 14, il en fournit seulement deux dans le composé 16 (32) où il occupe un sommet du polyèdre fondamental.

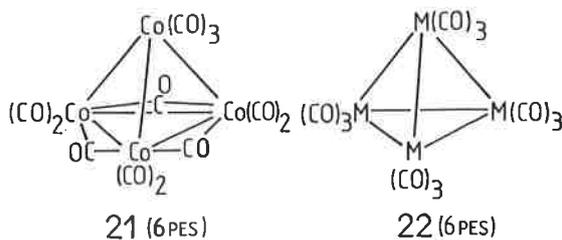
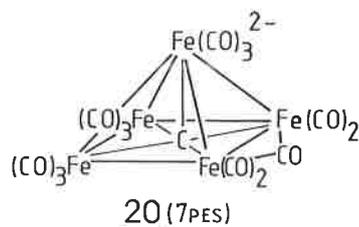


IV.2. Coordinats ponteurs.

Lorsque les coordinats pontent une arête ou une face d'un cluster, on peut considérer qu'ils apportent leurs électrons au squelette cluster tout comme les hydrogènes ponteurs des boranes nido et arachno. A titres d'exemple, les clusters 17, 18, sont des clusters nido à cinq sommets et sept PES où la septième est fournie par le ou les groupements ponteurs (33-34). De même, dans 19, complexe nido, l'électron apporté par l'hydrogène coiffant une face métallique permet d'atteindre le compte des 6 PES requises (35).



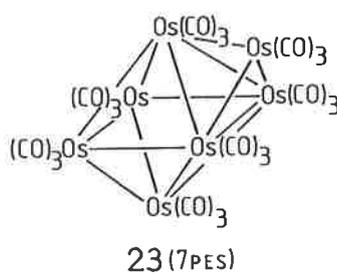
Il faut toutefois faire la différence entre les coordinats ponteurs en « sus » comme CH₂ ou H dans 17-19 et les coordinats dits « normaux » comme les carbonyles ponteurs dans 19, 20 (36) ou 21 (37) qui permettent aux atomes métalliques d'obtenir leur coordination locale ML₃, ML₄ ou ML₅ décrite figure 9. Ainsi dans 21, les trois coordinats carbonyle pontant trois atomes de cobalt confèrent à ces trois atomes une coordination locale ML₄ pseudotétraédrique. Si les trois carbonyles sont comptés formellement chargés 2⁻, le cluster 21 se décompose en trois fragments ML₄ d⁷ donnant 3 × 3 = 9 électrons et un fragment ML₃ d³, également donnant 3 électrons (figure 9), fournissant ainsi les 6 PES requises par la géométrie nido. L'isomère



non ponté de type 22, formé de quatre fragments ML₃ d⁹ est aussi un cluster nido à 6 PES. Ces deux isomères, analogues organométalliques du tétraédrane sont tous les deux conformes à la théorie PSEP. Leurs structures électroniques sont d'ailleurs fort voisines (38) et l'équilibre 21 ⇌ 22 est observé en solution (39). Si Co₄(CO)₁₂ cristallise sous la forme 21, Ir₄(CO)₁₂ est, en revanche, de type 22 à l'état solide (40).

IV.3. Fragments organométalliques ponteurs.

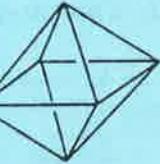
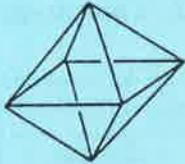
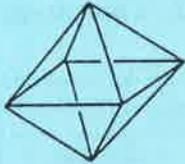
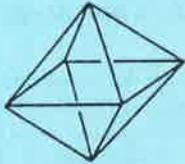
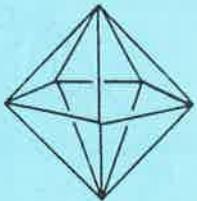
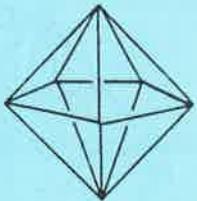
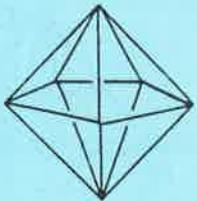
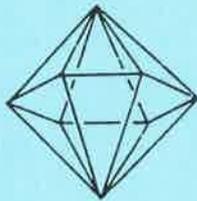
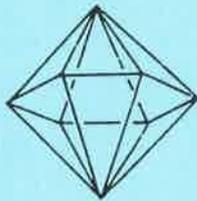
Un groupement métallique ML₃ où M représente un métal de transition peut ponter une face triangulaire d'un cluster. Dans ce cas l'interaction entre les OM de ce fragment ponteur et celles de la cage cluster est du même type que celle représentée figure 10 b. Le fragment ML₃ agit donc comme un coordiant donnant ses électrons à la cage cluster. C'est le principe du capuchon développé par Mingos et collaborateurs (41). A titre d'exemple, le complexe Os₇(CO)₂₁, 23, définit un octaèdre monocoffré (42). C'est un cluster closo à six sommets et sept PES (six proviennent des six unités Os(CO)₃ de l'octaèdre, une du fragment coiffant une des faces de l'octaèdre. Notons que le principe du capuchon ne concerne pas uniquement les fragments ML₃ mais aussi toute entité comportant un jeu d'OF équivalent (figure 9). Il existe en particulier des exemples de carbonyle pontant une face triangulaire.



Ces dernières années, un nombre important de clusters organométalliques comportant des entités Au-PR₃ (43) a été synthétisé. Comme on peut le voir sur le complexe Fe₅C(CO)₁₄(AuPEt₃)₂, 24, le fragment Au-PR₃ peut ponter une arête ou une face d'un cluster (44). Un tel fragment est généralement considéré comme un simple hydrogène ponteur. En effet, on peut admettre qu'en première approximation Au-PR₃ présente une seule orbitale frontière de symétrie σ occupée par un électron tout comme CH₃ ou H (45).

Il en est de même pour des fragments tels que MPR₃ (M = Ni⁻, Cu, Ag) ou Hg-R (48). La série des complexes 25, 26, 27 illustre

Tableau 2. Récapitulatif des clusters

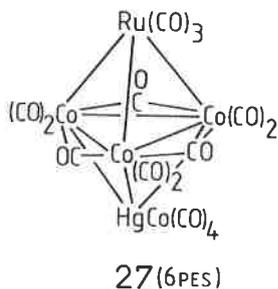
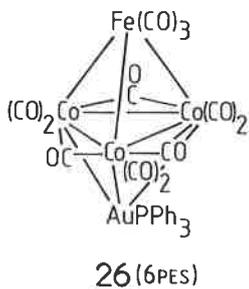
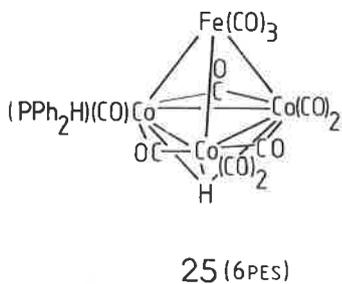
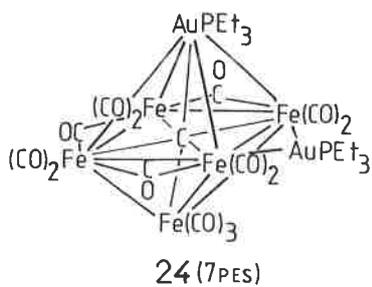
Composés	Nombre de sommets occupés	Nombre de PES	Structure	Polyèdre fondamental
C_4H_4 , <u>2</u> ; $HFeCo_2(CO)_9(P(OMe)_3)_3$, <u>19</u> ; $Co_4(CO)_{12}$, <u>21</u> ; $Ir_4(CO)_{12}$, <u>22</u> ; $HFeCo_3(CO)_{11}(PPh_2H)$, <u>25</u> ; $FeCo_3(CO)_{12}(AuPPh_3)$, <u>26</u> ; $RuCo_3(CO)_{12}(HgCo(CO)_4)$, <u>27</u> .	4	6	Pyramide à base triangulaire nido	
$Fe_3(CO)_9C_2Ph_2$, <u>8</u> ; $HRu_3(CO)_8(PR_3)(CC^tBu)$, <u>16</u>	5	6	Bipyramide à base triangulaire closo	
$Ni_2FeCp_2(CO)_3C_2R_2$, <u>9</u> ; $MoNiFeCp_2(CO)_5C_2RR'$, <u>10</u> ; $Fe_5(CO)_{15}C$, <u>13</u> ; $Os_3(CO)_9(\mu-CH_2)C_2R_2$, <u>17</u> ; $H_2Ru_3(CO)_9C_2R_2$, <u>18</u> ; $[Fe_5(CO)_{14}C]^{2-}$, <u>20</u> ; $Fe_5(CO)_{14}C(AuPEt_3)_2$, <u>24</u>	5	7	Pyramide à base carrée nido	
$Ru_6(CO)_{17}C$, <u>12</u> ; $Os_7(CO)_{21}$, <u>23</u> .	6	7	Octaèdre closo	
$[Fe_4(CO)_{12}C]^{2-}$, <u>14</u>	4	7	Papillon arachno	
$C_5H_5^-$, <u>4</u>	5	8	Pentagone arachno	
$(C_5H_5)_2Fe$, <u>6</u>	6	8	Pyramide à base pentagonale nido	
$(C_5H_5)_2Co_2C_2B_3H_4Me$, <u>7</u>	7	8	Bipyramide à base pentagonale closo	
C_6H_6 , <u>3</u>	6	9	Hexagone arachno	
$(C_6H_6)Cr(CO)_3$, <u>5</u>	7	9	Pyramide à base hexagonale nido	
Sn_9^{4-} , <u>11</u>	9	11	Antiprisme à base carrée monocoeffé nido	

bien l'analogie isolobale entre H, $AuPR_3$ et Hg-R (46-48). Chacun de ces groupements ponteurs apporte l'électron qui vient compléter le compte des 6 PES pour un cluster tétraédrique.

$Au-PR_3$ ne satisfont pas aux règles de la théorie PSEP en raison de la non-équivalence entre le jeu d'orbitales de ce fragment et celui de B-H ou de ML_3 (45 b, 49).

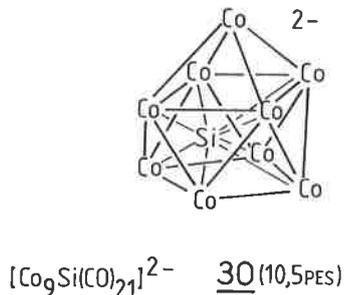
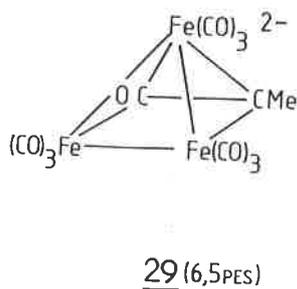
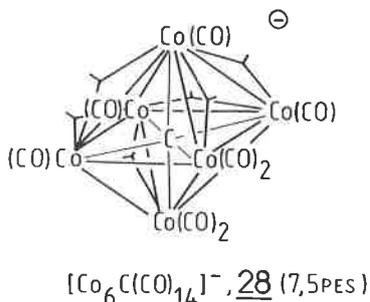
Les clusters constitués exclusivement ou en majorité de fragments

Le tableau 2 regroupe les différents exemples de clusters choisis.



V. Clusters à nombre impair d'électrons.

Il existe quelques cluster paramagnétiques à $2n + 1$ électrons de squelette ayant fait l'objet d'une détermination structurale. Suivant les cas, ils adoptent soit la structure correspondant à



un compte de n PES comme $[(\text{Co}_6\text{C}(\text{CO})_{14})^-]$ 28, géométrie *closo* à 7,5 PES (50), soit celle correspondant à $n+1$ PES comme 29, géométrie *nido* à 6,5 PES (51) ou 30, complexe *nido* à 10,5 PES (52). Par conséquent, l'oxydation ou la réduction monoélectronique d'un cluster diamagnétique se fera suivant les cas avec ou sans rétention de géométrie (53).

VI. Nombre total d'électrons de valence et nombre de PES.

Il est fréquent de voir les clusters organométalliques caractérisés par leur nombre total d'électrons (2c). Ce nombre peut bien entendu être relié au nombre de PES de la façon suivante :

$$n_{\text{total}} = 2n_{\text{PES}} + n_{\text{NL}} + n_{\text{coord.}}$$

où

— n_{NL} est le nombre d'électrons de valence occupant les orbitales non liantes du fragment métallique (orbitales profondes — voir figure 9) ;

— $n_{\text{coord.}}$ représente le nombre d'électrons des paires libres des coordinats utilisés dans les liaisons datives avec les atomes métalliques.

L'utilisation de n_{PES} plutôt que n_{total} a l'avantage de permettre la comparaison (d'un point de vue électronique) de clusters de nature différente. Ainsi, les clusters B_5H_9 , $\text{Ni}_2\text{FeCp}_2(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{Ph}_2)$, 9, et $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$, 13, sont analogues du point de vue électronique (géométrie *nido* à 7 PES). Pour un cluster constitué uniquement de fragments ML_3 et/ou ML_5 et/ou ML_4 conique ou pseudo-tétraédrique (figure 9), la valeur de $n_{\text{NL}} + n_{\text{coord}}$ est de douze fois le nombre d'atomes de métal. En effet, pour ces fragments, il y a six paires d'électrons de valence qui ne participent pas à la cohésion du cluster : 3 paires libres métalliques plus 3 doublets de liaison M-L pour un fragment ML_3 ; une paire libre métallique plus 5 doublets de liaison M-L pour ML_5 ; deux paires libres métalliques plus 4 doublets de liaison M-L pour ML_4 conique ou pseudo-tétraédriques.

VII. Limites et extension de la méthode PSEP.

Le champ d'application de toute théorie, aussi générale soit-elle, n'est pas illimitée. La théorie PSEP n'échappe pas à cette règle et souffre d'un certain nombre d'exceptions (54).

La principale limitation de cette théorie se confond avec celle de l'analogie isolobale. En effet, analogie ne signifie pas identité absolue. Ainsi, les orbitales frontières des fragments représentées sur la figure 9 présentent quelques différences en énergie ou en étendue spatiale... D'autre part, les orbitales métalliques profondes des fragments ML_n peuvent jouer un certain rôle. Il en résulte que la structure électronique d'un cluster organométallique, bien que comparable, sera quelque peu différente de celle de son équivalent borane. En particulier, l'écart énergétique entre le groupe des OM liantes/non liantes et le groupe des OM antiliantes est généralement plus faible dans le cas des clusters organométalliques.

Il arrive même que certaines orbitales faiblement antiliantes situées à relativement basse énergie se retrouvent peuplées, conduisant ainsi à des clusters à compte excédentaire d'électrons tels que 31-33 (55-57).

Le diagramme orbitalaire de 33, reporté figure 11, n'est pas, bien entendu, fondamentalement différent de celui du borane correspondant (figure 6). Cependant, le niveau b_u à caractère π antiliant, placé très haut énergétiquement dans le cas du borane, « décroche » dans le cas du cluster métallique et se retrouve au milieu d'un large écart énergétique entre les deux groupes d'OM

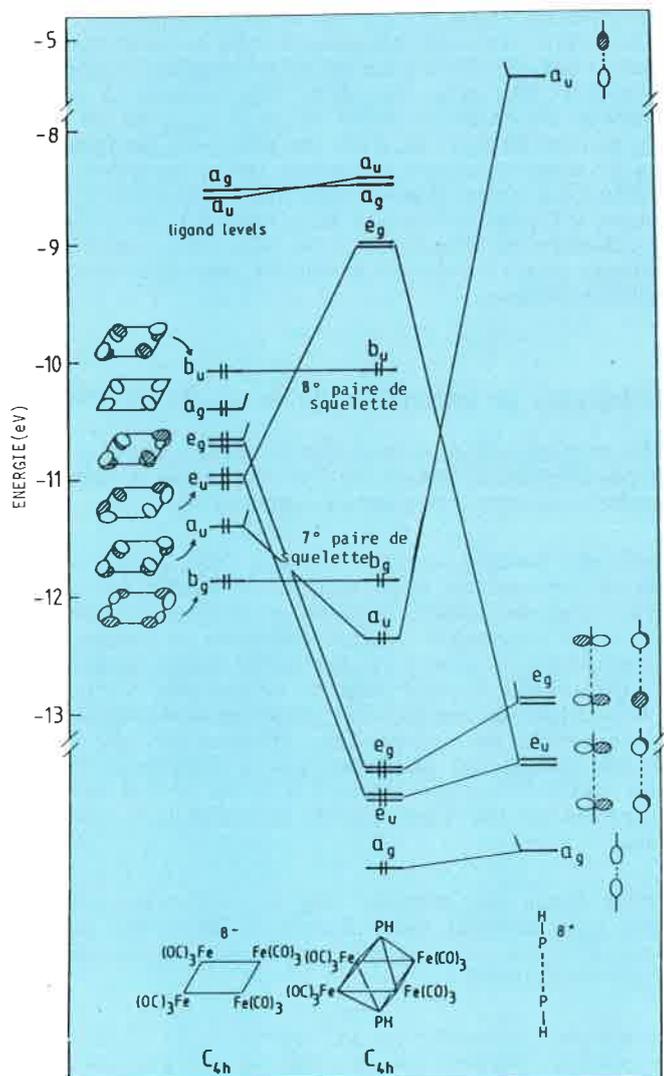
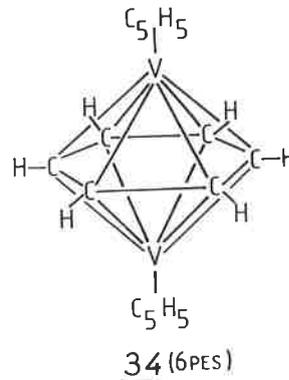
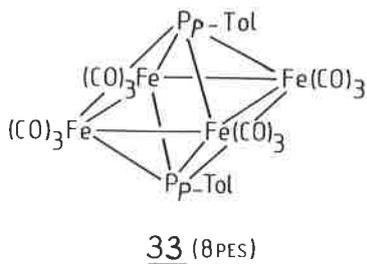
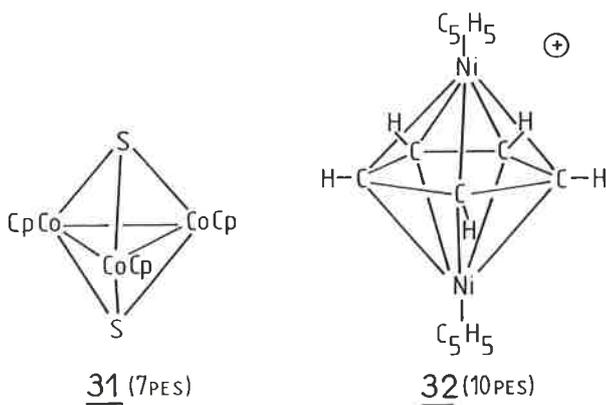
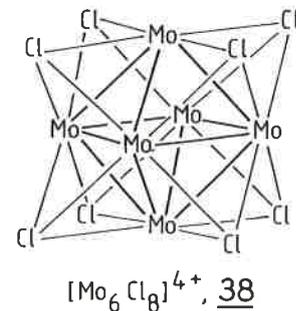
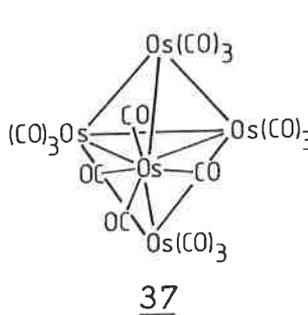
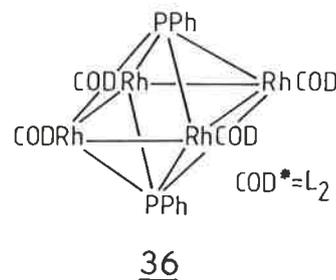
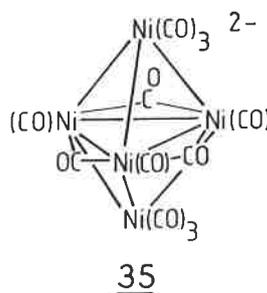


Figure 11. Diagramme orbitalaire de $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{PH})_2$, 33.

liantes/non liantes et antiliantes. Pour cette famille de composés closo à six sommets, deux comptes électroniques sont ainsi possibles : le compte « excédentaire » de 8 PES ou le compte « normal » de 7 PES selon que ce niveau b_u est peuplé ou non (15 b). Le même phénomène est observé dans les composés de type 31 (58) ou 32 (59). Dans ce dernier, les deux PES excédentaires se trouvent dans un niveau intermédiaire doublement dégénéré. Des comptes déficitaires en électrons sont parfois aussi observés. Ainsi, toujours dans la famille des composés « sandwichs », le complexe 34 possède 6 PES au lieu des 8 prévues par la théorie PSEP (60-61).

Rappelons enfin que les règles de la théorie PSEP ne s'appliquent qu'aux clusters construits à partir de fragments qui possèdent un jeu d'orbitales frontières similaire à celui de BH. Nous avons déjà vu que les clusters de l'or ne satisfont pas à la théorie PSEP ; il en est de même pour des clusters possédant des fragments non coniques tels ML_3 plan, ML_2 , ML_4 plan ou de symétrie C_{2v} . La figure 12 montre les différences entre les jeux d'OF de ces fragments et celui de l'entité $\text{M}(\text{CO})_3$ pyramidale (C_{3v}). Chacune des structures 35-38 est représentative de clusters ayant des fragments non coniques (62-65). Notons que l'édifice octaédrique $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$, 38, contenu dans $[(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6]^{2-}$ est semblable à ceux rencontrés dans bon nombre de clusters chalcogénés ou halogénés, notamment dans les phases de Chevrel (66). Dans ce motif octaédrique $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)^{4+}$, chaque atome de molybdène est en coordination ML_4 plane. Il participe à la cohésion du cluster au moyen de quatre OF (figure 12). Le nombre d'OM liantes de squelette, donc de PES, est alors de douze (67) ; on a donc un compte de cinq PES de plus que dans un cluster octaédrique satisfaisant à la théorie PSEP.



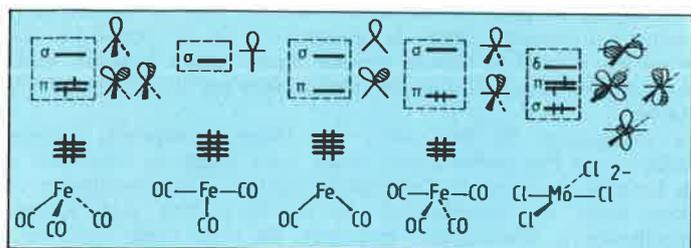
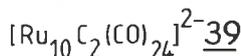
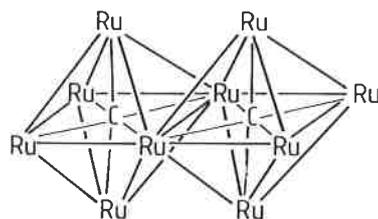


Figure 12. Comparaison des OF de fragments non coniques avec celles du fragment ML_3 conique (C_{3v}).

Toutefois, dans certains cas, une filiation avec les clusters du bore peut être établie. Par exemple, le cluster $Rh_4(COD)_4(PPh)_2$, 36, où les atomes de rhodium sont en coordination locale ML_2 , possède six PES au lieu des sept prévues par la théorie PSEP pour une telle géométrie. La figure 12 montre qu'une entité ML_2 possède une OF de symétrie π de moins qu'une entité ML_3 . Il s'ensuit que l'OM occupée b_g de la figure 11, bâtie sur cette OF manquante, n'existera pas dans le cas du complexe au rhodium. Ainsi, les complexes de type 36 auront une PES de moins que les complexes de type 33, soit six ou sept PES au lieu de sept ou huit, selon que l'OM b_u se trouve vacante ou occupée (15 b).

L'extension de la théorie PSEP à ce genre de clusters comportant des fragments non coniques ML_2^* ou ML_4 a été développée par Mingos et coll. (68). Ils ont établi de nouvelles règles de comptage

d'électrons et étudié les sites préférentiels des différents fragments non coniques dans ce type de composés. De plus, ces mêmes auteurs s'intéressent actuellement à l'extension de la théorie PSEP aux clusters condensés (69) qui se partagent un sommet, une arête comme dans 39 (70) ou une face.



Nous ne parlerons pas ici des clusters moléculaires à haute nucléarité qui ne satisfont pas à la théorie PSEP en raison du faible rapport nombre de coordinats/nombre d'atomes métalliques. Pour plus de détails on se reportera aux travaux cités référence (71).

En conclusion de cette première partie, on peut dire que, malgré ses limites, la théorie PSEP associée au principe d'analogie isolobale reste, et de loin, l'approche la plus générale permettant une meilleure compréhension de la structure de nombreux clusters moléculaires.

B. Réactivité et fluctuation de complexes polymétalliques.

Ces nouveaux concepts ne sont pas limités aux problèmes structuraux, mais peuvent aussi rendre compte de la chimie de ces espèces et de leur comportement spectroscopique. Ce déplacement de perspective offre des possibilités de développement vertigineuses quoique encore peu explorées. Il s'agit là, sans aucun doute, d'une nouvelle voie de recherche pour l'expérimentateur tenté par la rationalisation. Dans le souci d'y sensibiliser le lecteur, nous donnons ci-après des exemples, non exhaustifs mais significatifs, de réactivité des clusters expliqués, voire même prédits, à l'aide de la théorie PSEP, ainsi qu'un aperçu de leur spectroscopie.

I. Fluctuation des clusters à vacance de coordination

Les clusters tétraédriques avec douze électrons de squelette sont parmi les plus répandus et peuvent être regardés de deux manières ainsi qu'explicité en (A). On peut les considérer en effet comme ayant des liaisons localisées avec une paire d'électrons le long de chacun des côtés du tétraèdre. C'est le parti-pris de la règle EAN des dix-huit électrons. En conséquence, on peut estimer que les six paires électroniques sont délocalisées et en conséquence la molécule est formellement une bipyramide trigonale *nido*. Naturellement, un tel point de vue peut ne recouvrir qu'une pure différence sémantique. Pourtant des données récentes en spectroscopie de photoélectron sur les systèmes $R C Co_3(CO)_9$ sont en faveur d'une délocalisation électronique au sein de la sphère cluster (72). De plus, dans le complexe 19, l'hydrogène triplement

ponteur (35) paraît jouer le même rôle que les hydrogènes ponteurs dans les boranes *nido*.

En conséquence, si les clusters tétraédriques sont vus comme des pyramides trigonales *nido*, ils possèdent un site de coordination vacant à la surface du polyèdre. On peut donc admettre qu'ils sont coordinativement insaturés et plus réactifs que ne le laisse entendre la règle des dix-huit électrons. On peut aussi estimer que cette vacance autorise quelque flexibilité structurale. Bien entendu, il faut que la barrière d'énergie d'activation du processus soit suffisamment basse et que la structure des espèces soit adaptée à la disquisition de tels phénomènes.

Comme indiqué au schéma 3, on peut réduire systématiquement la symétrie de $(RC \equiv CR)Co_2(CO)_6$ 40 (C_{2v}) en C_s 41 en utilisant

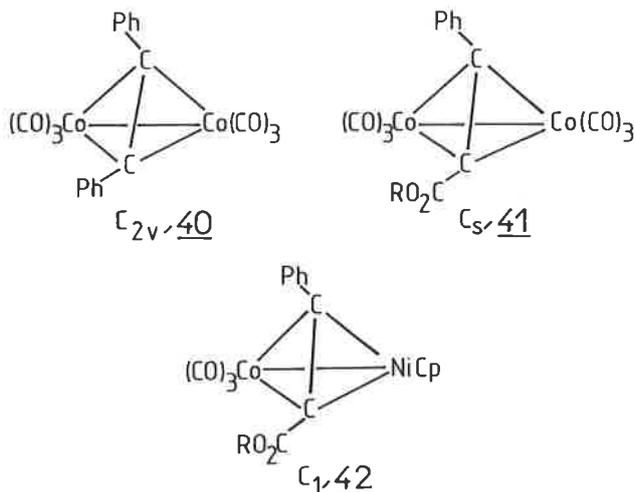


Schéma 3.

* La présence d'un seul fragment ML_2 dans un cluster ne comportant, par ailleurs, que des fragments ML_n « coniques » ne perturbe pas les règles de la théorie PSEP.

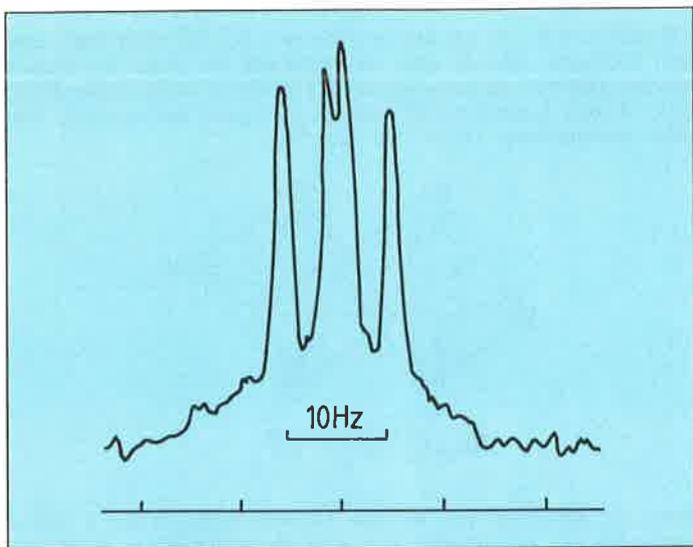
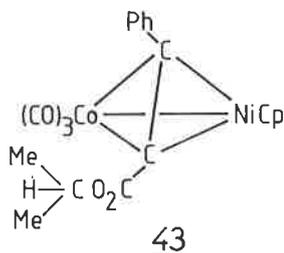


Figure 13. Spectre ^1H RMN à 400 MHz de 43.

un alcyne dissymétrique et en C_1 par l'emploi de deux métaux différents comme dans $(\text{RC}\equiv\text{CR}') \text{CpNiCo}(\text{CO})_3$ 42 (73). Cette molécule est maintenant chirale et l'incorporation d'un groupe isopropyle comme dans 43 fournit deux méthyles diastéréotopes dont l'équilibration en RMN traduirait un processus de racémisation du cluster.



La figure 13 montre le spectre ^1H RMN à 400 MHz des groupes isopropyle de 43. A la température de la pièce, l'interconversion des méthyles diastéréotopes est lente sur l'échelle des temps de la RMN et donc chaque méthyle se présente comme un doublet. A 100°C les pics coalescent et l'énergie d'activation pour ce processus est -21 kcal/mole . Hoffmann *et al.* (74) ont calculé une barrière de $20,5 \text{ kcal/mole}$ pour le processus d'interconversion plan \rightleftharpoons tétraèdre montré ci-dessous :

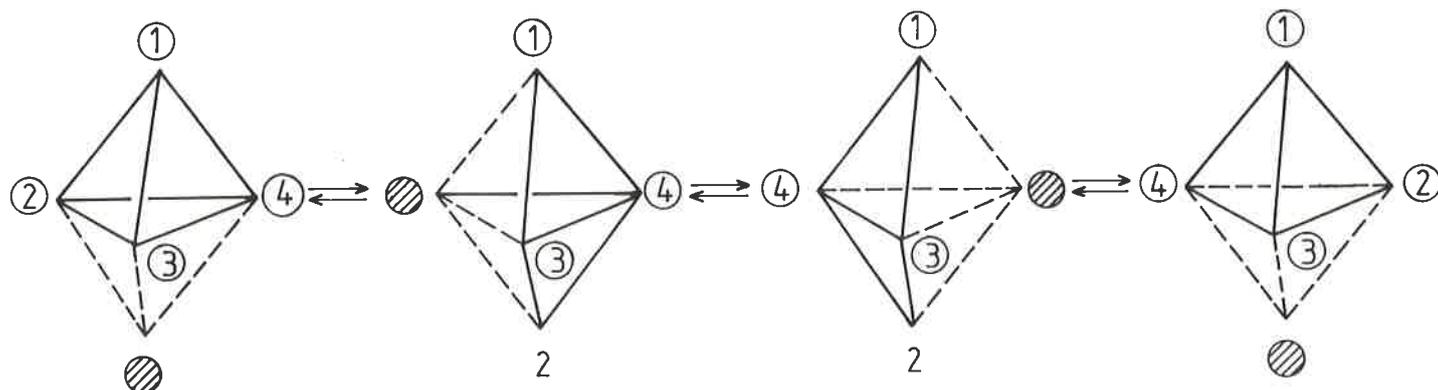
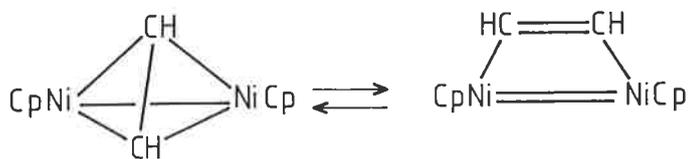
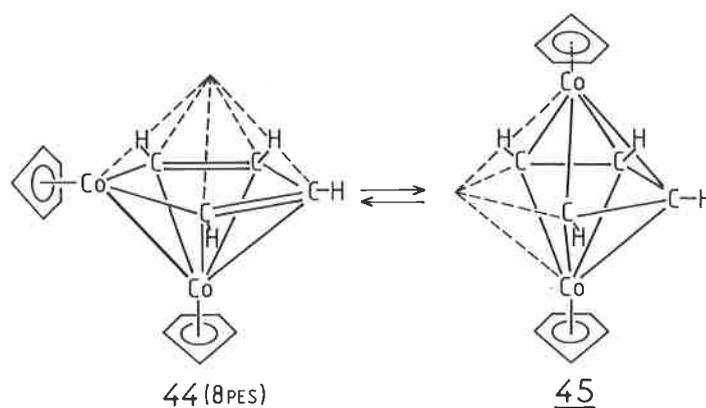


Figure 14.

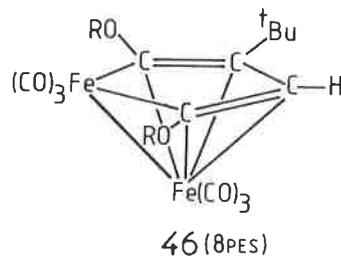
Cependant, on peut parfaitement concevoir que la racémisation pourrait intervenir selon le mécanisme de la figure 14. Ce processus n'implique pas la scission d'une liaison formelle, mais la migration d'un sommet du cluster vers un site vacant de la surface.

Ce phénomène de fluctuation des sommets requiert d'autres études pour être parfaitement établi, mais gagne en crédibilité à la lumière de nombre d'exemples récents. Cette éventualité se pose donc en complément de la fluctuation des ligands périphériques (carbonyles, hydrures, etc.) qui, elle, est bien documentée et largement étudiée (75).

C'est ainsi que dans la molécule $(\text{CpCo})_2\text{C}_4\text{H}_4$ 44, les deux groupes CpCo sont équilibrés à haute température (76). On voit que cette molécule est identifiable à une bipyramide pentagonale nido à 8 PES. Sa fluctuation en RMN est maintenant explicable, peut-être via la structure nido 45 montrée ci-dessous :

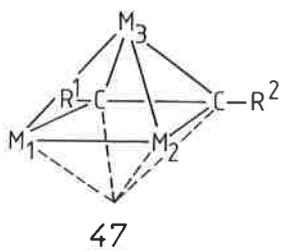


Un raisonnement analogue peut être appliqué à la racémisation facile du ferro-ferradiène 46 de Whiting (77) :



Il existe aussi de nombreux systèmes dans lesquels cinq fragments sont assemblés dans ce qu'on peut considérer comme une bipyramide à base carrée nido. Ainsi, le modèle général ci-

dessous, 47, possède trois fragments métalliques et les deux autres sommets sont dérivés d'un acétylène (ou, à l'occasion, proviennent de la juxtaposition de deux unités carbyne).



Les premières études de fluctuation des sommets dans les systèmes M_3C_2 datent du milieu des années 70 (78-83) et concernent surtout des systèmes de type $Cp_3Rh_3(CO)_2C_2R_2$ ou



Cependant les clusters hétérométalliques chiraux permettent de résoudre complètement le problème de fluctuation des sommets dans ces systèmes **nido** (23,84). Les modèles ayant servi à cette étude sont indiqués au schéma 4. Les barrières d'énergie sont de l'ordre de 15 kcal/mole dans ces molécules.

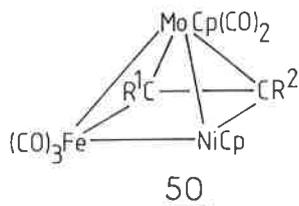
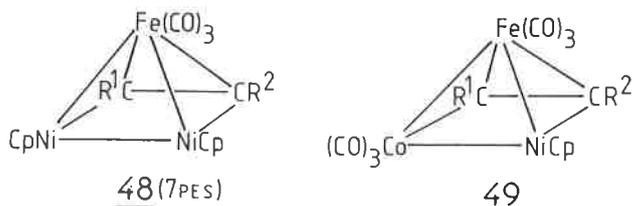
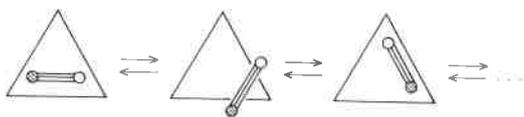
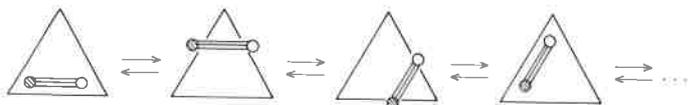


Schéma 4.

Il a été possible d'exclure l'hypothèse la plus immédiate qui est la simple rotation de l'alcyne à la périphérie du triangle métallique :



Un autre mouvement possible, vu de dessus, se rapproche d'un modèle « essuie-glace » postulé par Hoffmann et Schilling (85) :



Il faut cependant tenir compte du fait que l'acétylène doit également tourner selon l'axe de la triple liaison, car les substituants ne sont pas colinéaires avec les carbones de l'alcyne. La réduction du problème au cas du système $C_5H_5^+$ étudié par Hoffmann et Stohrer (86) donne le mouvement décrit au schéma 5 qui a le même effet qu'une rotation d'alcyne.

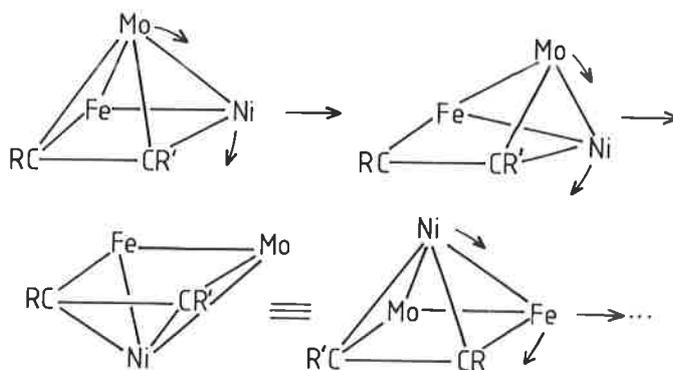


Schéma 5.

Naturellement, le réarrangement des clusters **closo** requiert des énergies d'activation beaucoup plus élevées que celles des clusters **nido** qui possèdent une vacance sur la surface du polyèdre ; ceci est illustré en série du carborane icosaèdre, $C_2B_{10}H_{12}$ (87), 51 (schéma 6).

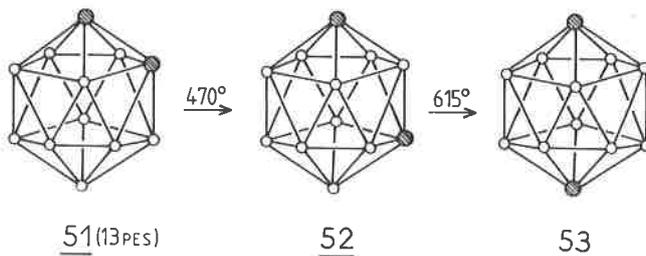


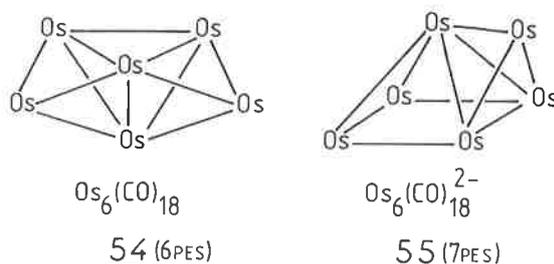
Schéma 6.

En accord avec cette vue, Geoffroy a montré qu'un cluster **closo** de métal de transition peut se réarranger, mais seulement sur l'échelle des temps chimique (lente) plutôt que sur celle de la RMN beaucoup plus rapide (88).

II. Réactions de transferts électroniques

Le type le plus simple de réaction chimique est l'addition ou la soustraction d'électrons. Ces transferts électroniques sont privilégiés en série des clusters, que ceux-ci soient naturels (clusters Fe-S des protéines) (89) ou synthétiques (90) (réservoirs d'électrons). La théorie PSEP rend compte parfaitement de la réactivité et des modifications structurales de ces systèmes délocalisés soumis à des transferts électroniques. Prenons le cas de $Os_6(CO)_{18}$ 54 qui est aisément réduit en $Os_6(CO)_{18}^{2-}$ 55 (91).

Le composé 54 se décrit (cf. A-IV.3) comme un tétraèdre **nido** à 6 PES bi-coiffé par $Os(CO)_3$ ou comme une bipyramide trigonale **closo** coiffée par $Os(CO)_3$. L'adjonction d'une paire électronique intervient avec modification de la géométrie du cluster qui, par ouverture d'une « liaison » et relaxation géométrique vers une structure **nido** (cf. A-I.2), devient 55, pyramide tétragonale à 7 PES coiffée par $Os(CO)_3$.



III. Action de réactifs monodentés non métalliques

Ces réactifs qu'ils soient électrophiles ou nucléophiles peuvent intervenir avec ou sans modification de la forme des clusters concernés. Voyons quelques exemples significatifs.

La séquence réactionnelle décrite schéma 7 intervient sans altération du compte électronique ni de la structure des édifices polymétalliques (92).

Tous ces clusters 56, 57, 58, possèdent 6 PES, quel que soit le réactif mis en jeu : H^+ et Me_3O^+ . Ces électrophiles attaquent la sphère externe dans des zones accessibles de plus grande densité électronique et ne perturbent pas l'équilibre de l'édifice. Ceci n'est pas toujours le cas. L'exemple ci-dessous en est l'illustration. La protonation du CO se traduit par une telle perturbation de la molécule qu'un réarrangement avec perte d'oxygène s'ensuit (93) (schéma 8).

Shriver a identifié chaque étape de la réduction, proton induite, du monoxyde de carbone coordiné dans 59 en méthane, selon :



Cette réaction intervient par formation de 63 $HFe_4(CO)_{12}(CH)$ suivie de sa protolyse. On passe, par protonation : 60, 61, suivie d'une perte de ligand, 62, d'un cluster à 6 paires d'électrons de squelette 59 à une entité **arachno** à 7 PES 62. Il est donc normal, à la lumière de la théorie PSEP, que cette évolution s'accompagne d'une modification structurale. Les squelettes effectivement caractérisés sont parfaitement compatibles avec ce point de vue.

L'exemple ci-après (schéma 9) montre l'addition d'un ligand à deux électrons L sur un édifice bipyramide à base carrée 64 sans altération de l'édifice (94). Le ligand entrant est accommodé dans la sphère des ligands.

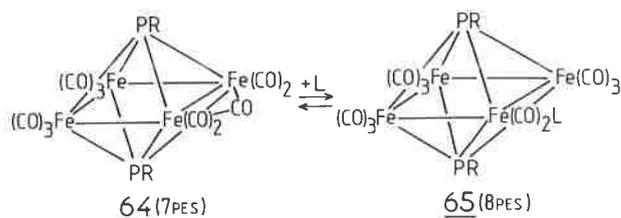


Schéma 9.

Le cycle d'addition/élimination de ligands à 2 électrons (CO, PR_1) dans $64 \rightleftharpoons 65$ correspond à des substitutions de CO et pourrait ne pas être sans incidence en catalyse. L'explication du phénomène rencontré au schéma 9 a été donnée précédemment (A-VII). Le précurseur 64 présente le compte électronique normal de 7 PES compatible avec la structure décrite. Dans ces espèces, on peut peupler aisément des orbitales faiblement antiliantes de basse énergie, d'où la synthèse de 65 à 8 PES avec préservation du squelette. Cet exemple démontre la nécessité d'approfondir la théorie PSEP dans certains cas particuliers.

Il n'en demeure pas moins que les additions/éliminations de CO avec modification de squelette restent la règle, ainsi qu'on le voit dans l'exemple du schéma 10 (95).

Ces interconversions qui permettent de passer de squelettes **nido**/66 (6 PES, 4 sommets), puis **arachno** 67 (7 PES, 4 sommets), à **hypho** 68 sont explicables dans le cadre général du comptage des électrons des clusters présenté ici. Il est intéressant de noter que des structures apparentées à 66, conduisent au phénomène de mémoire stéréochimique lors de ces réactions d'ouverture et de fermeture (96). L'activité optique est en effet maintenue.

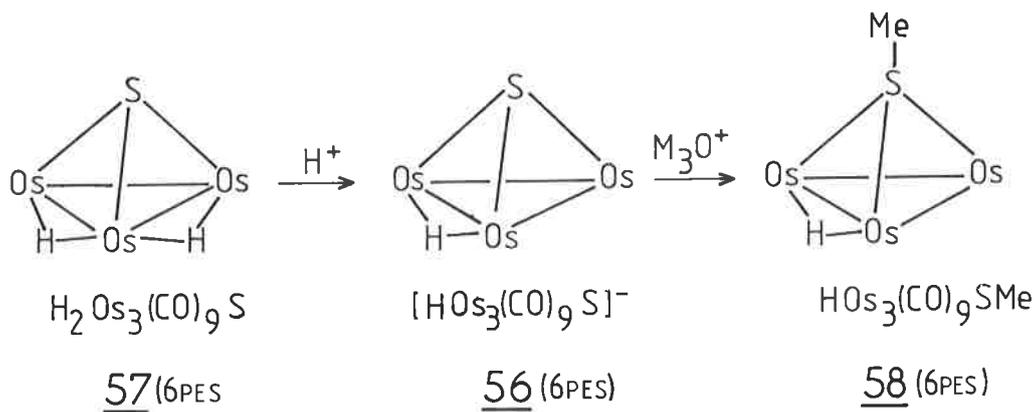


Schéma 7.

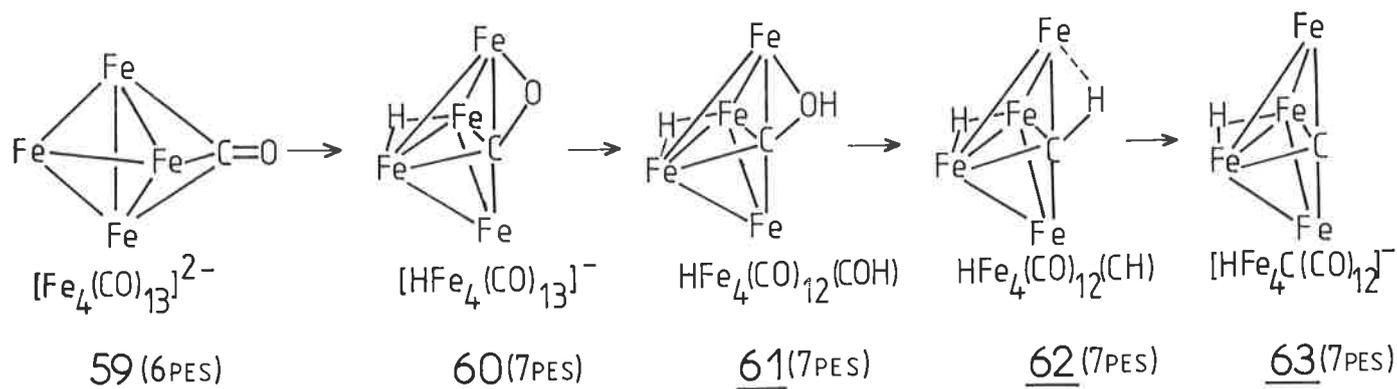


Schéma 8.

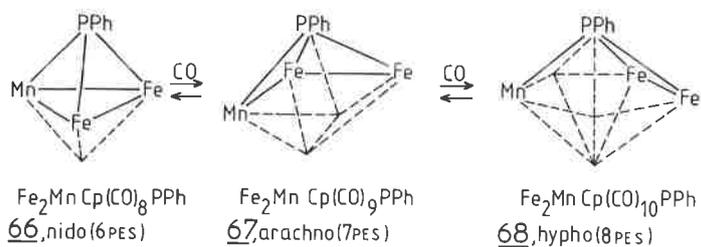


Schéma 10.

L'addition de deux carbonyles à 69, composé *closo* à 7 PES, conduit à un total réarrangement de la cage cluster (97). Le complexe obtenu 70 peut être vu comme un cluster *archno* à 8 PES et 5 sommets occupés (3 atomes de ruthénium et 2 atomes de phosphore), ponté par un fragment Os(CO)_4 , isolobal à CH_2 , fournissant 2 électrons au squelette (cf. Fe(CO)_4 , figure 12).

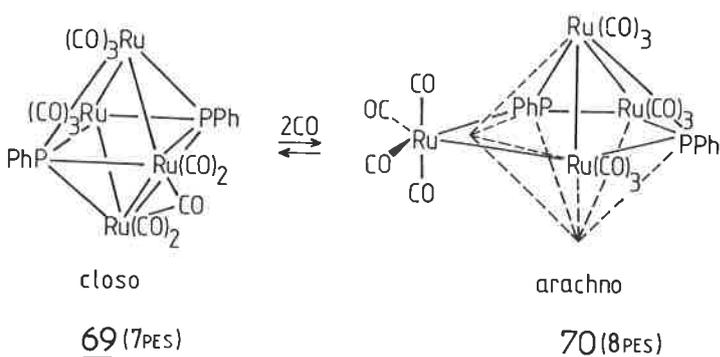


Schéma 11.

L'analogie isolobale a été merveilleusement exploitée par divers groupes dont celui de Stone qui l'a poussée le plus loin. Ces travaux ont été résumés naguère dans des mises au point (98). Quelques résultats récents de Fehlner *et al.* ont démontré avec élégance la parenté de la chimie des clusters avec certaines transformations organiques connues pour se produire sur des surfaces métalliques. Ainsi, la molécule $\text{HFe}_3(\text{CO})_9\text{BH}_4$, 71, peut être considérée comme un modèle pour la liaison du méthane à un site trimétallique dans la mesure où BH_4^- et CH_4 sont des entités isolobales (99). Bien plus, on peut voir la relation

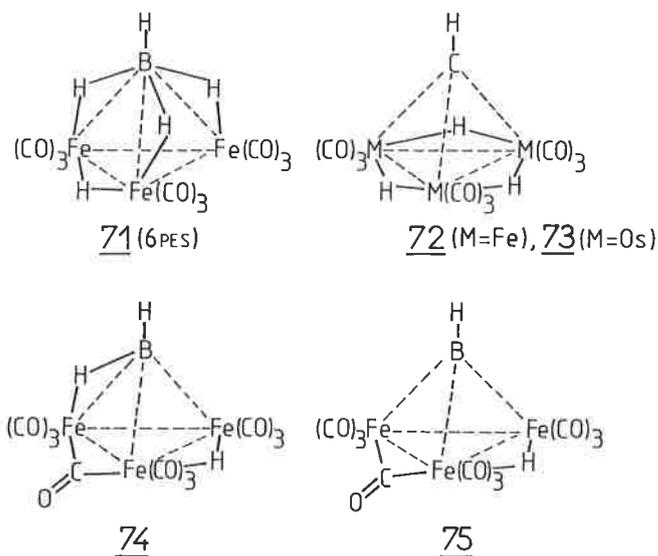


Schéma 12.

Le cluster $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ 78 (bipyramide trigonale *archno* à 6 paires d'électrons de squelette) est particulièrement démonstratif des réactions d'encapuchonnage avec des réactifs variés des colonnes IV à VI (105). Quelques réactions sont représentées au schéma 13. Les deux sommets vacants rendent l'espèce 78 extrêmement réactive tandis que la structure des produits formés $\text{M}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})$ *nido* leur confère une stabilité prononcée.

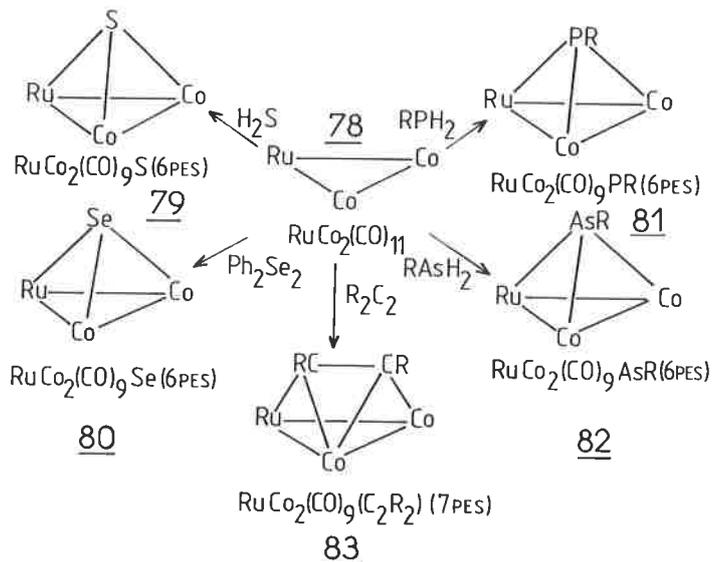


Schéma 13.

de 71 avec les molécules isoélectroniques $\text{H}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$, 72 (100), et $\text{H}_3\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{CH}$, 73 (101). En particulier, 73 relâche du méthane par traitement avec des bases de Lewis. Il est clair que, lors de ce processus, les hydrogènes Os-H-Os doivent migrer vers le carbone ponteur. Dans la molécule de Fehlner 71, le spectre ^1H RMN révèle l'existence d'un échange rapide entre les hydrogènes pontant les atomes de fer et ceux attachés au bore. De même, les molécules apparentées $\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}\text{BH}_2$, 74 (102) et $\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}\text{CH}$, 75 (103) peuvent être des modèles pour la chimisorption de CH_2 dans l'acte de déshydrogénation en CH sur un site trimétallique.

IV. Action de réactifs polyfonctionnels

Ce type de réactif est tout à fait commun, dans la mesure où il comprend des molécules telles que H_2 , les hydracides halogénés HX, les oléfines, les alcynes, etc. On retrouve encore ici la logique précédente.

Le cluster 76 *nido* à 6 PES se prête, du fait de sa vacance de coordination, à l'addition aisée de réactifs à deux électrons dont l'éthylène : $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$ (schéma 12). On passe alors, comme il est normal, à une structure *archno* 77 à 7 PES, bipyramide à base carrée dont, en raison de l'existence de quatre sommets de squelette, on reconnaît aisément l'apparence papillon. Les deux autres sommets sont virtuels (104).

L'action de H₂S, Ph₂Se₂, RPH₂, RAsH₂ sur **78** conduit à des structures identiques sur le plan électronique. Toutes les espèces **79**, **80**, **81**, **82** se décrivent comme des bipyramides trigonales nido à 6 PES. Cette morphologie est particulièrement fréquente en chimie des complexes polymétalliques. Le ligand μ₃ assure la stabilité de l'édifice en agissant comme une pince. Cet effet de tenaille des réactifs est aussi très bien répertorié dans le cas des acétyléniques ; **83**, bipyramide nido à base carrée, est un exemple significatif de cette propriété des alcynes qui agissent très souvent comme une glue donnant au cluster 6 électrons et 2 sommets de squelette. Les espèces insaturées sont très souvent utilisées pour rassembler, sous forme de cluster, des entités organométalliques simples. Cette approche constitue d'ailleurs une méthode de synthèse des clusters mixtes ou non (schéma 14).

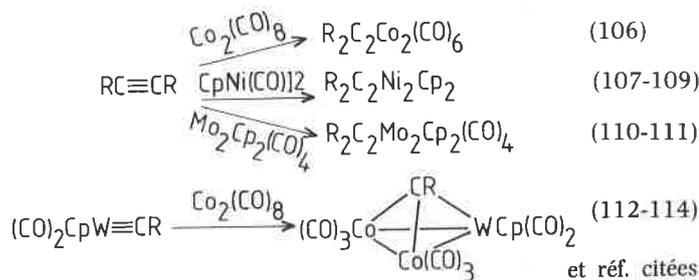


Schéma 14. Les relations isolobales sont satisfaites dans ce schéma.

La scission d'un alcyne sur un squelette cluster fournit un bel exemple de la portée de la théorie de l'isolobalité (115). Cette rupture, métallogénérée, de liaisons C≡C est à rapprocher de celle d'autres molécules à liaisons multiples (ex. : C≡O, N≡O, N≡N, etc.).

La photolyse de Cp₃Rh₃(CO)₃ en présence de diphenylacétylène conduit à Cp₃Rh₃(CO)(C₂Ph₂), **84**, tandis que la pyrolyse flash de **84** mène à Cp₃Rh₃(CPh)₂, **88**. Aucune réaction de métathèse n'a été observée. Le processus réactionnel le plus plausible figure au schéma 15.

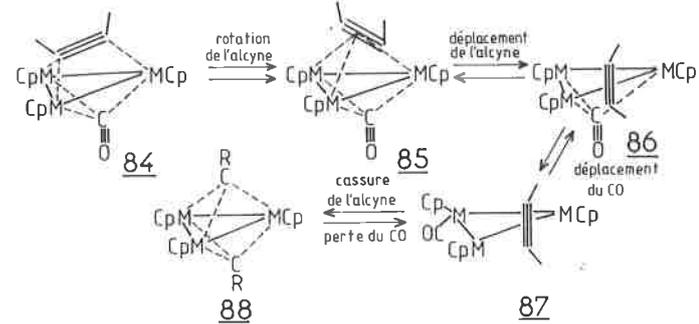
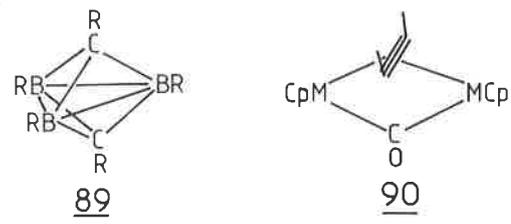


Schéma 15.

Cette séquence a été établie en considérant l'analogie isolobale de **88** et **89**, ainsi que celle de **87** et **90**. De plus, ce mécanisme ne requiert pas le passage par des espèces à haute énergie. On voit que le réarrangement décrit ici transforme un cluster à 7 PES en une entité bipyramide trigonale closo particulièrement stable.



Dans le même ordre d'idée, Vollhardt (116) a rapporté que les alcynes réagissent avec CpCo(CO)₂ pour donner des clusters closo où les deux carbones du réactif ne sont plus contigus.

V. Réactions modifiant la composition métallique du cluster

Les deux types principaux de réactions étudiées dans ce cadre sont les expansions de clusters (passages nido→nido, nido→closo, etc.) et les réactions de substitutions formelles (117, 118).

Les expansions de clusters peuvent intervenir de différentes façons : par exemple, via le départ de ligands labiles créant des insaturations sur les réactifs (119), selon des mécanismes ioniques traditionnels (120) ou par l'intervention d'espèces insaturées (121). Pour rester dans le cadre de cet article, nous illustrerons surtout l'importance synthétique des insaturations démasquées par la théorie PSEP.

C'est ainsi, par exemple, que la cascade réactionnelle montrée au schéma 16 est réalisable par additions successives d'espèces à deux électrons (Fe(CO)₃, Os(CO)₃, etc.) qui produisent les clusters homologues nido avec un sommet de plus à chaque étape (84, 122).

Bien plus, l'analyse structurale de **95** obtenu de la même manière à partir de **94** (schéma 17) montre que, selon la règle EAN, le fer, le nickel et le molybdène auraient respectivement : 17, 18, 19 électrons. Cette difficulté n'existe plus si on considère que la molécule possède sept paires d'électrons globalement délocalisées. L'orientation particulière des sommets du squelette à l'état solide ne doit pas inhiber le lecteur, car ces molécules, on l'a vu section B-I, sont fluctuantes en solution en raison de leur vacance de sommet. Bien plus, le cluster Cp₂W₂Os(CO)₇R₂C₂ **96** (schéma 18) peut avoir soit l'osmium, **96 a**, soit le tungstène, **96 b**, comme

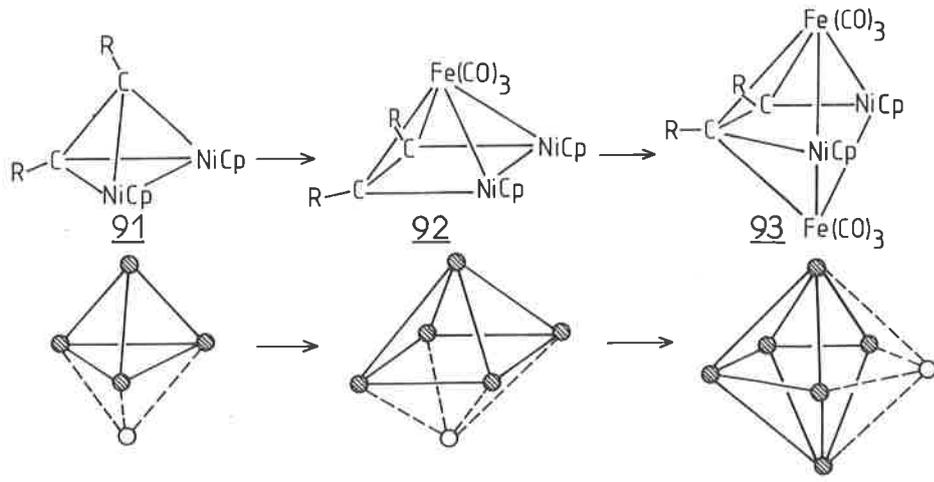


Schéma 16.

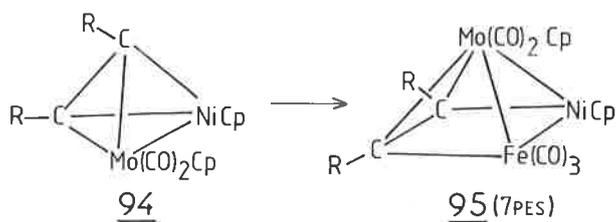


Schéma 17.

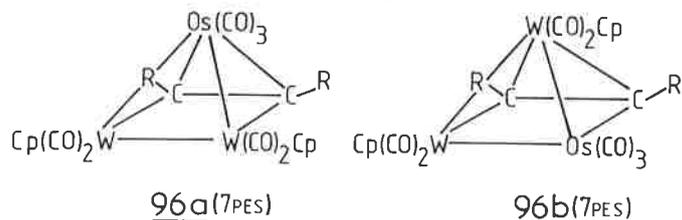


Schéma 18.

atome ponteur des quatre autres et les données cristallographiques montrent que les deux rotamères de cet octaèdre nido sont présents dans le même cristal (123).

Cette approche présente un caractère certain de généralité. C'est ainsi, par exemple, que des chercheurs russes (124) ont décrit l'addition de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ sur $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{RC}\equiv\text{CR}')$, **97**. Formellement, le complexe **98** peut être regardé comme un tétraèdre nido. L'addition de deux entités $\text{Fe}(\text{CO})_3$ conduit à une espèce **99** à 7 PES qui satisfait aux critères électroniques d'un complexe octaédrique nido (schéma 19).

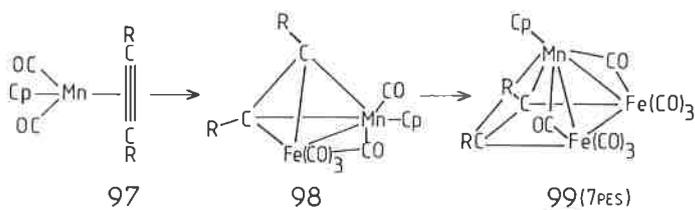


Schéma 19.

Adams *et al.* ont montré que des clusters à ponts soufre se couplent aisément avec d'autres clusters des métaux carbonylés pour donner des espèces de nucléarité plus élevée. Le schéma 20 décrit l'un de ces processus (125). La condensation de **100** et **101** en **102** est un processus à plusieurs étapes, avec perte de ligands et formation de liaisons métal-métal. On pense que l'initiation fait intervenir une coordination du soufre de **100** par un atome métallique de **101**. Mingos a récemment rationalisé la tendance des groupes $\text{Os}(\text{CO})_4$ à adopter des positions pontant les arêtes et a prédit que des clusters à 90 électrons tels que **102** auraient une structure tétraédrique papillon à arêtes doublement pontées (68 b). La formation de **103** au départ de **102** est moins complexe. Il est probable qu'elle intervient par perte d'un CO de chaque pont $\text{Os}(\text{CO})_4$ suivi de l'insertion d'un $\text{Os}(\text{CO})_3$ dans le squelette et de l'encapuchonnage de l'autre. Selon la théorie PSEP on rationalise la structure de **103** à 7 PES. Il s'agit d'un octaèdre encapuchonné par $\text{Os}(\text{CO})_3$ avec S comme partie du cluster.

Il devrait, en principe, être possible de coiffer un cluster nido par l'addition d'un sommet à zéro électron tel que $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ou CpMn . Récemment, un groupe italien (126) a réalisé cet objectif de manière indirecte par addition d'une unité de 13 électrons (i.e. un électron de squelette) et élimination d'un atome

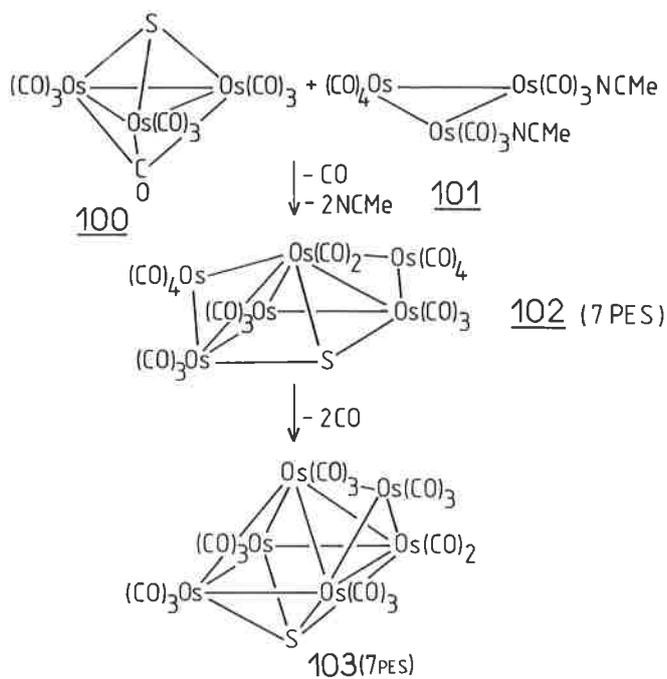


Schéma 20.

d'hydrogène. La réaction du cluster **104** avec $(\text{CpFe}(\text{CO})_2)_2$ fournit CpFe pour ponter la face pentagonale ouverte avec perte d'un hydrogène ponteur. On a donc (schéma 21) un squelette toujours de 16 électrons, mais un cluster clos **105**. De même, le traitement de **104** avec $(\text{CpNi}(\text{CO})_2)_2$ (source de NiCp , donneur de 3 électrons de squelette) conduit au cluster **106** clos avec perte de CO et d'un atome d'hydrogène.

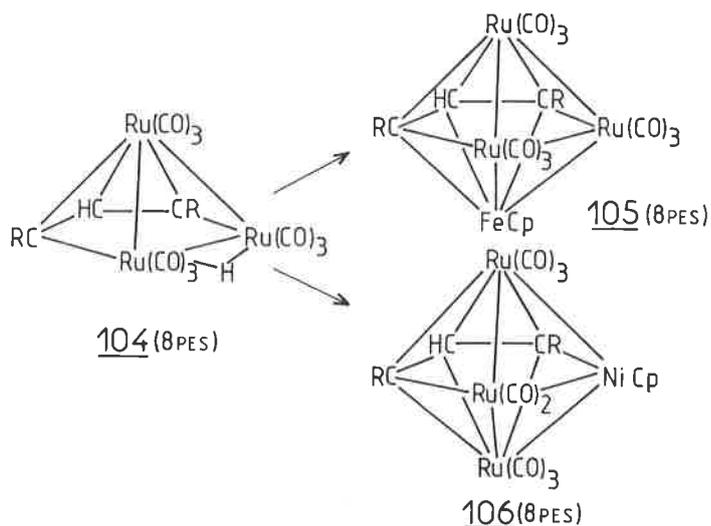


Schéma 21.

De même (schéma 22), le cluster nido **107** conduit à l'espèce **108** clos. Le résultat net est en fait l'addition de $\text{Fe}(\text{CO})_2$, soit donc un sommet et zéro électron de squelette (127).

Il a été noté plus haut que l'entité $\text{Cr}(\text{CO})_3$ serait une coiffe idéale pour la face ouverte d'un cluster nido en le transformant en polyèdre clos, sans changer le nombre d'électrons de squelette. En série des clusters carbures nido **109**, cela était possible (128) avec $\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) selon le schéma 23. Mais aussi, comme montré au schéma 24, on peut ainsi encapuchonner par $\text{M}(\text{CO})_3$ une face triangulaire (129).

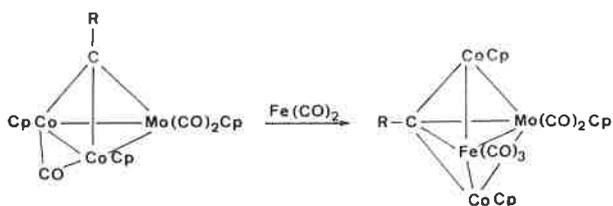


Schéma 22.

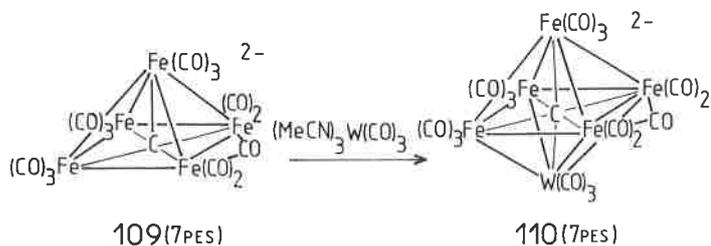


Schéma 23.

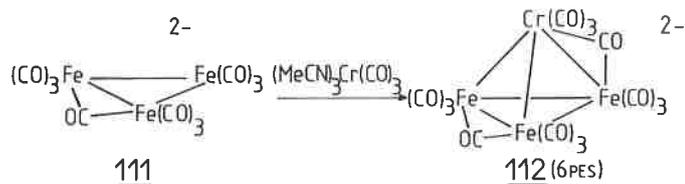


Schéma 24.

Ce passage nido→closo est parfois réversible comme ci-dessous avec une entité $\text{Fe}(\text{CO})_2$ (zéro électron de squelette) (schéma 25) (130).

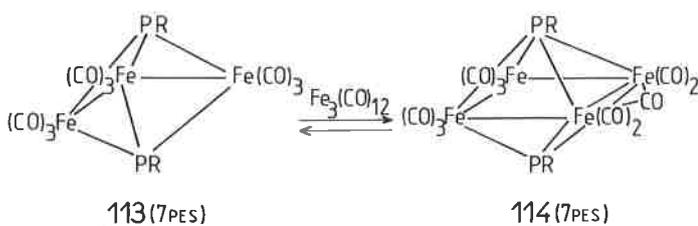


Schéma 25.

Une application particulièrement inventive de l'approche isolobale est celle adoptée par Bruce et Nicholson qui ont utilisé l'ion $(\text{Ph}_3\text{PAu})_3\text{O}^+$ comme un fort agent d'aurification (131). On savait que le fragment $\text{Ph}_3\text{P} - \text{Au}^+$ pouvait être considéré comme isolobal d'un proton. En effet, Lewis et Johnson ont remplacé les hydrogènes ponteurs par des entités Ph_3PAu dans des triangles d'osmium (132). L'emploi de $(\text{Ph}_3\text{P} - \text{Au})_3\text{O}^+$ comme réactif est analogue à une réaction acide-base dans laquelle l'ion hydroxonium, H_3O^+ , fournit un proton à une base, comme au schéma 26 :

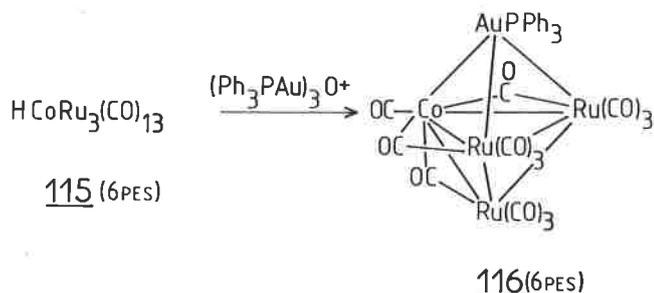


Schéma 26.

On doit remarquer cependant, que, alors que les protons apparemment pontent les arêtes, l'unité $\text{R}_3\text{P} - \text{Au}$ préfère adopter une position pontant une face.

Considérons pour terminer les réactions de réactifs donneurs de 3 électrons avec des clusters nido. Il est clair que l'addition de telles entités telles que CpNi ou $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ devrait initialement conduire à une expansion du cluster pour donner l'analogue nido de nucléarité plus élevée. Cependant, l'électron supplémentaire doit maintenant se trouver dans une orbitale possédant un certain caractère antiliant et donc pourrait déstabiliser le cluster. L'élimination d'une unité à 3 électrons, que ce soit l'originale ou une autre, devrait alors régénérer une molécule de géométrie nido. Le résultat brut est la substitution d'une entité à trois électrons par une autre. Le schéma 27 donne quelques-uns de nos résultats synthétiques à l'appui de cette assertion (68 b). Le travail élégant de Vahrenkamp (133-135) est aussi entièrement en accord avec cette analyse.

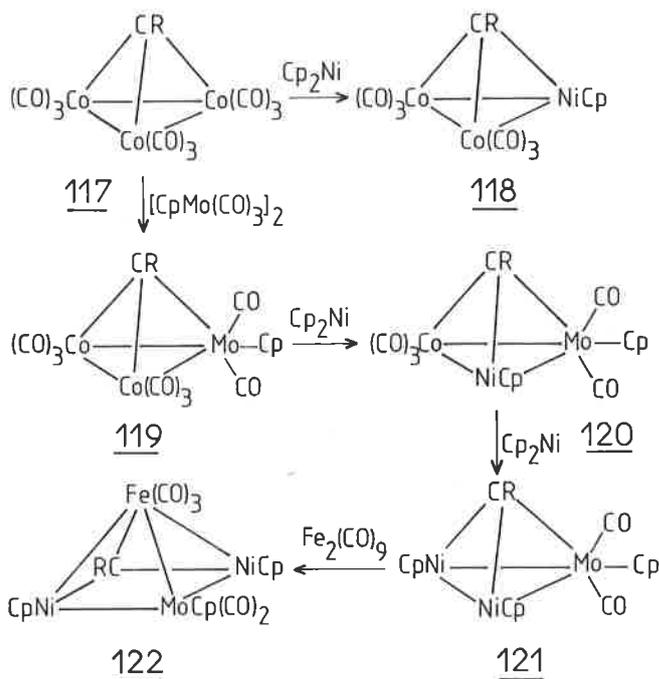


Schéma 27.

Un autre exemple qui démontre la substitution de groupes isolobaux est la réaction du dianion céténylidène $\text{Fe}_3(\text{CO})_9^{2-}$, 123, avec $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ pour donner $\text{Co}(\text{CO})_3\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{CCO})^{1-}$, 124, dans lequel $\text{Co}(\text{CO})_3$ a formellement remplacé un groupe $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$. Le compte électronique est préservé (136), schéma 28.

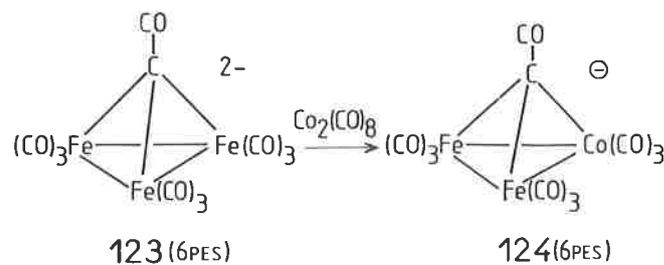


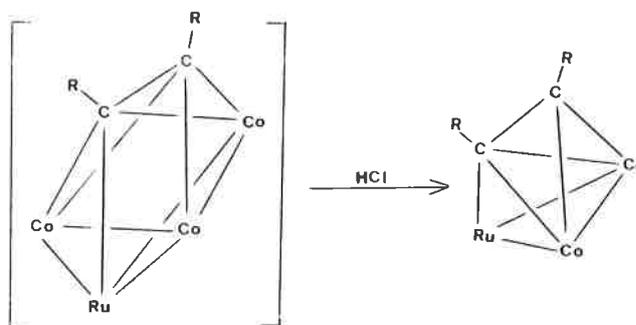
Schéma 28.

Le caractère de bon groupe partant des entités cobalt carbonyle est illustré au schéma 27 mais aussi dans plusieurs réactions d'extrusion de ces espèces conduisant à des clusters de nucléarité plus basse. Il serait d'ailleurs intéressant de posséder une échelle du caractère nucléofuge des divers fragments organométalliques

dans un souci d'améliorer les prédictions de réactivité. A titre d'exemple, considérons la réaction d'extrusion figurant au schéma 29 (137) :

La protonation de l'espèce anionique 125 (octaèdre closo à 7 PES, est suivie de la perte d'un fragment $[\text{Co}(\text{Co})]^-$, soit donc un sommet de squelette. On arrive ainsi à un cluster 126 classique de type M_3C_2 (octaèdre nido à 7 PES) dont la grande stabilité est une constante tout au long de cet article, tant les alcynes semblent adaptés au maintien de la cohésion de triangles métalliques.

Schéma 29.



Conclusion

En ce 19^e siècle où la science européenne était pourtant fortement teintée de positivisme et d'inductivisme, Kékulé avait laissé échapper : « Apprenons à rêver, Messieurs et, peut-être, trouverons-nous la vérité. Cependant, prenons bien garde à ne publier nos rêves que passés au crible de notre esprit bien éveillé ». Les papiers relatifs à la théorie et à la structure délocalisée du benzène étaient alors en train de vaincre des bastions de forte résistance. La théorie PSEP est, quant à elle, déjà sortie du domaine de la spéculation intellectuelle pour se frotter avec succès à l'épreuve des faits. On l'a vu tout au long de cette revue.

Est-ce à dire qu'on peut ainsi, par le concept de délocalisation électronique, résoudre l'intégralité des problèmes de la chimie des clusters ? La réponse est bien évidemment non. Car, aux questions faisant intervenir la théorie PSEP sur les espèces polynucléaires, se superposent les événements relevant du domaine de la chimie organométallique traditionnelle. Cette imbrication des causes de réactivité complique parfois les interprétations. De plus, on n'analyse très souvent que le résultat brut des réactions, faute de moyen de remonter à l'événement chimique original et en spéculant sur les intermédiaires. Ce manque d'études mécanistiques constitue l'une des lacunes actuelles de cette chimie.

Il n'en demeure pas moins que, pour les clusters de basse

nucléarité (avec un fort pourcentage ligand/métal), la théorie PSEP peut coexister sans dommage avec le concept EAN. Tous deux donnent une description convenable des complexes concernés. Cependant, dans l'explication des réactivités rencontrées, l'idée d'électrons délocalisés prouve sa supériorité. Dans les clusters de nucléarité moyenne (jusqu'à 9-10 noyaux), la théorie PSEP rend compte à la fois des structures et des comportements chimiques de ces espèces. On voit alors, graduellement, l'importance de la délocalisation de la densité électronique sur le squelette cluster, que ce soit dans les boranes, carboranes, clusters des métaux de transition ou des groupes principaux. Cependant les données accumulées sur les très gros clusters (26 b) les décrivent comme des agrégats d'atomes métalliques enrobés d'une couche de ligands. Il est probable alors que le modèle décrit ici prouvera de moins en moins son efficacité au fur et à mesure que le cœur du cluster se rapprochera d'un pur fragment métallique. La parenté avec la chimie des surfaces devient alors plus prononcée. Un bel exemple d'évolution des géométries de clusters vers celles rencontrées dans l'état métallique est fourni par le complexe octaédrique closo tétra-coiffé, $\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}^-$, pour lequel la relation avec une unité cubique face centrée est clairement apparente (138).

Remerciements : Nous remercions le Professeur D. Grandjean pour ses critiques et suggestions.

Références

(1) Pour une introduction générale sur les clusters moléculaires voir :

a) B.F.G. Johnson, Ed., « Transition Metal Clusters », Wiley-Interscience, Chichester, England, 1980. b) D. Labroue, *L'Actualité chimique*, Septembre 1980, 7. c) P. Braunstein, *Le Courrier du C.N.R.S., Images de la Chimie*, 1981, 47. d) E. L. Muetterties, *La Recherche*, 1980, 11, 1364 ; id., *J. Organomet. Chem.*, 1980, 200, 177 ; id., *Chem. and Eng. News*, 30 août 1982, 28. e) F. A. Cotton et M. H. Chisholm, *Chem. and Eng. News*, 29 juin 1982, 40. f) P. Chini, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 200, 17. g) Voir aussi : *Polyhedron*, 1984, 3, 1277.

(2) Parmi les théories et traitements moléculaires avancés, on peut citer : a) R. B. King et D. H. Rouvray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 7834 ; M. J. Mc Glinchey et Y. Tal, in « Studies in Theoretical Chemistry », R. B. King, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1983, 28, 124. b) B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976, 211. c) J. W. Lauher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 5305. d) A. J. Stone, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 563. e) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1251.

(3) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, 18, 1 ; id., in « Transition Metal Clusters », B. F. G. Johnson Ed., Wiley-Interscience, Chichester, England, 1980, p. 193. Voir également

J. K. Burdett, « Molecular Shapes », Wiley-Interscience, New York, 1980, p. 239 ; M. J. Mc Glinchey, M. Mlekuz, P. Bougeard, B. G. Sayer, A. Marinetti, J. Y. Saillard et G. Jaouen, *Can. J. Chem.*, 1983, 61, 1319 et réf. citées. Les concepts de base de la méthode ont été développés dans R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 210 ; K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1971, 792 ; D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.*, 1972, 236, 99 ; R. Mason, K. M. Thomas et D. P. M. Mingos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 3802.

(4) Le terme « isolobal » a été proposé pour la première fois par M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos et R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 1148. Pour une discussion générale sur les concepts d'isolobalité, voir R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 711 et réf. citées ; T. A. Albright, *Tetrahedron*, 1982, 38, 1339 ; F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, 23, 89 et réf. citées.

(5) a) N. V. Sidgwick, *Trans. Faraday Soc.*, 1933, 19, 469. b) G. E. Coates, M. L. H. Green et K. Wade, « Organometallic Compounds », Vol. 2, 3^e éd., The Transition Metals, Methuen, 1968. c) C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 1, 337.

(6) P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Mc Partlin et W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1979, 735.

- (7) a) A. J. Stone, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 563; 1982, 21, 2297. b) P. Brint, J. P. Cronin, E. Sewart et T. Whelan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 975.
- (8) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, 18, 67.
- (9) H. C. Longuet-Higgins, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 1957, 11, 121.
- (10) Un traitement topologique en liaisons localisées a été développé pour les boranes en particulier par W. N. Lipscomb dans « Boron Hydrides », Benjamin, New York, 1963.
- (11) G. N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, 38, 762.
- (12) Voir par exemple : a) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9, 446. b) R. N. Grimes, *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11, 420.
- (13) K. J. Haller, E. L. Andersen et T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 309; C. E. Housecroft et T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1739 et réf. citées.
- (14) J. P. Brennan, R. N. Grimes, R. Schaeffer et L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 2266.
- (15) a) D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1974, 133. b) J. F. Halet, J. Y. Saillard et R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, sous presse.
- (16) En revanche le cubane qui, lui aussi satisfait à la règle EAN, échappe à celles de la PSEP.
- (17) B. Rees et P. Coppens, *Acta Cryst.*, 1973, B 29, 2516.
- (18) T. J. Kealy et P. L. Pauson, *Nature (London)*, 1951, 168, 2516.
- (19) W. T. Robinson et R. N. Grimes, *Inorg. Chem.*, 1975, 14, 3056.
- (20) J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand et W. Hübel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 292.
- (21) B. E. R. Schilling et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3456.
- (22) E. Sappa, A. Tiripicchio et P. Brauntein, *Chem. Rev.*, 1983, 83, 203 et réf. citées.
- (23) G. Jaouen, A. Marinetti, R. Mentzen, R. Mutin, J. Y. Saillard, B. G. Sayer et M. J. Mc Glinchey, *Organometallics*, 1982, 1, 753.
- (24) J. F. Halet, J. Y. Saillard, R. Lissillour, M. J. Mc Glinchey et G. Jaouen, *Inorg. Chem.*, sous presse.
- (25) J. D. Corbett et P. A. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3313.
- (26) Pour une liste non exhaustive voir : a) E. L. Muetterties, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 200, 177 et réf. citées. b) P. Chini, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 200, 37 et réf. citées. c) M. Tachikawa et E. L. Muetterties, *Prog. Inorg. Chem.*, 1981, 28, 203 et réf. citées. d) J. Vidal, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 243 et réf. citées. e) B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. N. Nicholls et M. D. Vargas, *J. Organomet. Chem.*, 1983, 249, 252 et réf. citées. f) J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.*, 1984, 22, 1 et réf. citées.
- (27) B. F. G. Johnson, R. D. Johnson et J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, 1968, 2865.
- (28) E. H. Braye, L. F. Dahl, W. Hübel et D. L. Wampler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 4633.
- (29) R. F. Boehme et P. Coppens, *Acta Cryst.*, 1981, B 37, 1914.
- (30) a) M. Dorbon, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 1984, 39, 497 et réf. citées. b) J. M. Basset, in « Catalyse par les métaux », B. Imelik, G. A. Martin et A. J. Renouprez Ed., Editions du C.N.R.S., Paris, 1984, p. 181-214.
- (31) a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, I. A. Oxton, P. R. Raithby et M. J. Rosales, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 289. b) J. W. Kolis, F. Basolo et D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 5626. c) S. Wijeysekara, R. Hoffmann et C. N. Wilker, *Organometallics*, 1984, 3, 962. d) S. Harris et J. S. Bradley, *Organometallics*, 1984, 3, 1086. e) J. F. Halet, J. Y. Saillard, R. Lissillour, M. J. Mc Glinchey et G. Jaouen, soumis pour publication, *Organometallics*.
- (32) A. J. Carty, *Pure and Appl. Chem.*, 1982, 54, 113.
- (33) A. D. Clauss, J. R. Shapley et S. R. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7387.
- (34) R. Mason et K. M. Thomas, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1974, 239, 225.
- (35) a) B. T. Huie, C. B. Knobler et H. D. Kaez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 3059. b) R. G. Teller, R. D. Wilson, R. K. Mc Mullan, T. F. Koetzle et R. Bau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 3071.
- (36) A. Gourdon et Y. Jeannin, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. II*, 1982, 295, 1101.
- (37) a) C. H. Wei, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2384. b) G. H. Carré, F. A. Cotton et B. A. Frenz, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 380.
- (38) S. E. Bouaoud, J. F. Halet et J. Y. Saillard, résultats non publiés. Voir aussi C. Minot et M. Criado-Sancho, *Nouv. J. Chim.*, 1984, 8, 537.
- (39) a) F. A. Cotton, L. Kruczynski et B. L. Shapino, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 6191. b) J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis et T. W. Matheson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1245. c) M. A. Cohen, D. R. Kidd et T. L. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4408. d) E. Band et E. L. Muetterties, *Chem. Rev.*, 1978, 78, 639.
- (40) M. R. Churchill et J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 3528.
- (41) M. I. Forsyth et D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 610 et réf. citées.
- (42) C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. Mason, P. B. Hitchcock et K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 385.
- (43) a) K. P. Hall et D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.*, 1984, 31, 238 et réf. citées. b) P. Braunstein et J. Rosé, *Gold Bulletin*, 1985 (à paraître).
- (44) B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis et M. J. Rosales, *J. Organomet. Chem.*, 1982, 238, C 73.
- (45) a) R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 711. b) D. G. Evans et D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 1982, 232, 171. Il faut noter que l'analogie isolobale entre un fragment MPR_3 et H ne tient pas compte de la présence du groupe d'orbitales p(e) au-dessus de l'orbitale hybride a_1 . La position de ces orbitales à plus ou moins haute énergie fait varier les propriétés de liaison des différents fragments MPR_3 .
- (46) P. Braunstein et S. E. Bouaoud, résultats non publiés.
- (47) J. W. Lauher et K. Wald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 7648.
- (48) P. Braunstein, J. Rosé, A. Tiripicchio et M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 391.
- (49) a) D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, 1163. b) D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 1984, 268, 275.
- (50) V. Albano, P. Chini, G. Ciani, M. Sansoni et S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, 163.
- (51) F. Dahan et R. Mathieu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 432.
- (52) K. M. Mackay, B. K. Nicholson, W. T. Robinson et A. W. Sims, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 1276.
- (53) a) T. Madach et H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1981, 114, 505. b) L. R. Byers, V. A. Uchtman et L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 1942. c) J. J. Maj, A. D. Rae et L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3054.
- (54) Voir par exemple : a) D. N. Cox, D. M. P. Mingos et R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1981, 1788. b) M. E. O'Neil et K. Wade, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 464. c) R. B. King, *Polyhedron*, 1982, 1, 132. d) Référence 15 b.
- (55) a) S. Otsuka, A. Nakamura et T. Yoshida, *Liebigs Ann. Chem.*, 1968, 719, 54. b) P. O. Frisch et L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 5082.
- (56) E. Dubler, M. Textor, H. R. Oswald et A. Salzer, *Angew. Chem.*, 1974, 86, 125.
- (57) H. Vahrenkamp et D. Walter, *Organometallics*, 1982, 1, 874.
- (58) A. B. Rives, Y. Xia-Zeng et R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 286.
- (59) J. W. Lauher, J. Elian, R. H. Summerville et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 3219.
- (60) A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H. J. Krauss et C. Krüger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5479.
- (61) P. T. Chesky et M. B. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, 106, 5186. Voir également J. Edwin et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 2582.
- (62) L. O. Lower et L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 5034. Pour une étude théorique voir P. Fantucci, G. Pacchioni et V. Valentini, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 247.
- (63) E. W. Burkhardt, W. C. Mercer, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold et W. C. Fultz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, 920.
- (64) P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. Mc Partlin et W. J. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, 920.
- (65) J. C. Sheldon, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1007. Pour une revue,

- voir F. A. Cotton et M. H. Chisholm, *Chem. and Eng. News*, 29 juin 1982, 40.
- (66) R. Chevrel et M. Sergent, in « Topics in Current Physics : Superconductivity in Ternary Compounds », I. O. Fischer et B. Maple Ed., Springer Verlag, Berlin, 1982.
- (67) T. Hughbanks et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 1150 et réf. citées.
- (68) a) D. G. Evans et D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 1982, 240, 321. b) D. G. Evans et D. M. P. Mingos, *Organometallics*, 1983, 2, 435.
- (69) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, 1984, 17, 311 et réf. citées. Pour une approche similaire voir aussi E. Canadell et O. Eisenstein, *Organometallics*, 1984, 3, 759.
- (70) C. M. T. Hayward, J. R. Shapley, M. R. Churchill, C. Bueno et A. L. Rheingold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 7347.
- (71) Pour une revue voir P. Chini, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 200, 37. Pour une étude théorique, voir : a) J. W. Lauher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2640. b) G. Ciani et A. Sironi, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 197, 233.
- (72) S. F. Xiang, A. A. Bakke, H. W. Chen, C. J. Eyermann, J. L. Hoskins, T. H. Lee, D. Seyferth, H. P. Withers et W. L. Jolly, *Organometallics*, 1982, 1, 699.
- (73) G. Jaouen, A. Marinetti, J. Y. Saillard, B. G. Sayer, et M. J. Mc Glinchey, *Organometallics*, 1982, 1, 225.
- (74) P. Hoffmann, R. Hoffmann et Fisel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 3858.
- (75) B. F. G. Johnson et R. E. Benfield, in « Transition Metal Clusters », (B. F. G. Johnson Ed.), Wiley-Interscience, New York, 1980, 471 et sq.
- (76) M. Rosenblum, B. North, D. Wells et W. P. Giering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 1239.
- (77) R. Case, E. R. H. Jones, N. V. Schwartz et M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, 256.
- (78) A. J. Deeming, R. E. Kimber et M. Underhill, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 2859.
- (79) A. J. Deeming, *J. Organometal. Chem.*, 1978, 150, 123.
- (80) A. J. Deeming, I. P. Rothwell, M. P. Hursthouse, J. D. J. Backer-Dirks, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1981, 1879.
- (81) L. J. Todd, J. R. Wilkinson, M. D. Rausch et R. S. Dickson, *J. Organometal. Chem.*, 1975, 101, 133.
- (82) J. Evans, *Adv. Organometal. Chem.*, 1977, 16, 319.
- (83) J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis et T. W. Matheson, *J. Organometal. Chem.*, 1975, 97, C 16.
- (84) M. Mlekuz, P. Bougeard, B. G. Sayer, S. Peng, M. J. Mc Glinchey, A. Marinetti, J. Y. Saillard, J. Ben Naceur, B. Mentzen et G. Jaouen, *Organometallics*, 1985, sous presse.
- (85) B. E. R. Schilling et R. Hoffmann, *Acta Chem. Scand. Ser. B*, 1979, 33, 231.
- (86) W. D. Stohrer et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94, 1661.
- (87) W. N. Lipscomb, *Science*, 1966, 153, 373 et réf. citées.
- (88) J. R. Fox, W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, I. Tavanaiepour, S. Abdel-Mequid et V. W. Day, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 3230.
- (89) a) C. D. Garner, in « Transition Metal Clusters » (B. F. G. Johnson, Ed.), p. 265, Wiley, New York, 1980. b) R. H. Holm, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1982, 308, 159.
- (90) a) D. Seyferth, *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, 14, 98. b) H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding* (Berlin) 1977, 32, 1. c) A. J. Deeming, in « Transition Metal Clusters » (B. F. G. Johnson, Ed.), p. 391, Wiley, New York, 1980.
- (91) a) G. R. John, B. F. G. Johnson et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 1979, 181, 143. b) C. R. Eady, B. F. G. Johnson et J. Lewis, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1976, 302.
- (92) B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard et P. R. Raithby, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1978, 551.
- (93) a) E. M. Holt, K. H. Whitmire et D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.*, 1981, 213, 125. b) K. H. Whitmire et D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 6754. c) K. Whitmire et D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 1456.
- (94) a) H. Vahrenkamp et D. Wolters, *Organometallics*, 1982, 1, 874. b) H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer et D. Wolters, *Chem. Ber.*, 1983, 116, 1219.
- (95) G. Huttner, J. Schneider, H. D. Muller, G. Mohr, J. von Seyerl et L. Wohl Fahrt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1979, 18, 76.
- (96) M. Muller et H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1983, 116, 8.
- (97) a) J. S. Field, R. J. Haines et D. N. Smit, *J. Organometal. Chem.*, 1982, 224, C 49. b) J. S. Field, R. J. Haines, D. N. Smit, K. Natarajan, O. Scheidsteger et G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, 1982, 240, C 23.
- (98) a) F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, 23, 89. b) F. G. A. Stone, « Inorganic Chemistry Towards the 21st Century », *A. C. S. Sym. Ser.*, 1983, 211, 383-397. c) F. G. A. Stone, *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 318. d) F. G. A. Stone, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, 50, 33.
- (99) J. C. Vites, C. Eigenbrot et T. P. Fehlner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, 106, 4633.
- (100) K. S. Wong et T. P. Fehlner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 966.
- (101) Références (99) note (19).
- (102) J. C. Vites, C. E. Housecroft, G. B. Jacobsen et T. P. Fehlner, *Organometallics*, 1984, 3, 1591.
- (103) J. W. Kolis, e. M. Holt et D. F. Shriver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7307.
- (104) B. F. G. Johnson, J. Lewis et D. A. Pippard, *J. Organomet. Chem.*, 1981, 213, 249.
- (105) E. Roland et H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 1983, 2, 8.
- (106) H. W. Sternberg, H. Greenfield, R. A. Friedel, J. Wotiz, R. Markby et I. Wender, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, 76, 1457.
- (107) P. L. Stanghellini, R. Rossetti, O. Gambino et G. Cetini, *Inorg. Chim. Acta*, 1973, 7, 445.
- (108) E. Rosenberg, E. W. Randall, L. Milone, P. L. Stanghellini et R. Rossetti, *J. Organometal. Chem.*, 1974, 64, 271.
- (109) P. L. Stanghellini et R. Rossetti, *Inorg. Chim. Acta*, 1875, 15, 149.
- (110) D. S. Ginley, C. R. Brock et M. S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 1977, 23, 85.
- (111) W. I. Bailey Jr, M. H. Chisholm, F. A. Cotton et L. A. Rankel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 5764.
- (112) M. J. Chetcuti, J. A. K. Howard, R. M. Mills, F. G. A. Stone et P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 1757.
- (113) M. J. Chetcuti, P. A. M. Chetcuti, J. C. Jeffery, R. M. Mills, P. Mitrprachachon, S. J. Pickering, F. G. A. Stone et P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 699.
- (114) G. Green, J. C. Jeffery, S. J. Porter, H. Razay et F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 2475.
- (115) A. D. Clauss, J. R. Shapley, C. N. Wilker et R. Hoffmann, *Organometallics*, 1984, 3, 619.
- (116) a) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, M. R. Thompson et V. W. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2768. b) J. R. Fritch et K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1980, 19, 559.
- (117) H. Vahrenkamp, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1982, 308, 17.
- (118) J. Lewis et B. F. G. Johnson, *Pure Appl. Chem.*, 1982, 54, 97.
- (119) a) L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitrprachachon, F. G. A. Stone et P. Woodward, *J. C. S. Dalton Trans.*, 1981, 171. b) M. R. Churchill, F. J. Hollander, R. A. Lashewycz, C. A. Pearson et J. R. Shapley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2430. c) E. W. Burckhardt et G. L. Geoffroy, *J. Organometal. Chem.*, 1980, 198, 179. d) S. G. Shore, W. L. Hsu, C. R. Weisenberger, M. L. Castle, M. R. Churchill et S. Bueno, *Organometallics*, 1982, 1, 1405.
- (120) a) J. Knight et M. J. Mays, *J. C. S. Dalton Trans.*, 1972, 1022. b) G. L. Geoffroy et W. L. Gladfelter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 7565. c) F. Takusagawa, A. Fumagalli, T. F. Koetzle, G. R. Steinmetz, R. P. Rosen, W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, M. A. Bruck et R. Bau, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 3823. d) S. Martinengo et P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.*, 1972, 102, 344. e) M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor et K. Henrick, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 202, 329. f) T. L. Hall et J. R. Ruff, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 4444. g) M. Tachikawa, R. L. Geerts et E. L. Muetterties, *J. Organometal. Chem.*, 1981, 213, 11. h) M. Tachikawa, A. C. Sievert, E. L. Muetterties, M. R. Thompson, C. S. Day et V. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 1726.
- (126) E. Roland et H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1981, 20, 679.
- (122) a) M. I. Bruce, J. R. Rodgers, M. R. Snow et F. S. Wone, *J. Organometal. Chem.*, 1982, 240, 299. b) A. Marinetti, E. Sappa, A. Tiripicchio et M. Camelli-Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta*, 1980, 44, L 183.
- (123) L. Busetto, M. Green, J. A. K. Howard, B. Hessner,

J. C. Jeffery, R. M. Mills, F. G. A. Stone et P. Woodward, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1981, 1101.

(124) N. E. Kobolova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, A. S. Batsanov et Yu. T. Struchkhov, *J. Organomet. Chem.*, 1982, 231, 37.

(125) R. D. Adams, I. T. Horvath et P. Mathur, *Organometallics*, 1984, 3, 623 et réf. citées.

(126) S. Aime et D. Osella, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, 57, 207.

(127) M. Mlekuz, P. Bougeard, C. Lock, M. J. Mc Glinchey et G. Jaouen, *Organometallics*, sous presse.

(128) M. Tachikawa, R. L. Geerts et E. L. Muetterties, *J. Organometal. Chem.*, 1981, 213, 11.

(129) C. P. Horwitz, E. M. Holt et D. F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 2491.

(130) H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer et D. Wolters, *Chem. Ber.*, 1983, 116, 1219.

(131) M. I. Bruce et B. K. Nicholson, *Organometallics*, 1984, 3, 101.

(132) B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis et M. J. Rosales, *J. Organometal. Chem.*, 1982, 238, C 73.

(133) H. Beurich et H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1981, 20, 98.

(134) H. Vahrenkamp et E. J. Wucherer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1981, 20, 680.

(135) F. Richter et H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 1982, 1, 756 et réf. citées.

(136) J. W. Kolis, E. M. Holt, J. A. Hriljac et D. F. Shriver, *Organometallics*, 1984, 3, 496.

(137) P. Braunstein, J. Rose et O. Bars, *J. Organometal. Chem.*, 1983, 252, C 101.

(138) P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson et M. Mc Partlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 2099.

GILSON

• **Votre partenaire en chromatographie liquide classique ou haute performance** (modules et systèmes évolutifs-programmation aisée en mode conversationnel interactif)

• **Un exportateur important** (75 % de nos productions de matériels scientifiques sont exportés à partir de la France dans plus de 50 pays).

**à la porte de votre laboratoire
un bureau d'étude
une usine moderne
une organisation technico-commerciale dévouée**

Système de
CLHP
analytique
sous gradient
avec ou sans
traitement des
données.



LE BON SENS GILSON

- **simplicité**
- **robustesse**
- **performances**

GILSON S.A. un constructeur français à votre service
72, rue Gambetta 95400 VILLIERS LE BEL Tél. : (3) 990.54.41

La recherche bibliographique par sous-structures

M. Pfau

Le système DARC

Le chercheur organicien peut être confronté à de nombreux problèmes nécessitant une recherche dans la littérature, en particulier au moyen des *Chemical Abstracts* (CA). S'il ne s'agit que de retrouver un composé défini, il pourra le faire relativement rapidement en utilisant, soit l'index des formules brutes (Formula Index), soit celui des noms systématiques des composés (Chemical Substance Index).

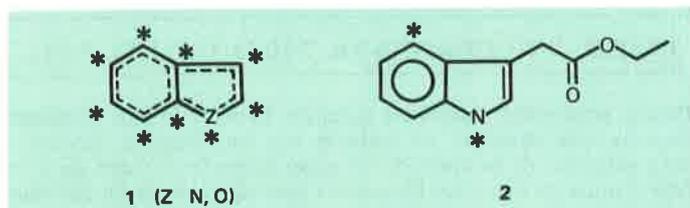
Il existe cependant de nombreuses situations où le chercheur

aura besoin de savoir quels sont les composés décrits dans la littérature possédant en commun une structure partielle donnée, c'est-à-dire des composés ayant un squelette particulier et pouvant comporter divers substituants.

Nous allons examiner successivement des exemples de sous-structure, comment établir la bibliographie des composés possédant une même sous-structure donnée et, finalement, divers exemples de situations nécessitant la recherche d'une telle bibliographie.

1. Qu'est-ce qu'une sous-structure ?

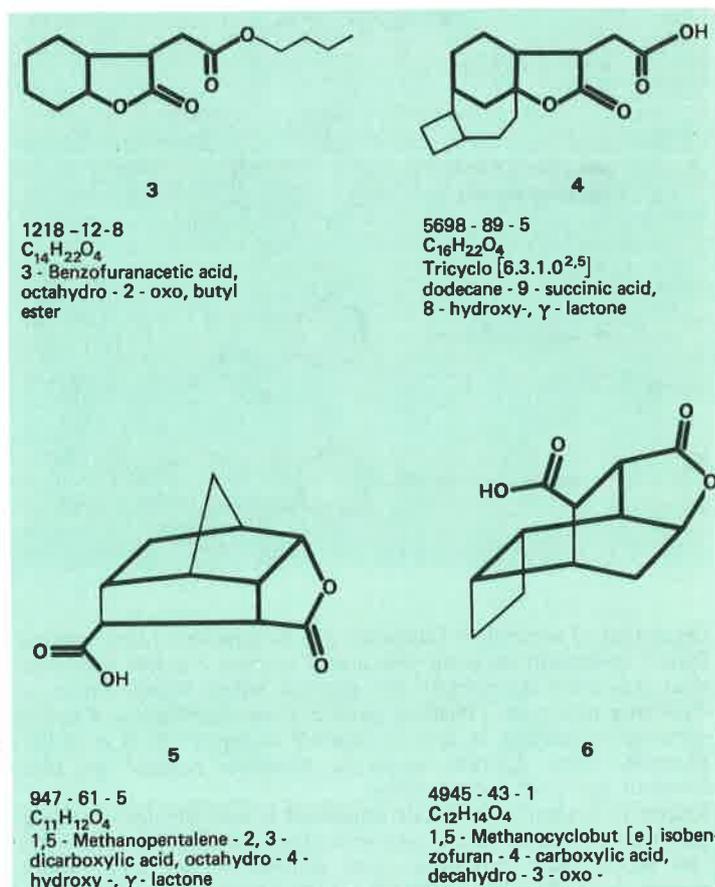
C'est un assemblage d'atomes commun à une série de composés. Ce squelette peut être très peu défini, laissant la place à un très grand nombre de composés possibles qui ne forment donc pas nécessairement une famille au sens de leurs propriétés physico-chimiques (exemple 1)¹ ou, au contraire, ce squelette peut être très défini en restreignant considérablement les possibilités de substitution et la nature des atomes et des liaisons ; ce squelette ne correspondra donc qu'à un nombre limité de composés apparentés possibles (exemple 2).



Dans l'exemple 1, les composés correspondant à cette sous-structure peuvent posséder des liaisons simples ou doubles, un atome Z qui peut être N ou O et tous les substituants possibles sur certains ou tous les sites disponibles. Dans l'exemple 2, seuls les esters éthyliques de l'acide indole-3 acétique substitués en position 1, en position 4 ou en positions 1 et 4, sont considérés. L'exemple suivant représente une situation intermédiaire entre celles qui ont été décrites plus haut. La sous-structure considérée, dessinée en traits épais, est commune notamment aux composés 3, 4, 5 et 6. Les « registry numbers » (RN)², les formules brutes et les noms, tels qu'ils figurent dans les index des CA, sont indiqués pour chaque composé.

¹ Dans les exemples qui suivent, par commodité, les atomes de carbone et d'hydrogène situés sur des atomes de carbone ne sont pas indiqués. Les astérisques correspondent aux sites qui peuvent être éventuellement substitués. Les traits en pointillé symbolisent la présence éventuelle de liaisons multiples.

² Ces numéros d'identification sont assignés par le Chemical Abstracts Service (CAS) depuis 1965, de manière univoque, à tous les composés



purs indexés (et, selon certaines règles spéciales, également à certains alliages et mélanges). Ces nombres croissent dans l'ordre d'apparition des composés. Il en existe environ 6 500 000 à ce jour.

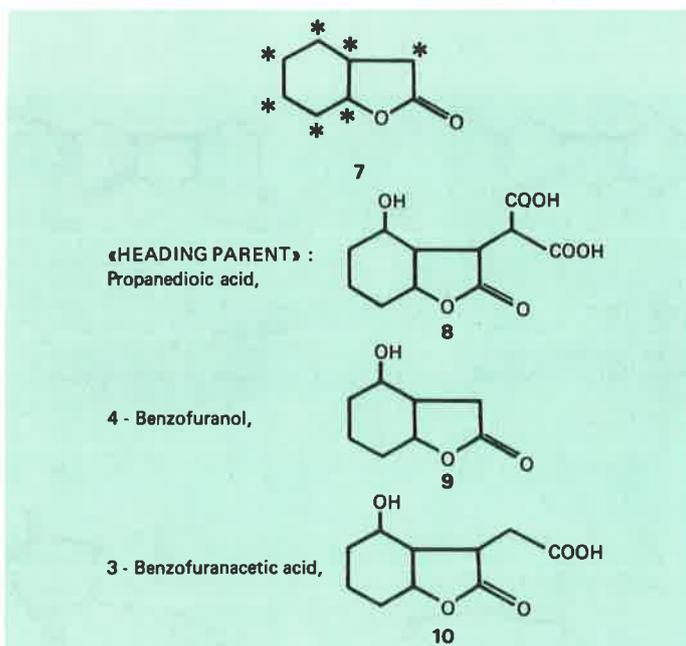
2. Comment établir la bibliographie des composés possédant une même sous-structure donnée ?

a) Par les index des CA

En utilisant les index « Chemical Substance » (« Subject » avant 1972), on pourra, dans certains cas, trouver la rubrique d'un « heading parent » qui contiendra une liste de composés substitués dont certains possèdent la sous-structure désirée. Ces « heading parents » sont en effet répertoriés alphabétiquement et forment une rubrique dans laquelle est dressée la liste des noms des composés qui en dérivent, les substituants-préfixes étant eux-mêmes classés alphabétiquement³. Ainsi, pour un composé donné, le nom du « heading parent » précède la première virgule apparaissant dans le nom complet du composé (voir les exemples du paragraphe 1).

Cependant, cette façon d'opérer sera terriblement limitée par plusieurs facteurs. En effet le nom donné par les CA à un « heading parent » dépend de règles qui orientent le choix de la partie prioritaire de la structure considérée, ainsi que de règles de priorités concernant un substituant-suffixe éventuel.

La sous-structure 7, par exemple, est notamment commune aux composés 8, 9 et 10 qui pourront être repérés dans les listes des trois rubriques imaginables, indiquées sous les structures des composés.



Cependant, il apparaît à l'évidence que la sous-structure 7 pourra figurer également dans un très grand nombre d'autres rubriques dont les noms dépendront des diverses substitutions. Un coup d'œil aux noms des « heading parents » correspondant à d'autres composés possédant la sous-structure 7 (composés 4, 5 et 6 par exemple, noms figurant avant la première virgule) est plus éloquent que tout commentaire.

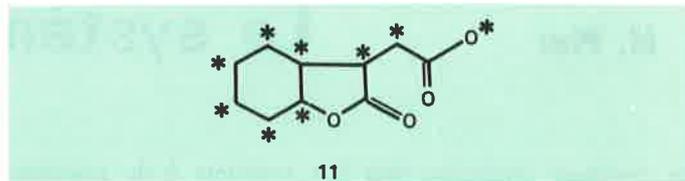
Retrouver la totalité, ou même seulement la majorité des « heading parents » correspondant à une sous-structure donnée, sera donc une tâche quasi impossible, sans compter le fait qu'il faudra répéter la recherche... dix fois pour accéder à la littérature couvrant les années 1962-1984⁴ : index des volumes 56-65, 66-75, 76-85, 86-95, 96, 97, 98, 99, 100 et 101.

³ Il faudra pratiquement parcourir entièrement la rubrique, car les emplacements des composés qui possèdent la sous-structure désirée (composés dont les noms comportent donc certains préfixes indispensables) dépendront de l'éventuelle présence d'autres substituants.

⁴ En tenant compte des changements de nomenclature intervenus pendant cette période.

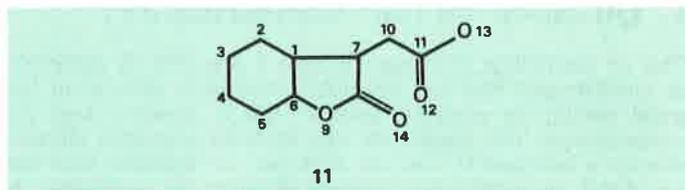
b) Par le système DARC

Il suffit d'indiquer au terminal la sous-structure désirée⁵ en modulant à notre convenance diverses caractéristiques concernant la nature de certains atomes et de certaines liaisons et substitutions. Par exemple, nous désirons connaître les composés décrits dans les *Chemical Abstracts* (depuis 1965), possédant la troisième sous-structure envisagée au paragraphe 1 :



Dans cet exemple (11), la nature des hétéroatomes (oxygène) et des liaisons carbone-carbone (simples) est donc fixée. Les astérisques figurent dans cet exemple sur tous les atomes substituables, ce qui signifie ici que l'on recherche tous les composés pouvant être non substitués, monosubstitués ou disubstitués sur un ou plusieurs des atomes qui leur correspondent (sites libres).

Nous numérotons alors arbitrairement tous les atomes de la sous-structure 11.



Nous décrivons ensuite sur le terminal⁶ le graphe en mode alphanumérique selon la convention suivante : les atomes liés sont séparés par un tiret, les non liés par une virgule :

GRAPHE 1-2-3-4-5-6-1-7-8-9-6, 7-10-11-12, 11-13, 8-14

Puis la nature des atomes est indiquée. L'atome le plus abondant dans la sous-structure est indiqué par son symbole chimique, sans numéros de position. Dans notre exemple, il s'agit de C et cela signifie ici que tous les atomes sont des atomes de carbone, sauf ceux qui sont explicitement indiqués à la ligne suivante par leur nature et leur position. Dans le cas où l'on désire que certaines positions ne soient pas substituées (absence d'astérisque sur les atomes correspondants), les atomes d'hydrogène sont implicitement pris en compte et il est inutile de les indiquer. On écrira donc :

ATOMES	C	
	O	9, 12, 13, 14

Ensuite nous précisons la nature des liaisons selon le codage CA : simples SI, doubles DO, triples TR, tautomère⁷ TA, aromatiques (chemin cyclique à nombre pair de liaisons simples et doubles alternées) AR.

⁵ Bien entendu, si on recherche un composé défini, le système DARC permet aussi de le retrouver immédiatement, ce qui est notamment une méthode très rapide pour retrouver un composé dont le RN a changé.

⁶ Avec un terminal graphique disposant des interfaces nécessaires, au lieu de décrire la structure, il est possible de la dessiner directement sur l'écran.

⁷ Ne sont considérés comme tautomères que les groupements constitués d'un atome situé entre deux (ou trois) hétéroatomes ; par exemple $O \cdots C \cdots N$ ou $O \cdots N \cdots N$, mais non pas $O = C - C$.

De manière analogue à la convention concernant les atomes, la liaison la plus représentée dans la sous-structure est indiquée sans numéros de position. Dans l'exemple choisi, on écrira SI qui signifie que toutes les liaisons sont simples, sauf celles dont la nature et la position sont explicitement indiquées aux lignes suivantes.

Sans indications supplémentaires, les liaisons acycliques de la sous-structure resteront acycliques, mais on peut éventuellement utiliser en plus les symboles CX (cyclique ou acyclique) et CY (cyclique seulement). En ce qui concerne les liaisons cycliques de la sous-structure, sans indications supplémentaires, celles-ci seront éventuellement communes à d'autres cycles, mais on peut, si on le désire, demander qu'un système cyclique particulier de la sous-structure reste isolé.

D'autres possibilités sont à disposition pour préciser certains points contribuant à la définition d'une sous-structure. Par exemple, on peut demander qu'un atome occupant une position particulière soit de nature quelconque (X) ou soit choisi dans une liste restreinte que l'on indiquera Z (voir sous-structure 1, par exemple). Il en est de même en ce qui concerne une ou des liaisons particulières de la sous-structure (simple ou double, par exemple).

On écrira pour l'exemple choisi :

LIAISONS	C	
	DO	8-14
	TA	12-11-13

Enfin les sites libres sont indiqués ; la première colonne précise le nombre maximal de substituants désirés, la deuxième colonne les emplacements correspondants :

SITES LIBRES	1	1, 6, 7, 13
	2	2, 3, 4, 5, 10

En ayant procédé ainsi, les composés 4, 8 et 10, par exemple, seront retrouvés, mais non pas les composés 3, 5 et 6.

Si, en revanche, nous voulons rechercher tous les composés possédant la sous-structure 11, nous rappelons cette sous-structure pour modifier la définition des liaisons de la manière suivante :

LIAISONS	SI	CX	7-10-11
	Z	CX	12-11-13
	TA	CX	12-11-13
	DO	CX	12-11
	SI	CX	11-13

Revenons maintenant au cas général de recherche d'une sous-structure. Les quatre opérations du type décrit ci-dessus ayant été effectuées, la sous-structure demandée apparaît sur l'écran et le logiciel DARC permet de nous communiquer rapidement le nombre de composés, possédant en commun cette sous-structure, décrits dans la littérature depuis 1965⁸. Si ce nombre ne nous

⁸ Si on le désire, on peut limiter l'interrogation dans le temps en restreignant la recherche aux composés dont les « Registry Numbers » RN (voir paragraphe 1) ont des valeurs supérieures à un RN donné.

3. Dans quelles situations a-t-on besoin d'effectuer une recherche par sous-structure ?

Parmi les nombreuses situations où un chercheur sera confronté à la nécessité d'effectuer une recherche bibliographique des composés dérivés d'une sous-structure particulière, les problèmes typiques suivants peuvent être cités, accompagnés d'exemples réels.

paraît pas excessif⁹, on peut alors visualiser sur le terminal, ou demander en édition imprimée immédiate, la liste des composés retrouvés. Pour chacun d'eux, on obtient sa formule développée, sa formule brute, le nombre d'atomes autres que H qui le composent et son « Registry Number » RN.

A ce stade, on peut alors demander les renseignements bibliographiques (dès 1967) par le logiciel QUESTEL de recherche dans les fichiers EUCAS (plus de 6 200 000 références répertoriées par le CAS). Cette recherche peut concerner à notre convenance certains ou tous les composés figurant sur la liste ; il suffit d'indiquer les RN¹⁰ correspondant aux composés que nous aurons sélectionnés dans la liste. Alternativement, on peut combiner la liste entière avec un mot ou une phrase-clé en rapport avec ce que nous attendons de la bibliographie (antibiotic, RMN, utilisations, synthesis of...); de cette manière, seules les références relatives à certains composés nous seront fournies.

Cette recherche bibliographique est effectuée par périodes : bases de données EUCAS 82 (1982 à ce jour), EUCAS 77 (1977-1981), EUCAS 72 (1972-1976) et EUCAS 67 (1967-1971).

Bien entendu, le nombre de références bibliographiques pourra dans certains cas excéder grandement le nombre des composés sélectionnés. Les renseignements relatifs aux publications retrouvées dans lesquelles figurent ces composés comprennent :

Le numéro de l'article dans le fichier CNIC-ACS

CA La référence des *Chemical Abstracts*

TI Le titre de l'article

AU Les noms des auteurs et leur adresse

Le langage utilisé

Le type de document (journal, brevet, etc.)

SO Source : la référence exacte de la publication dans le journal considéré

CC Classement Code : la section concernée des CA

IT Index Term : la liste des RN correspondant aux composés figurant dans l'article¹¹ avec, pour chacun d'eux, une ou plusieurs caractéristiques (reaction of, with thioxanthoxins ; tautomerism and tautomers of ; etc.)

Key Word Phrases : Caractéristiques correspondant à l'article dans son ensemble (halogen cleavage quinoleine electrochem ; alcaloïds ; etc.).

⁹ Le tri est effectué dans le fichier EURECAS (environ 6 500 000 composés répertoriés par le CAS). Dans certains cas, si l'on soupçonne que la sous-structure demandée en première approximation risque d'être commune à un très grand nombre de composés, on peut, par économie, demander tout d'abord un tri dans le fichier MINICAS (1 % aléatoire du fichier EURECAS). En multipliant par 100 le nombre de réponses obtenues, on a une bonne approximation du nombre total des composés. On pourra éventuellement décider alors de modifier la sous-structure demandée en minimisant certaines possibilités concernant les quatre types d'informations fournies, pour diminuer le nombre de réponses.

¹⁰ On peut aussi, avec n'importe quel RN, obtenir le nom systématique du composé correspondant, selon la nomenclature des *Chemical Abstracts*, en interrogeant le fichier CANOM.

¹¹ Le ou les composés recherchés figurent dans la liste, ainsi bien entendu que tous les autres composés ne correspondant pas à la sous-structure demandée, mais figurant dans l'article.

A. Préparation d'un composé à propriétés spécifiques

On désire trouver éventuellement dans la littérature la préparation d'un composé dont la structure est entièrement déduite de

propriétés spécifiques prévues actuellement pour accomplir une tâche déterminée. On construit alors sur le papier une telle structure « minimale » et, pour augmenter les chances de trouver des exemples adéquats déjà décrits dans la littérature, on recherchera tous les composés correspondant à cette sous-structure, comportant sans inconvénients certains substituants « inertes ».

Exemple

Il s'agit de synthétiser et utiliser un capteur d'oxygène singulet (1O_2) pour doser cette espèce dans les eaux naturelles soumises à l'irradiation solaire.

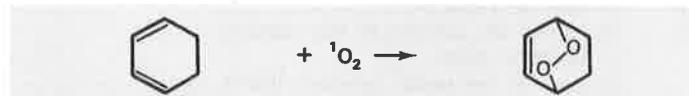
La structure de ce capteur devra comporter un certain nombre de caractéristiques correspondant aux propriétés que l'on attend de lui.

1° Il ne doit pas fausser le dosage en perturbant le système photochimiquement, c'est-à-dire qu'il ne doit pas absorber dans le domaine de la lumière solaire, pour éviter :

- qu'il se comporte comme un filtre pouvant abaisser de cette manière la concentration « naturelle » d'oxygène singulet,
- qu'il agisse comme un photosensibilisateur capable de provoquer une formation supplémentaire d'oxygène singulet.

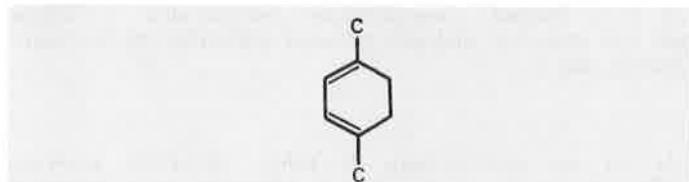
2° Le capteur doit être spécifique de l'oxygène singlet.

Les cyclohexadiènes-1,3 répondent à l'ensemble de ces deux exigences ; ils donnent avec l'oxygène singlet un endoperoxyde stable.



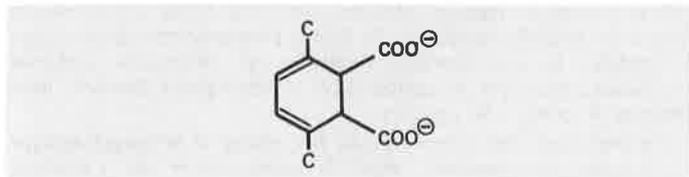
3° Le capteur doit être très réactif vis-à-vis de l'oxygène singlet pour éviter des durées excessives d'expérimentation.

La disubstitution alkylée en 1,4 est donc souhaitable, car la densité électronique est augmentée et la vitesse de photo-oxygénation accrue.

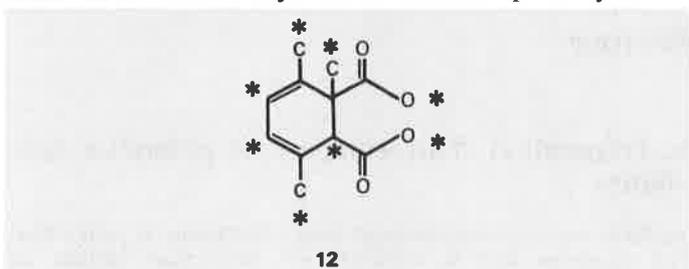


4° Le capteur doit être hydrosoluble.

Les groupements carboxylates sont adéquats.

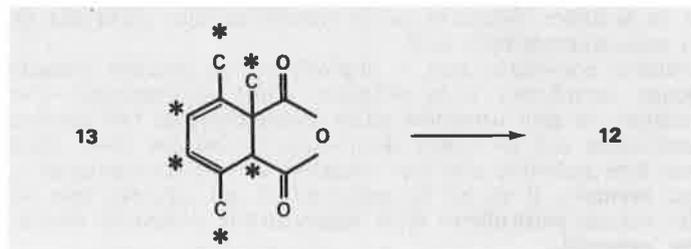


5° Le capteur doit être stable avec les autres agents chimiques qui peuvent être présents dans le milieu ; en particulier, l'aromatisation doit être évitée. Pour cela, on introduira au moins un substituant alkyle sur les carbones sp^3 du cycle.



Le squelette 12 du capteur recherché est donc défini. Toutes les substitutions sont envisageables (on pourra éliminer éventuellement par la suite les composés dont les substituants comportent des groupements absorbant la lumière).

Pour augmenter les chances de succès de retrouver dans la littérature des molécules possédant les caractéristiques désirées, on peut également envisager d'autres sous-structures proches qui permettraient d'accéder au squelette 12 recherché, par des opérations chimiques simples. Par exemple, l'hydrolyse de l'anhydride 13 correspondant nous ramènerait à la sous-structure 12.

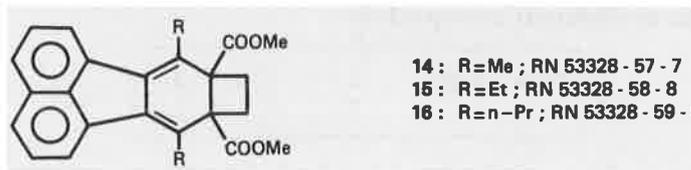


Nous allons donc demander la recherche des composés correspondant aux sous-structures 12 et 13.

Les liaisons pourront être aussi cycliques (CX) et les atomes marqués d'un astérisque pourront être substitués de manières quelconques.

La recherche à l'aide du système DARC donne :

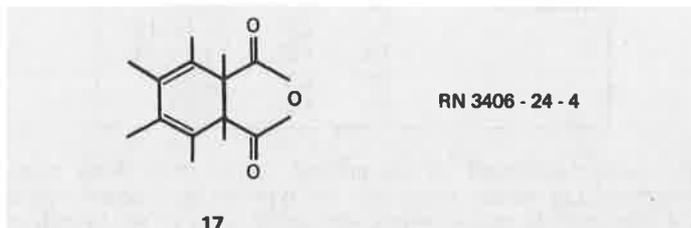
Pour la sous-structure 12, trois composés 14, 15 et 16.



1 seule référence :

K. Matsumoto *et al.*, *Chem. Letters*, 1974 (8), p. 877-880 ; CA, 81, 105074.

Pour la sous-structure 13, un seul composé 17.



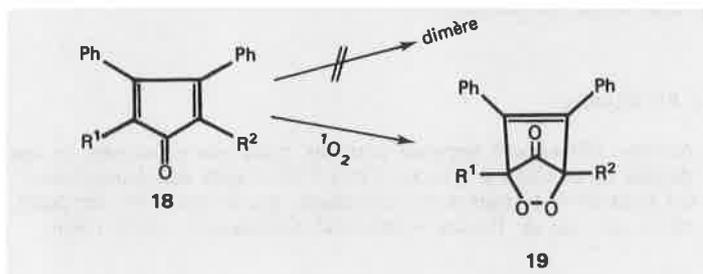
Aucune référence n'apparaît, ce qui signifie que le ou les articles relatifs à ce composé sont parus en 1965 ou 1966. On demandera alors le nom du composé (par son RN) et on recherchera celui-ci dans l'index 1962-1966 des CA. On trouve une seule référence : R. Criegee *et al.*, *Chem. Ber.*, 1965, 98, 2331-2338.

B. Substrats stables pour tester une certaine réaction

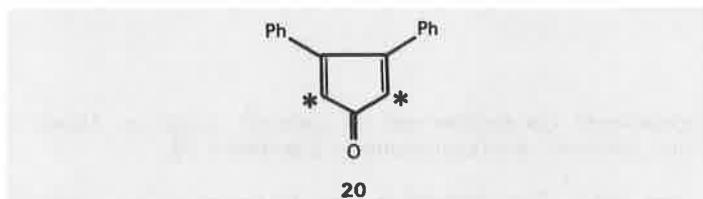
On désire étudier une réaction chimique particulière, ce qui implique l'emploi de substrats possédant une structure partielle bien définie. Avec quelques composés de ce type, on a constaté que les stabilités à température ambiante variaient considérablement selon la nature et le nombre des substituants présents. Il s'avère alors nécessaire, pour poursuivre les essais, de retrouver dans la littérature toutes les molécules analogues connues qui sont stables.

Exemple :

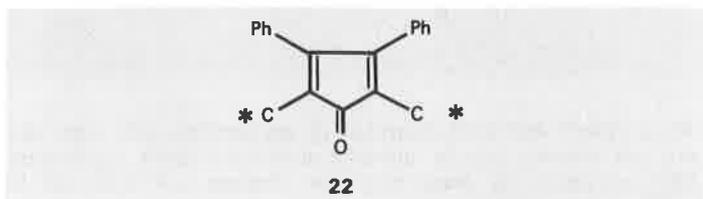
A l'occasion d'une étude sur la réactivité diénique des diphenyl-3,4 cyclopentadiène-2,4 ones **18** avec l'oxygène singulet, une recherche bibliographique est apparue nécessaire pour dépister toutes celles qui sont stables à température ambiante sous forme de monomères et les distinguer de celles qui se dimérisent spontanément.



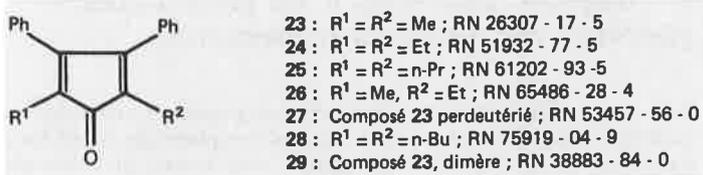
Nous allons donc demander de rechercher les composés dérivés de la sous-structure **20**¹².



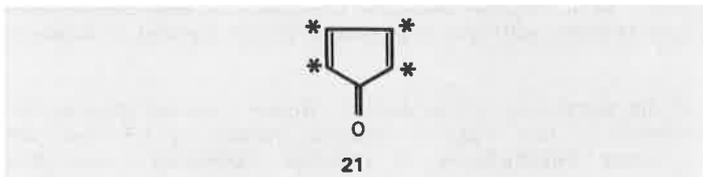
On obtient 74 composés. Pour cerner davantage le problème, on exclut alors les substitutions par des aryles dont on sait déjà qu'elles stabilisent les composés de ce type. On demande en conséquence la sous-structure **22** (par simple modification de l'entrée graphique relative à la sous-structure **20**) qui limite automatiquement la recherche aux composés non substitués par des aryles. La recherche est également limitée aux composés monosubstitués sur chaque atome de carbone.



On obtient 7 composés **23** à **29** dont on demande alors les visualisations :



Les références bibliographiques sont alors demandées pour tous les RN retrouvés et l'on obtient 8 références pour 1982 (concernant le composé **23**), 59 références pour 1977-1981 (composés **23**,



¹² Avec la sous-structure **21**, on obtient plus de... 20 000 composés ! La question est bien entendu abandonnée.

24, **25**, **26**, **28**, **29**), 27 références pour 1972-1976 (**23**, **24**, **27**, **29**) et 7 références pour 1967-1971 (**23**). Le composé **23** est, de loin, le plus cité.

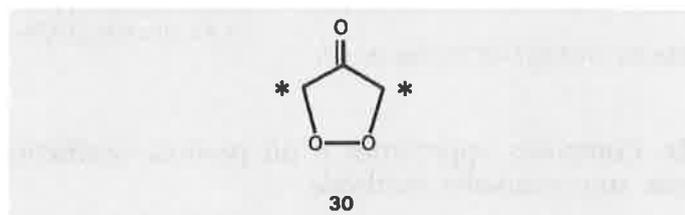
C. Obtention d'un composé de structure inhabituelle

On a synthétisé une molécule dont une partie de la structure apparaît inhabituelle. On désire alors savoir si des molécules comportant cette sous-structure ont déjà été signalées dans la littérature.

Exemple 1

En relation avec l'exemple précédent, ayant obtenu l'épidioxy-2,5 diéthyl-2,5 diphenyl-3,4 cyclopentène-3 one-1 (**19**, R¹ = R² = Et), il est apparu intéressant de savoir si des composés possédant le motif dioxa-3,4 cyclopentanone-1 avaient déjà été signalés dans la littérature.

On demande donc de rechercher les composés dérivés de la sous-structure **30**.



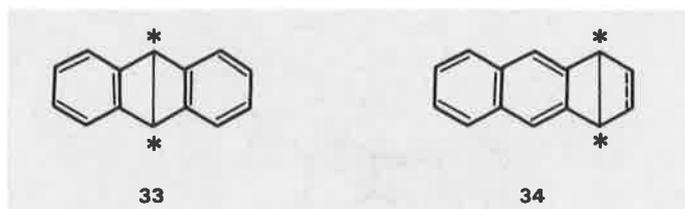
Deux composés **31** et **32** (cités dans la littérature depuis 1965) sont retrouvés.



Pour la période 1977-1981, on obtient une référence concernant le composé **32** et, pour la période 1972-1976, une référence concernant le composé **31**. Les références antérieures éventuelles ne sont pas recherchées.

Exemple 2

En vue d'une étude sur la production photochimique de dérivés benzo du benzène de Dewar (bicyclo-[2,2,0] hexadiène-2,5), on demande une recherche bibliographique des dérivés comportant un squelette anthracénique dont le noyau central est le bicyclohexadiène (sous-structure **33**) ou dont l'un des noyaux latéraux est le bicyclohexadiène ou le bicyclohexène (sous-structure **34**). On limite la recherche aux composés ne pouvant être substitués que sur les carbones en tête de pont.



Huit composés dérivés du squelette **33** et un du squelette **34** avec la double liaison ont été cités dans la littérature depuis 1965. On ne demande, dans ce cas, que la liste des RN, puis le nom des composés et leur formule brute.

Pour la sous-structure 33 :

308-57-6	C ₂₈ H ₁₆	4b, 10a[1', 2'] : 5, 10[1'', 2'']-Dibenzenobenzo[b]biphenylene,
3724-40-1	C ₃₅ H ₂₄	4b, 10a : 5, 10-Di- <i>o</i> -benzenobenzo[b]biphenylene, 5,10-dihydro-5- <i>p</i> -tolyl-,
3724-41-2	C ₃₄ H ₂₁ D	4b, 10a : 5, 10-Di- <i>o</i> -benzenobenzo[b]biphenylene, 5,10-dihydro-5- <i>d</i> -phenyl-,
3881-84-3	C ₃₄ H ₂₂	4b, 10a : 5, 10-Di- <i>o</i> -benzenobenzo[b]biphenylene, 5,10-dihydro-5-phenyl-,
6315-77-1	C ₂₁ H ₁₆ O	Benzo[3', 4']cyclobuta[1', 2' : 3,4]cyclobuta[1, 2]benzene, 4b, 8b-dihydro-4b-(4-methoxyphenyl)-,
7470-27-1	C ₂₂ H ₁₆ O ₂	Benzo[3', 4']cyclobuta[1', 2' : 3,4]cyclobuta[1, 2]benzene-4b(8bH)-ol, 8b-phenyl-, acetate,
76008-29-2	C ₁₈ H ₁₈	Benzo[3', 4']cyclobuta[1', 2' : 3,4]cyclobuta[1, 2]benzene, 4b-(1,1-dimethylethyl)-4b, 8b-dihydro-,
79403-75-1	C ₁₄ H ₁₀	Benzo[3', 4']cyclobuta[1', 2' : 3,4]cyclobuta[1, 2]benzene, 4b, 8b-dihydro-,

Pour la sous-structure 34 (avec la double liaison) :

52720-24-8 C₁₄H₁₀ Cyclobuta[3,4]cyclobuta[1,2-*b*]naphtalene, 2a, 8b-dihydro-,

La bibliographie des neuf composés est demandée. Six réponses complètes sont obtenues, mais nous n'indiquerons ici que les références des *Chemical Abstracts*.

EUCAS 82 (dès 1982)	76008-29-2	CA 97, 109327 (1982)
	79403-75-1	CA 97, 055443 (1982)
EUCAS 77 (1977-1981)	76008-29-2	CA 95, 096655 (1981)
		CA 94, 014890 (1981)
EUCAS 72 (1972-1976)	52720-24-8	CA 85, 093438 (1976)
		CA 81, 012804 (1974)
EUCAS 67 (1967-1971)	Pas de réf.	

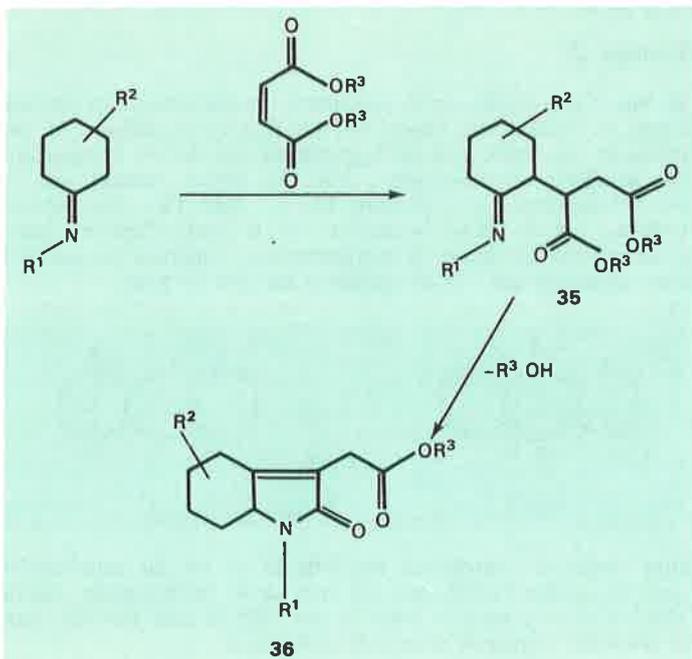
Aucune référence n'apparaît pour six composés retrouvés, ce qui signifie qu'ils ont été cités en 1965-1966, mais pas depuis lors¹³. On peut alors retrouver les références, par le nom des composés, en se servant de l'index « Chemical Substance » 1962-1966.

D. Composés apparentés à un produit synthétisé par une nouvelle méthode

Une nouvelle réaction découverte au laboratoire a permis d'obtenir une série de composés possédant en commun un certain squelette, mais comportant des substituants différents. Quels sont les composés décrits dans la littérature qui ont un squelette identique à celui des composés obtenus ? En effet, on pourra alors comparer les méthodes qui ont servi à élaborer les composés décrits avec celle qui a été mise au point au laboratoire ; et ceci, même si les composés obtenus sont nouveaux. Si on estime que la nouvelle méthode est plus attrayante que celles employées précédemment, on pourra alors éventuellement la tester pour synthétiser les composés les plus intéressants retrouvés dans la littérature, ou au contraire choisir des composés non décrits, comme cibles des prochaines synthèses.

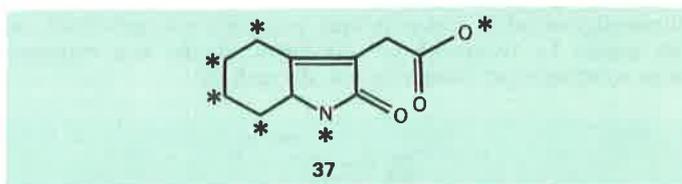
Exemple

La réaction de diverses imines de cyclohexanones avec les esters maléiques a donné une série de composés 35 avec d'excellents



rendements. Ces derniers ont été aisément cyclisés en dérivés à cinq chaînons, hexahydrooxindole-3 acétiques 36.

Nous allons donc rechercher dans la littérature les composés ayant le même squelette. La sous-structure 27 est alors demandée et pour éviter la recherche de composés à substituants pontés, non accessibles par la nouvelle méthode, on demande que le système cyclique reste isolé.



On n'obtient que neuf composés et ces derniers sont ceux qui ont été obtenus par la nouvelle méthode ! Après vérification bibliographique, la seule référence obtenue est celle de la publication correspondante.

E. Composés apparentés à un produit connu possédant des propriétés intéressantes

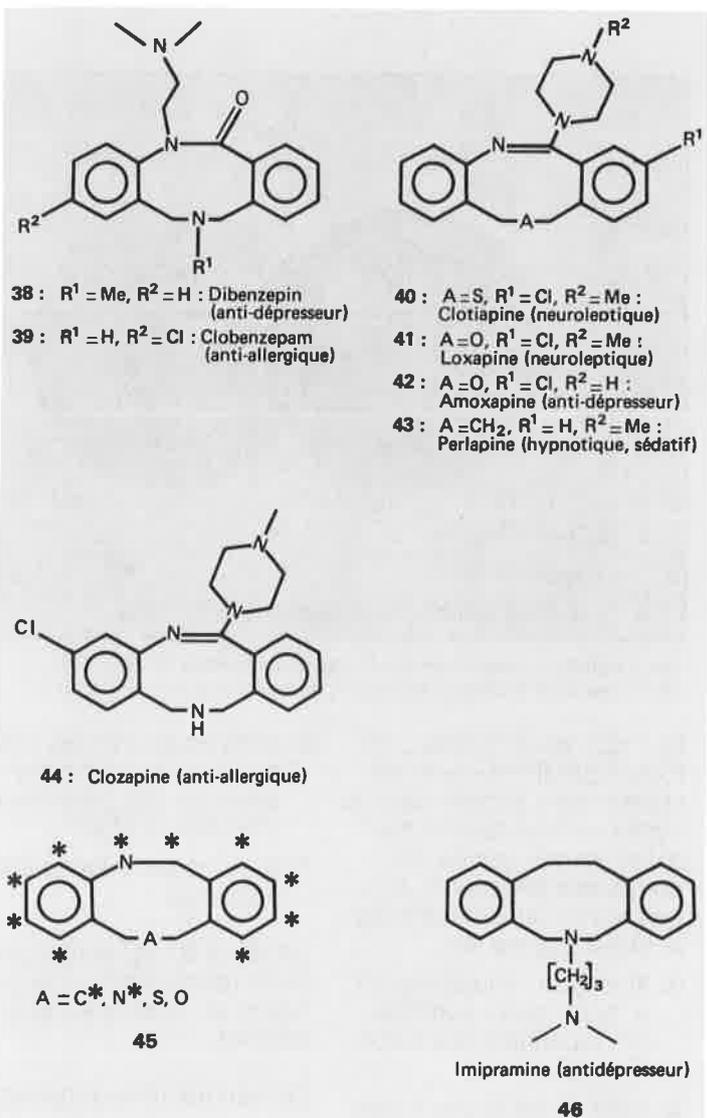
On a isolé un composé qui possède certaines propriétés intéressantes (activité biologique, arôme, etc.). On désire explorer les possibilités d'exploitation de molécules apparentées, avec l'espoir de retrouver dans celles-ci ces propriétés exaltées ou une diminution de toute propriété indésirable présente dans le composé connu (toxicité, nuance aromatique indésirable, etc.). Avant d'entreprendre une série de synthèses pour obtenir des composés qui lui sont apparentés par la présence d'une sous-structure commune, on désire, bien entendu, connaître ceux qui ont déjà été préparés dans le passé, sans que leurs propriétés actuellement recherchées

¹³ Alternativement, lorsque aucune référence n'apparaît pour un RN demandé, il peut s'agir de composés signalés au CAS par une entreprise industrielle ou de composés appartenant à une liste d'inventaire du type RSCA par exemple, mais qui n'ont pas donné lieu à une publication dans la littérature chimique depuis 1967, ou encore de composés récemment décrits dans des documents reçus, mais non encore signalés dans les CA.

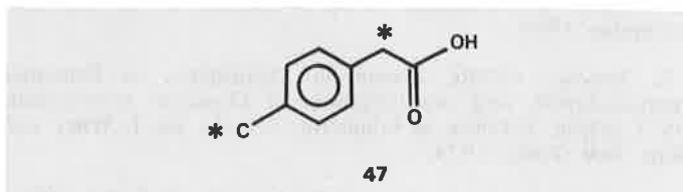
n'aient été nécessairement mises en évidence lors de leurs préparations. Par ailleurs, les voies synthétiques utilisées pourront également servir à orienter les méthodologies envisagées actuellement.

Nous ne disposons pas d'un exemple concret mais, cependant, on peut aisément imaginer que ce genre de problème peut éventuellement se poser lors de la recherche de nouveaux médicaments par exemple. Nous pouvons illustrer une telle situation par des exemples où le système DARC aurait été d'une utilité indéniable.

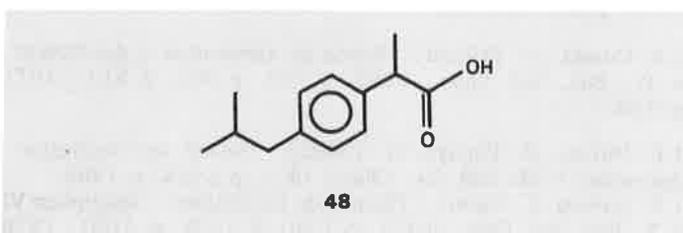
La découverte de plusieurs composés biologiquement actifs (38 à 44), avec notamment la clozapine 44, a été rendue possible par la synthèse systématique de centaines de composés dérivés du squelette 45, lui-même choisi en raison de son analogie avec l'imipramine 46 découverte peu auparavant.



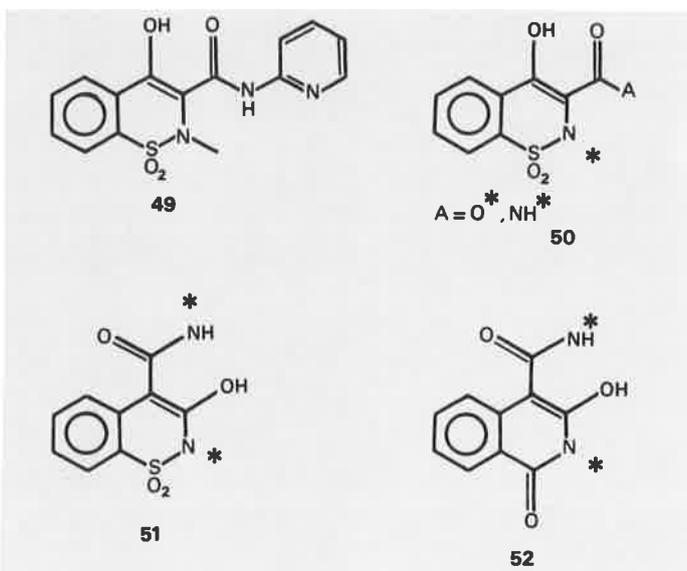
La recherche de nouveaux anti-inflammatoires non stéroïdaux et plus actifs que l'aspirine a été axée sur la synthèse de centaines de composés dérivés de la sous-structure 47.



En effet, au début de ces recherches, quelques composés apparentés à cette sous-structure avaient montré une certaine activité. C'est ainsi qu'a été découvert l'ibuprofène 48 actuellement commercialisé dans plus de 120 pays.



La découverte plus récente d'un autre anti-inflammatoire, le piroxicam 49 a été rendue possible par la synthèse de dizaines de composés dérivés du squelette 50, isomère du squelette 51 dont plusieurs dérivés avaient montré une activité. Ce squelette 51 était lui-même isostère de 52 dont certains dérivés étaient actifs.



4. Conclusion

Il apparaît, à l'évidence, que la recherche bibliographique par sous-structure est une possibilité totalement nouvelle offerte aux chercheurs et non pas une amélioration de méthodes antérieures. Dans le paragraphe 3, nous avons montré quelques situations où un chercheur trouvera un immense profit dans le fait de pouvoir retrouver la bibliographie de composés à squelette particulier, mais il ne fait aucun doute que de nombreuses autres

situations analogues peuvent se rencontrer au cours d'un travail de recherche.

Les interrogations structurales en DARC ont été réalisées avec la collaboration des ingénieurs du Centre National de l'Information Chimique (CNIC).

Bibliographie

H. Viellard et J. E. Dubois : « Quelques aspects de la documentation chimique - Le système DARC ». Colloque CNRS-IRIA, l'informatique scientifique, l'informatique et la documentation automatique, novembre 1968.

J. E. Dubois : « DARC system in Chemistry », in Computer representation and manipulation of Chemical information (W. T. Wipke, S. Heller, R. Feldmann, E. Hyde, Ed. J. Wiley and Sons, New York), 1974.

J. E. Dubois, D. Laurent, H. Viellard : C.R. Acad. Sci., 1966, 263 c, 764 ; 1966, 263 c, 1245, 1967, 264 c, 348.

J. E. Dubois, J. C. Bonnet : C.R. Acad. Sci., 1970, 270 A, 1002.

J. E. Dubois : « Le Système DARC ». *Courrier du CNRS*, 1975, n° 15.

J. E. Dubois, D. Laurent, A. Panaye, Y. Sobel : C.R. Acad. Sci., 1975, 280 c, 851-854.

J. E. Dubois, H. Viellard : Théorie de Génération - description I à IV. *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 900, p. 905, p. 913 ; 1971, p. 839.

J. E. Dubois, A. Panaye, H. Viellard : Théorie de Génération - description V-VI. *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 1988, p. 1996.

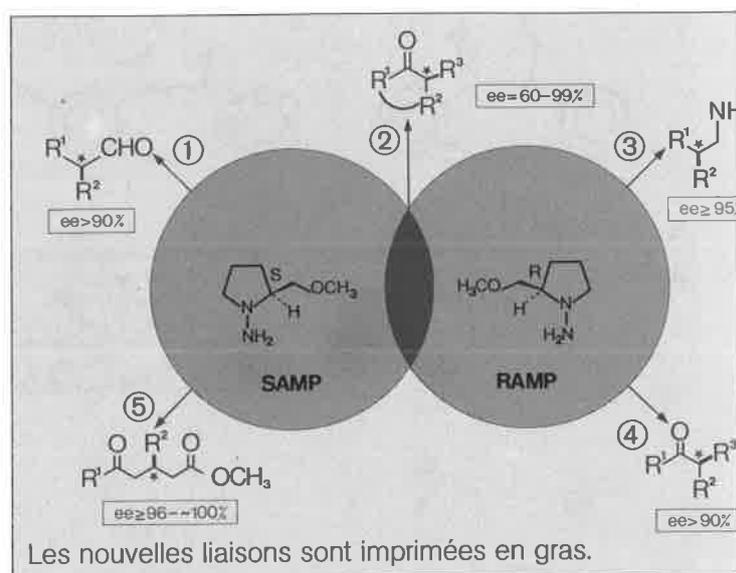
J. E. Dubois, A. Panaye : Théorie de Génération - description VII à X. *Bull. Soc. Chim.*, 1975, p. 1390, p. 1401, p. 2100 ; 1976, p. 1229.

A. Déroutède, C. Dutheuil, M. C. Jérôme : Le système DARC, un outil au service de la recherche. *L'Actualité Chimique*, 1982, octobre, p. 33-37.

R. Attias : « DARC Substructure Search System. A new approach to chemical Information ». *J. of Chem. Inf. and Computer Sci.*, 1983, 23, 102.

Synthèse asymétrique

avec les réactifs à l'hydrazine SAMP et RAMP d'ENDERS



(S)-(-)-Amino-1-(méthoxyméthyl)-2-pyrrolidine Prod. n° 818 271
(R)-(+)-Amino-1-(méthoxyméthyl)-2-pyrrolidine Prod. n° 818 270

La méthode à l'hydrazone-RAMP/SAMP d'Enders est utilisée avec succès dans la synthèse énantiosélective d'une grande variété de composés importants, tels que les composés carbonyle et les amines, etc . . .

- ① Aldéhydes substitués en α . Application: synthèse de l'indanomycine selon Nicolaou.
- ② cétones cycliques substituées en α . Application: synthèse de l'éremophilénolide de Pannanen.
- ③ amines primaires substituées en β .

④ cétones acycliques substituées en α . Application: synthèse des phéromones d'Enders et Mori.

⑤ δ -esters cétoniques substitués en β .

SAMP et RAMP sont également utilisables pour la résolution des aldéhydes et des cétones.

Demandez notre prospectus.

Réactifs

MERCK

Laboratoires Merck-Clévenot, Dépt. Réactifs
B. P. 8, 94130 Nogent-sur-Marne, Tél. (01) 876.11.50

J. P. Schwing
Ch. M. Wolff
A. M. Albrecht-Gary

Les méthodes cinétiques en chimie analytique

La chimie analytique des solutions fait, de plus en plus souvent, appel à des méthodes d'analyse cinétiques. Ce développement est dû à une meilleure connaissance de l'influence que divers paramètres (température, nature du solvant, force ionique) peuvent exercer sur les constantes de vitesse impliquées dans les réactions mises en œuvre, ainsi qu'à l'évolution rapide des techniques physico-chimiques permettant de déterminer les vitesses des réactions homogènes en solution.

Certaines substances douées de propriétés catalytiques vis-à-vis d'une réaction dite « réaction indicatrice » peuvent, de cette manière, être déterminées à l'état de traces, parfois avec une sensibilité comparable ou même supérieure à celle de l'analyse par activation nucléaire. Par « cinétique différentielle », on peut déterminer des mélanges de substances aux propriétés voisines en faisant l'analyse mathématique de la courbe de variation d'un seul paramètre en fonction du temps, comme, par exemple, la densité optique de la solution.

Nous donnerons ci-dessous une vue d'ensemble sur ces méthodes cinétiques dont la souplesse d'emploi conduit à une remarquable fécondité. Il s'agit, pour l'industrie de l'instrumentation physico-chimique, d'une opportunité à saisir, compte tenu du grand potentiel de développement de ces méthodes. Leurs applications concernent surtout le contrôle de l'environnement.

Introduction et généralités

Le tableau 1 représente les principales méthodes cinétiques appliquées à la chimie analytique. On assiste actuellement à un fort développement des méthodes cinétiques enzymatiques en vue de la détermination d'espèces biochimiques importantes. Nous donnerons, à la fin de cet article, deux exemples pris dans ce

Tableau 1. Principales méthodes cinétiques appliquées à la chimie analytique.

<p>1) Réactions non catalysées</p> <p>a) Détermination d'une seule espèce</p> <p>b) Détermination de plusieurs espèces (in situ) par des méthodes cinétiques différentielles.</p> <p>2) Réactions catalysées</p> <p>a) Détermination de concentrations très faibles (de l'ordre de 10^{-10} mole.l⁻¹) d'espèces pouvant exercer une activité catalytique vis-à-vis d'une réaction dite « réaction indicatrice ».</p> <p>b) Détermination d'espèces biochimiques par des méthodes enzymatiques.</p>
--

domaine, (a) la détermination rapide du glucose, (b) la détermination rapide de la créatine et de la créatinine.

L'étude cinétique préliminaire de la réaction utilisée est évidemment une condition essentielle à son application en chimie analytique. Des articles de revue dans des périodiques français (1, 2) et des ouvrages spécialisés (3, 4, 5) ont été consacrés à ce domaine de la chimie analytique. Le premier Symposium international sur les méthodes cinétiques en chimie analytique s'est tenu en 1983, à Cordoue, Espagne (6).

Illustrons chacune des méthodes mentionnées au tableau 1 par un ou deux exemples pratiques.

1) Réactions non catalysées

a) Détermination d'une seule espèce

Crouch et Malmstadt (7) ont effectué le dosage des phosphates dans les liquides physiologiques, grâce à l'étude de la cinétique de formation de l'acide 12-molybdophosphorique (12-MPA), à partir de phosphate et de molybdène (VI) en milieu acide. Pour des concentrations en acides inférieures à 0,5 mol.litre⁻¹, la loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{d[12\text{-MPA}]}{dt} = k[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{Mo(VI)}].$$

Cette réaction est rapide et son étude cinétique nécessite l'emploi d'un spectrophotomètre à flux stoppé.

La vitesse initiale de la réaction a été déterminée à une longueur d'onde de 350 nm. L'automatisation du passage des échantillons et des injections a permis d'atteindre une cadence de 1 000 analyses à l'heure. La sensibilité de ce dosage cinétique des phosphates est de 100 ng/cm³.

b) Détermination de plusieurs espèces *in situ*

L'analyse *in situ* de mélanges binaires ou ternaires de substances possédant des propriétés chimiques très voisines (mélanges d'amines, d'ions alcalino-terreux par exemple) pose un problème délicat que l'on rencontre souvent en chimie analytique. Il est en effet difficile, dans ce cas, de trouver un dosage qui ne nécessite pas la séparation préalable des constituants du mélange ou une méthode d'analyse pour laquelle ces substances n'interfèrent pas.

Les méthodes cinétiques différentielles peuvent résoudre ces difficultés en exploitant les différences de comportements cinétiques des constituants du mélange vis-à-vis d'un réactif commun convenablement choisi. Trois chapitres de l'ouvrage de Mark et

Rechnitz (3) sont consacrés à l'aspect théorique de ces méthodes et à leur application en chimie minérale et organique. Les articles de revue de Gary et Schwing (1, 2), Mottola (8) ainsi que Mottola et Mark (9) donnent de nombreuses références bibliographiques de travaux publiés dans ce domaine depuis 1965.

A titre d'exemple, Pausch et Margerum (10) ont utilisé en 1969 un spectrophotomètre à flux stoppé pour étudier la cinétique de déplacement par le plomb (II) des ions alcalino-terreux M de leurs complexes avec l'ion cyclohexane-diamino-tétracétate (CDTA). La loi de vitesse obtenue pour la formation du complexe PbCDTA s'écrit :

$$\frac{d[\text{PbCDTA}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{MCDTA}]$$

avec k constante de vitesse du second ordre.

En milieu tamponné, on obtient la relation :

$$\frac{d[\text{PbCDTA}]}{dt} = k'[\text{MCDTA}]$$

avec k' constante de vitesse du pseudo-premier ordre.

Pour le dosage d'un mélange d'ions alcalino-terreux M_1 et M_2 présents sous la forme des complexes $M_1\text{CDTA}$ et $M_2\text{CDTA}$, on obtient l'expression :

$$\frac{d[\text{PbCDTA}]}{dt} = k'_{M_1}[M_1\text{CDTA}] + k'_{M_2}[M_2\text{CDTA}]$$

à condition que le déplacement des ions alcalino-terreux par Pb(II) soit effectué à pH constant.

L'exploitation des mesures cinétiques effectuées par spectrophotométrie à flux stoppé a été réalisée par extrapolation logarithmique. La construction d'une courbe $-\log(A_\infty - A)$ en fonction du temps permet d'accéder aux concentrations analytiques en M_1 (magnésium) et en M_2 (calcium) présents dans un mélange (figure 1). La valeur de l'ordonnée à l'origine au point I_2 conduit

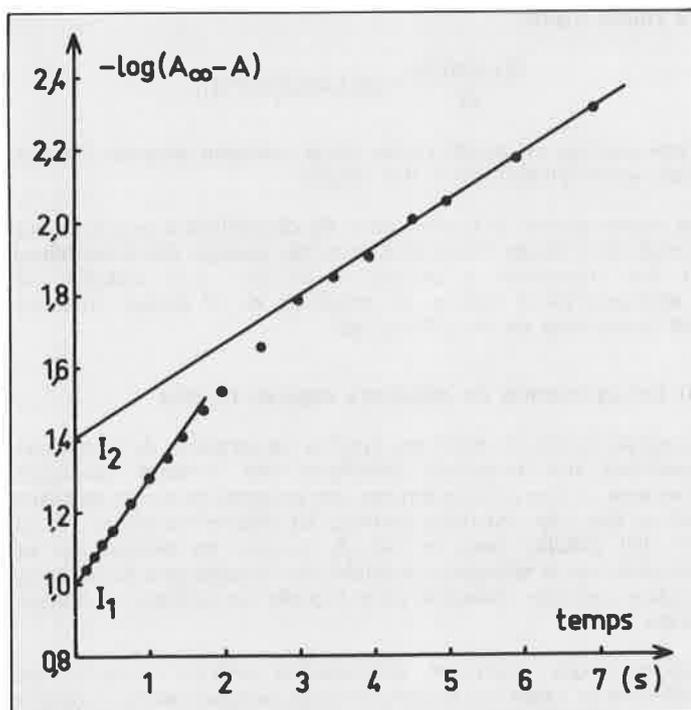


Figure 1. Extrapolation logarithmique pour le dosage par cinétique différentielle du calcium et du magnésium déplacés de leurs complexes CaCDTA et MgCDTA par le plomb (II), d'après (10).

à la concentration en Mg^{2+} qui est l'élément déplacé le plus lentement. Dans ce cas, avec une méthode de détection rapide et des constantes de vitesse bien différenciées ($k'_{\text{Ca}}/k'_{\text{Mg}} \sim 6$), le point I_1 est obtenu avec précision et conduit à la somme des concentrations en calcium et magnésium.

Pausch et Margerum (10) ont analysé des mélanges binaires et ternaires d'ions alcalino-terreux à des concentrations de 10^{-5} mol.litre $^{-1}$ avec une erreur ne dépassant pas 10 %.

En diminuant la vitesse de déplacement des ions alcalino-terreux par augmentation du pH, Albrecht-Gary, Collin, Jost, Lagrange et Schwing (11) ont pu déterminer des mélanges de calcium et de magnésium dans le domaine 10^{-6} à $5 \cdot 10^{-5}$ mol.litre $^{-1}$ par ampérométrie et dans le domaine $5 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-5} mol.litre $^{-1}$ par détection potentiométrique (erreurs < 10 %).

2) Réactions catalysées

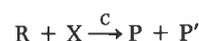
a) Détermination de traces d'espèces douées d'activité catalytique

La réaction de Sandell et Kolthoff :



peut servir de réaction indicatrice pour la détermination de traces d'iode, mais aussi de ruthénium et d'osmium par exemple. Le degré d'avancement de cette réaction indicatrice peut être déterminé par spectrophotométrie, potentiométrie, biampérométrie, enthalpiométrie, etc.

D'une façon générale, si R et X sont les réactifs de la réaction indicatrice, P et P' les produits et C le catalyseur, soit :



l'équation de vitesse correspondante s'écrit souvent :

$$v = - \frac{d[\text{R}]}{dt} = \underbrace{k_1[\text{R}]^\alpha[\text{X}]^{\beta'}}_{\text{vitesse de la réaction non catalysée}} + \underbrace{k_2[\text{R}]^\alpha[\text{X}]^{\beta'}[\text{C}]_0}_{\text{vitesse de la réaction catalysée}}$$

C_0 représente la concentration analytique en catalyseur.

Supposons que R soit le réactif dont on mesure la concentration en fonction du temps. Pour des applications analytiques, il s'agit de simplifier la relation précédente. On choisira donc des réactions indicatrices et des conditions expérimentales telles que la concentration en réactif X puisse être considérée comme constante dans l'intervalle de temps considéré (ou que le réactif X intervienne avec un ordre zéro) et que le réactif R intervienne avec un ordre un.

La température, la force ionique et le solvant sont des paramètres à contrôler strictement.

On obtient alors l'expression simplifiée :

$$v = - \frac{d[\text{R}]}{dt} = [\text{R}](k_1 + k_2[\text{C}]_0)$$

qui fait apparaître une relation linéaire, à tout instant t , entre la vitesse de la réaction et la concentration analytique en catalyseur. Si la vitesse de la réaction indicatrice non catalysée est négligeable, on peut écrire la relation :

$$v = - \frac{d[\text{R}]}{dt} = k_2[\text{R}][\text{C}]_0$$

Tableau 2. Éléments dosés par des méthodes catalymétriques. Ordre de grandeur des limites de détection (1), d'après H. Muller et G. Werner (17).

(1) Les nombres indiqués près de chaque élément désignant $-\log_{10}[X]$, la concentration de X étant exprimée en g.cm^{-3} .

Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
H														
Li	Be 9									B	C	N	O	F 10
Na	Mg 6									Al 6	Si 5	P 8	S 10	Cl 7
K	Ca 6	Sc	Ti 7	V 10	Cr 9	Mn 10	Fe 9 Co 12 Ni 9	Cu 11	Zn 9	Ga	Ge 7	As 5	Se 9	Br 8
Rb	Sr	Y	Zr 7	Nb 7	Mo 10	Tc	Ru 11 Rh 10 Pd 9	Ag 10	Cd 6	In 8	Sn	Sb 8	Te 10	I 10
Cs	Ba	La	Hf 7	Ta 7	W 10	Re 9	Os 10 Ir 11 Pt 7	Au 8	Hg 9	Tl	Pb 8	Bi 7	Po	At
Fr	Ra	Ac →	Th 7	Pa	U 9									

pour laquelle la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration en catalyseur.

L'utilisation de la réaction de Sandell et Kolthoff est devenue classique pour le dosage de traces d'iode dans divers échantillons (plasma, urines, herbe, papiers, eau ou air), pour le dosage d'iode lié aux protéines, ainsi que pour le dosage d'hormones thyroïdiennes (12, 13).

Worthington et Pardue (14) ont pu doser des mélanges d'osmium et de ruthénium à l'état de traces, et sans séparation préalable, toujours à l'aide de la réaction indicatrice de Sandell et Kolthoff.

Wolff et Schwing (15) ont déterminé par catalymétrie de la réaction d'oxydation de I^- par BrO_3^- de faibles concentrations (de l'ordre de 10^{-7} M) en chromate, molybdate et tungstate, ainsi que leurs mélanges binaires (Mo VI + W VI) et (Mo VI + Cr VI) (16).

D'une façon générale, un grand nombre d'éléments (tableau 2) peuvent être déterminés par catalymétrie en choisissant convenablement la réaction indicatrice et les conditions expérimentales (17).

L'avantage le plus important des méthodes catalymétriques est leur extrême sensibilité, comparable dans certains cas à celle obtenue par les méthodes d'analyse par activation nucléaire.

Les dosages catalymétriques de l'argent, du ruthénium, du cobalt, du fer et du vanadium gagnent même un facteur 10 en sensibilité par rapport aux déterminations par activation aux neutrons.

Il faut aussi souligner que la mise en œuvre de ces dosages catalymétriques est en général simple et ne nécessite que des méthodes de détection classiques et peu coûteuses : calorimétrie, ampérométrie ou potentiométrie.

Les déterminations catalymétriques présentent encore l'intérêt de s'adresser à une espèce chimique bien définie (degré d'oxydation, élément sous forme libre ou complexée), contrairement à l'absorption atomique, ou aux méthodes d'activation nucléaires qui concernent l'élément.

Les limitations de ces méthodes résident dans le manque de sélectivité de la plupart des réactions indicatrices étudiées : les réactions $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}_2$ ou BrO_3^- sont catalysées, par exemple, par un grand nombre d'ions métalliques. Il faut alors mettre en œuvre des méthodes de séparation préalables au dosage cinétique ou masquer les éléments qui interfèrent par des complexants suffisamment spécifiques.

Notons que les réactions indicatrices utilisées le plus souvent

sont des réactions d'oxydo-réduction, mais que l'on a aussi utilisé des réactions d'échange de ligands (2) et des réactions de chimiluminescence comme l'oxydation du luminol par H_2O_2 ou O_2 . Le tableau 3 donne quelques exemples de limites de détection obtenues pour des éléments tels que Co, Cu, Ni, Cr, Fe et Mn déterminés par chimiluminescence (8, 18).

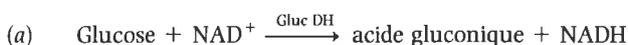
Tableau 3. Dosages de quelques ions métalliques catalysant l'oxydation du luminol : chimiluminescence, d'après (8) et (18).

Catalyseur dosé	Réaction indicatrice	Limite de détection mol.l^{-1}
Cobalt (II)		10^{-11}
Cuivre (II)	luminol $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$	10^{-9}
Nickel (II)	+ H_2O_2 $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$	10^{-8}
Chrome (III)		10^{-9}
Fer (II)	luminol + O_2	10^{-10}
Mn (II)	luminol + H_2O_2 avec amine comme activateur	10^{-8}

b) Détermination d'espèces biochimiques par des méthodes enzymatiques

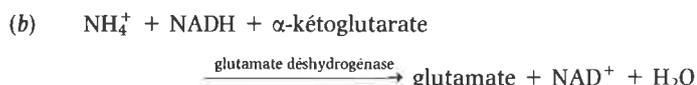
α) Dosage cinétique du glucose avec recyclage des réactifs

Le glucose est la substance la plus souvent dosée en biochimie clinique. Dans ce domaine, on est presque toujours conduit à effectuer ce dosage pour de grandes séries d'échantillons de sérum sanguin. Depuis l'utilisation des enzymes dans ce type d'analyses, ces dosages ont été beaucoup facilités, principalement en raison de la spécificité des enzymes. Le glucose déshydrogénase (GlucDH) est une enzyme extrêmement spécifique du glucose et réagit suivant la réaction :



Les formes oxydées et réduites de la nicotinamide adénine dinucléotide sont représentées par NAD^+ et NADH respectivement. La détection spectrophotométrique à 340 nm de NADH formé permet le dosage du glucose. Lorsque le dosage est effectué à l'équilibre, l'établissement de l'équilibre nécessite environ 5 minutes et, dans ces conditions, le dosage consomme des quantités non négligeables d'enzyme et de NAD^+ , tous deux très coûteux.

C'est dans le but de réduire la durée de ce dosage ainsi que la consommation d'enzyme et de NAD^+ que le travail présenté ici a été réalisé par Roehrig, Wolff et Schwing (19). En utilisant une concentration suffisante en NAD^+ et en diluant convenablement l'échantillon dans le milieu réactionnel, la réaction (a) suit une loi cinétique de premier ordre apparent par rapport au glucose. Si à la réaction (a) on associe une deuxième réaction enzymatique, il est possible de régénérer NAD^+ à partir de NADH formé par la première réaction. Dans le travail présenté ici, la réaction (b) a été utilisée :



Si les concentrations de NH_4^+ et du α -kétoglutarate sont suffisantes, cette réaction suit, elle aussi, une loi de vitesse de premier ordre apparent, par rapport à NADH . Lorsque les deux réactions (a) et (b) sont couplées, l'introduction d'une petite quantité de glucose dans le milieu provoque une formation transitoire de NADH formé par la réaction (a) et ensuite éliminé par la réaction (b). La concentration de NADH , au temps t , peut s'écrire :

$$(c) \quad [\text{NADH}]_t = [\text{glucose}]_{t=0} \left\{ \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right\}$$

Les formes oxydées et réduites de la nicotinamide adémine dinucléotide sont représentées par NAD^+ et NADH respectivement.

t : temps écoulé depuis l'introduction de l'échantillon de glucose dans le milieu réactionnel.

k_1 et k_2 : constantes de vitesse apparentes du premier ordre des réactions (a) et (b).

En fin de réaction, le glucose a été transformé en acide gluconique, et NAD^+ consommé par la réaction (a) a été régénéré par la réaction (b). Les valeurs de k_1 et k_2 sont déterminées par les concentrations des deux enzymes GlucDH et Glutamate déshydrogénase. Si la deuxième de ces constantes n'est pas trop grande par rapport à la première, l'accumulation momentanée de NADH est suffisante pour effectuer une mesure, à temps fixé, de sa concentration par spectrophotométrie (maximum d'absorption à 340 nm). Pour un temps fixé, l'équation (c) montre que la concentration de NADH mesuré est directement proportionnelle à la concentration initiale du glucose. De cette façon, le glucose peut être dosé rapidement et la solution réactionnelle réutilisée pour un nouveau dosage. Afin d'accélérer la cadence des dosages, nous avons réalisé un système à circulation continue et fermée avec injection de l'échantillon. Pour la réalisation de ce système, nous nous sommes inspirés des travaux de Ruzicka (20) et de Mottola (21, 22). Le montage expérimental est représenté à la figure 2. La solution réactionnelle contenant les enzymes et les réactifs nécessaires s'écoule en permanence à travers le circuit à circulation sous l'effet d'une pompe péristaltique. Il traverse successivement deux cuves spectrophotométriques, la première servant de référence, la deuxième de cuve de mesure. L'échantillon de sérum est injecté dans le circuit, entre ces deux cuves, à l'aide d'une vanne d'injection ; il est injecté en une seule fois rapidement sous forme d'un petit volume (20 μl) à l'aide d'une microsiringue. L'échantillon est mélangé au flux liquide par un serpentin de mélange puis traverse la cuve de mesure où le NADH en solution provoque une augmentation passagère de l'absorbance mesurée. L'échantillon retourne ensuite dans le réservoir où la transformation de NADH en NAD^+ se termine (figure 2). La variation transitoire de l'absorbance mesurée est proportionnelle à la concentration du glucose dans l'échantillon injecté, comme on peut le montrer facilement à partir de l'équation (c).

La nature cinétique de la mesure permet un dosage en 12 secondes et une cadence de 100 dosages par heure. Le gain de temps (12 secondes/dosage) est donc très appréciable vis-à-vis de la durée de 300 secondes (5 min) nécessaire pour effectuer un dosage à l'équilibre. Le recyclage automatique des enzymes et

réactifs permet, par rapport à la méthode à l'équilibre, de diviser la consommation en enzyme par un facteur 20 et celle en NAD^+ par un facteur 10.

Cette méthode permet le dosage du glucose dans le sérum sanguin avec une erreur ne dépassant pas 2,5 %. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus à l'aide d'une méthode de référence (Glucose oxydase-peroxydase-aminophénazone) a permis de calculer un facteur de corrélation $r = 0,99$.

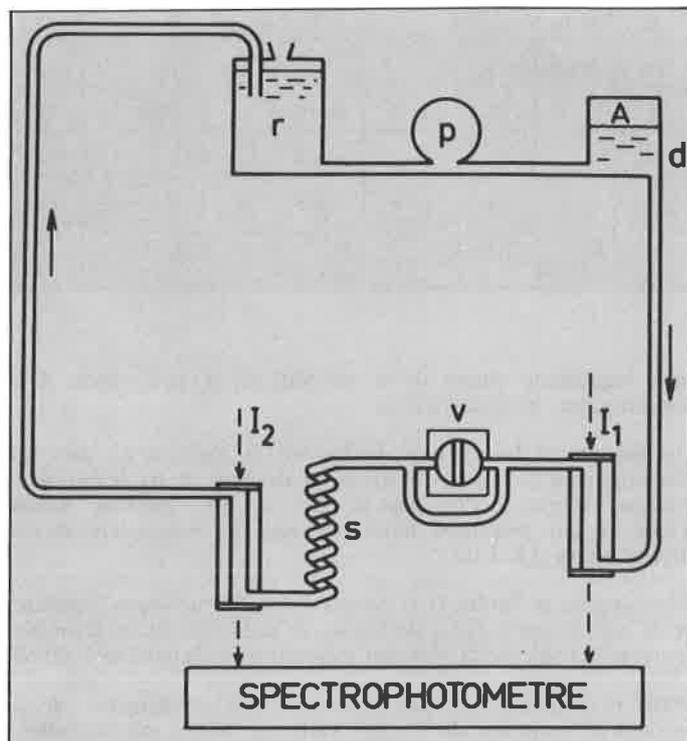


Figure 2. Dispositif expérimental. Circuit à circulation continue et fermée.

r , réservoir ; p , pompe péristaltique ; v , vanne d'injection de l'échantillon avec son dispositif by-pass ; s , serpentin de mélange ; d , dispositif d'atténuation des pulsations de la pompe ; A , atmosphère d'air ; I_1 , faisceau de référence traversant la cuve de référence ; I_2 , faisceau de mesure traversant la cuve de mesure. Les flèches en trait plein, le long du circuit, indiquent le sens d'écoulement de la solution.

β) Dosage cinétique de la créatinine par voie enzymatique

La créatinine est un constituant important du sang : son dosage dans le sérum sanguin permet en effet de tester le fonctionnement rénal. Le coût élevé des enzymes nécessaires au dosage de la créatinine (créatinine amidohydrolase, créatine kinase, pyruvate kinase et lactate déshydrogénase) ne permet pas leur utilisation à concentration élevée. Ces enzymes, jouant dans ces réactions le rôle de catalyseurs, leur utilisation à très faible concentration, seule acceptable d'un point de vue économique, rend le dosage à l'équilibre de la créatinine relativement long (de 30 à 45 minutes). Ce dosage nécessite quatre réactions enzymatiques consécutives (24), l'un des produits de chaque réaction servant de réactifs à la réaction suivante. La première de ces réactions est une hydrolyse de la créatinine en créatine, la dernière (réaction indicatrice) est une réaction d'oxydation de la forme réduite de la nicotinamide adémine dinucléotide (NADH) par le pyruvate, en NAD^+ . C'est la disparition de NADH qui est suivie par spectrophotométrie à 340 nm et qui permet le dosage de la concentration initiale en créatinine.

Boehringer est actuellement le seul fabricant en Europe qui

commercialise le mélange des enzymes nécessaires à la détermination de la créatinine ; la méthode préconisée est une méthode à l'équilibre (23).

Bien que le système des quatre réactions semble, *a priori*, peu adapté à un dosage par mesure cinétique, Perakis et Wolff (24) ont montré qu'un tel dosage était possible. En ajustant convenablement les concentrations de tous les réactifs nécessaires, on peut rendre la cinétique de chacune des quatre réactions de premier ordre apparent par rapport au réactif issu de la réaction précédente, à savoir : créatinine, créatine, ADP, pyruvate. La vitesse de disparition de NADH se présente alors, dans le cas du sérum humain, sous la forme d'une somme de trois termes proportionnels aux concentrations initiales respectives de la créatinine, de la créatine et du pyruvate et où le temps intervient sous forme d'exponentielles. En ajustant les concentrations des enzymes mises en jeu, on peut rendre négligeables les termes relatifs à la créatine et au pyruvate à partir d'un certain temps après le début de la réaction. La vitesse de disparition de NADH dans ces conditions est donc proportionnelle à la concentration initiale de la seule créatinine. La mesure de cette vitesse, en cours de réaction, permet alors le dosage de la créatinine dans l'échantillon sans avoir besoin d'attendre que les diverses réactions soient terminées. Dans le mélange enzymatique commercialisé par Boehringer, les proportions en enzymes sont telles que, si les concentrations des divers réactifs (substrats) sont correctement ajustées, le temps après lequel la vitesse de disparition de NADH est proportionnelle à la concentration initiale de la créatinine est de 2 minutes (24).

Pour une consommation d'enzymes égale à celle de la méthode à l'équilibre, le dosage de la créatinine peut donc être effectué en 2 minutes par cette méthode cinétique à l'aide d'une mesure unique, alors que la méthode à l'équilibre nécessite 30 minutes environ. Pour ce dosage, la nature cinétique de la mesure permet une réduction de la durée du dosage d'un facteur 15 et la suppression des principales interférences qui peuvent se manifester lorsqu'on effectue un dosage à l'équilibre.

Cette méthode de dosage cinétique a été testée en dosant la créatinine dans des échantillons de sérum sanguin humain. Les résultats ont présenté une bonne corrélation avec les résultats obtenus pour les mêmes échantillons par une méthode classique utilisée en routine (dialyse + réaction de Jaffé). Le facteur de corrélation obtenu pour les deux séries de résultats est de 0,98.

Conclusions

L'application de méthodes cinétiques à la chimie analytique nécessite évidemment, comme pour toute étude cinétique, un contrôle rigoureux de la température, de la forme ionique et de la constante diélectrique du milieu. Un examen détaillé de ces paramètres a été fait par Schwing (25) qui donne également l'ensemble des relations qui lient les constantes de vitesse à ces paramètres. Avant de fixer les conditions expérimentales d'une étude cinétique à but analytique, il sera toujours très utile de prendre en considération l'effet que ces paramètres peuvent exercer sur les constantes de vitesse impliquées dans les réactions mises en œuvre.

Un certain nombre de dispositifs expérimentaux utilisés en pratique ont été décrits par Gary et Schwing (2).

Bibliographie

- (1) A. M. Gary et J. P. Schwing : *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, 9, 3657.
- (2) A. M. Albrecht-Gary et J. P. Schwing : « Méthodes cinétiques en chimie analytique », Collection « Les Techniques de l'ingénieur », 21, rue Cassette, 75006 Paris, Fascicule 3115 à 3120 (41 pages), 1981.
- (3) H. B. Mark et G. A. Rechnitz : « Kinetics in Analytical Chemistry », Interscience Publishers, 1968, N. Y.
- (4) K. B. Yatsimirskii : « Kinetic Methods of Analysis », Pergamon Press, Oxford, 1966.
- (5) G. Svehla : « Comprehensive Analytical Chemistry », Vol. XVII « Kinetic Methods in Analytical Chemistry », Elsevier Scientific Publ., Amsterdam, 1983.
- (6) First International Symposium on Kinetics in Analytical Chemistry, Cordoue, Espagne, 27-28 septembre 1983. Conférences plénières publiées dans *Química Analítica*, 1983, vol. II, Extra.
- (7) S. R. Crouch et H. V. Malmstadt : *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1090-1093.
- (8) H. A. Mottola : « Catalytic and differential rate methods » *CRC critical Reviews in Analytical Chemistry (USA)*, Janvier 1975, 229-280.
- (9) H. A. Mottola et H. B. Mark Jr. : *Anal. Chem.*, 1980, 52, 31 R ; 1982, 54, 62 R ; 1984, 56, 96 R.
- (10) J. B. Pausch et D. W. Margerum : *Anal. Chem.*, 1969, 41, 226-232.
- (11) A. M. Albrecht-Gary, J. P. Collin, P. Jost, Ph. Lagrange et J. P. Schwing : *The Analyst*, 1978, 103, 227-232.
- (12) G. Knapp et H. Spitzzy : *Talanta*, 1969, 16, 1361-1368.
- (13) G. Knapp et H. Leopold : *Anal. Chem.*, 1974, 46, 719-723.
- (14) J. B. Worthington et H. L. Pardue : *Anal. Chem.*, 1970, 42, 1157-1164.
- (15) C. M. Wolff et J. P. Schwing : *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, n° 5-6, 675-678.
- (16) C. M. Wolff et J. P. Schwing : *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, n° 5-6, 679-682.
- (17) H. Muller et G. Werner : *Z. Chemie (DDR)*, 1976, 16, 304-316.
- (18) W. R. Seitz et M. P. Neary : *Anal. Chem.*, 1974, 46, 188 A-202 A.
- (19) P. Roehrig, C. M. Wolff et J. P. Schwing : *Anal. Chim. Acta*, 1983, 153, 181.
- (20) J. Ruzicka et E. H. Hansen : *Flow injection analysis*, vol. 62 de la série *Chemical Analysis*, John Wiley and Sons, New York, 1981.
- (21) V. V. S. Eswara Dutt et H. A. Mottola : *Anal. Chem.*, 1977, 49, 776.
- (22) C. M. Wolff et H. A. Mottola : *Anal. Chem.*, 1978, 50, 94.
- (23) A. W. Wahlfeld, G. Holz et H. I. Bergmeyer : *In Methods of enzymatic analysis*, 2^e éd. anglaise, vol. 4, p. 1786, Academic Press, New York, 1974.
- (24) N. Perakis et C. M. Wolff : *Clin. Chem.*, 1984, 30, (sous presse).
- (25) J. P. Schwing : « Temperature, solvent and salt effects in analytical applications of kinetics », *Química Analytica*, 1983, vol. II, Extra, 51-67.

CAS ONLINE®

des résumés et bien davantage...



Grâce à CAS ONLINE®, les résumés de Chemical Abstracts (CA) sont désormais disponibles sur votre terminal.

Avec le fichier CA File de CAS ONLINE®, vous pouvez effectuer des recherches bibliographiques remontant jusqu'en 1967 sur plus de 6 millions de documents dans un seul et même fichier. Le fichier CA File comprend également tous les résumés des documents publiés depuis juillet 1975.

Avec le fichier CA File de CAS ONLINE®, vous pouvez interroger par mots-clés, éléments bibliographiques ou numéros de registre CAS (Registry Numbers) soit en langage naturel, soit en langage contrôlé. Grâce au fichier de structures Registry File de CAS ONLINE®, relié au fichier CA File, vous pouvez également interroger par les structures et les sous-structures.

Pour plus de renseignements sur CAS ONLINE® et son accès direct via le réseau d'information scientifique et technique STN International, demandez notre brochure gratuite. Envoyez ce coupon ou votre carte de visite à votre représentant CAS ONLINE® dont la liste est ci-contre:

CAS Chemical Abstracts Service, a division of the American Chemical Society, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210, USA

pour la France: Centre National de l'Information Chimique (CNIC), 28ter, rue Saint Dominique, F-75007 Paris, France

pour l'Allemagne, l'Autriche et la Suisse: Fachinformationszentrum Chemie GmbH, Steinplatz 2, D-1000 Berlin 12, RFA

pour la Grande Bretagne, l'Irlande, la Finlande, la Norvège, la Suède, le Danemark et les Pays-Bas: The Royal Society of Chemistry, The University, Nottingham NG7 2RD, Grande Bretagne

Nom _____

Organisme _____

Fonction _____

Adresse _____

Téléphone _____

H. Chermette¹
R. Lissillour²

Une vieille notion toujours d'actualité : l'électronégativité, et sa relation avec le concept de dureté-mollesse des acides et bases

Introduction

L'électronégativité d'un élément est bien connue de tous les chimistes depuis son introduction par Pauling en 1932. La quantification de cette notion n'en est pas moins restée un peu floue et plusieurs dizaines de définitions de l'électronégativité ont pu être proposées depuis. L'introduction, par la suite, du concept d'électronégativité d'une orbitale a permis à la fois d'affiner et de généraliser cette notion.

Dans une première partie, après un bref rappel des principales

définitions utilisées, nous verrons que l'électronégativité a, dans la théorie de la fonctionnelle densité, une signification physique précise, et peut être calculée pour l'ensemble des éléments et des molécules simples.

Dans une deuxième partie, nous verrons comment on peut introduire d'une manière similaire la notion de dureté-mollesse des acides et des bases.

I. L'électronégativité selon Pauling

La notion d'électronégativité d'un atome a été introduite par Pauling comme étant une mesure de la tendance pour un atome dans une molécule à attirer les électrons. Dès 1932 [1], il a proposé une relation quantitative entre les différences d'électronégativités χ_X et χ_Y de deux atomes X et Y, et une grandeur thermo-chimique, la différence Δ entre l'énergie de la liaison X - Y (notée D_{XY}) et l'énergie d'une « liaison purement covalente » entre X et Y :

$$\chi_X - \chi_Y = \sqrt{\Delta} \quad (1)$$

si Δ est exprimé en électron-volts.

Cela pose alors le problème de la définition de l'énergie d'une liaison « purement covalente » : Pauling choisit d'abord la moyenne arithmétique :

$$\Delta = D_{XY} - 0,5(D_{XX} + D_{YY}) \quad (2)$$

puis la moyenne géométrique (3^e édition de [1]) :

$$\Delta' = D_{XY} - (D_{XX} \cdot D_{YY})^{0,5} \quad (3)$$

qui donne cependant sensiblement les mêmes valeurs si l'on

convient d'exprimer Δ' en « unités de 30 kcal.mole⁻¹ » (au lieu des 23 kcal.mole⁻¹ usuels). De cette manière, l'électronégativité est définie à une constante près, constante prise arbitrairement égale à 2,05 pour l'atome d'hydrogène. Il est à noter que, pour certains composés, l'évaluation de l'énergie de liaison « purement covalente » est difficile : ainsi, pour la molécule KH, on obtient une valeur de -15 kcal.mole⁻¹ avec la définition (1) (moyenne arithmétique), une valeur de +6,5 kcal.mole⁻¹ avec la définition (2) (moyenne géométrique), et une valeur de +20 kcal.mole⁻¹ si on adopte une moyenne harmonique [2], alors que les valeurs standards d'électronégativité (échelle de Pauling, relation (3)) conduisent à une valeur de +39 kcal.mole⁻¹ [2]. Cette échelle a été complétée et réactualisée à partir de nouvelles données thermo-chimiques par Haissinsky [3], Huggins [4] et Allred [5]. L'introduction d'échelles d'électronégativité plus sophistiquées, telles que celles basées sur des données de spectroscopie, ont rendu les fondements de l'échelle de Pauling quelque peu obsolètes, alors que l'échelle elle-même reste la référence des autres méthodes.

Il est à noter que, dans l'échelle de Pauling, l'électronégativité est homogène à une racine carrée d'énergie (donc (eV)^{1/2}).

II. L'électronégativité selon Mulliken

Considérons deux atomes X et Y de même électronégativité, les énergies mises en jeu dans les deux réactions suivantes doivent être égales :



I_X et A_X étant respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité

¹ Institut de Physique Nucléaire (et IN2P3), Université Claude Bernard Lyon 1, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

² Laboratoire de chimie théorique L.A. 254 du CNRS, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex.

électronique* de l'atome X.

On a donc :

$$(I_X + A_X) = (I_Y + A_Y)$$

Mulliken a proposé, dès 1934, une définition de l'électronégativité [6] ne faisant intervenir que ces deux grandeurs physiques de l'élément considéré au moyen de la relation :

$$\chi = 0,5(I + A) \quad (4)$$

A l'époque, si l'énergie d'ionisation était accessible à l'expérience pour tous les éléments (spectroscopie), l'affinité électronique n'était souvent qu'estimée au moyen d'extrapolation de potentiels d'ionisation [7].

III. Autres définitions

Nous en avons rassemblé quelques-unes dans le tableau 1. Il est clair qu'on pourrait y ajouter encore bien d'autres définitions qui ont été proposées... ou que l'on pourra encore proposer : toutes ces échelles ne font que traduire la corrélation qui existe entre l'électronégativité et une multitude de propriétés physiques.

A titre d'illustration, le tableau 2 regroupe des valeurs obtenues à partir de quelques-unes de ces méthodes pour quelques éléments IVb, Vb et VIIb. On peut observer que, dans la plupart des cas, les auteurs donnent des valeurs d'électronégativité (ramenées à l'échelle de Pauling) avec trois chiffres significatifs, ce qui n'est certainement pas justifié, du moins s'ils ne précisent pas, et c'est généralement le cas, le degré d'oxydation ou l'orbitale mise en jeu dans l'éventuelle liaison, ou, plus précisément, l'état de valence dans lequel se trouve l'élément considéré (voir paragraphe VI).

IV. L'électronégativité selon Sanderson

Comme on le voit sur le tableau I, ce n'est qu'après la guerre de 1939-1945 que les nouvelles approches de la notion d'électronégativité ont été proposées, à partir de considérations de potentiel (Gordy [11]) ou de force électrostatique du noyau (Allred-Rochow [12]) ou de densité électronique moyenne (Sanderson [13, 14, 25]). L'échelle de Sanderson, qui a reçu des développements récents, mérite d'être examinée un peu plus attentivement :

Sanderson considère le rapport de stabilité de la densité électronique $\rho_X = \frac{3Z}{4\pi r^3}$ d'un atome X (de rayon covalent r) à la densité électronique du gaz rare « correspondant » (de la même période) $\rho_{G,R}$, soit :

$$R = \frac{\rho_X}{\rho_{G,R}} \quad (17)$$

Un ajustement polynomial entre ce rapport R et les valeurs d'électronégativités de Pauling d'une série d'éléments a permis d'obtenir une relation linéaire entre R et la racine carrée de χ . L'échelle de Sanderson est alors définie par la relation :

$$\sqrt{\chi} = 0,159R + 0,77 \quad (18)$$

Mais l'aspect le plus nouveau est le principe d'égalisation totale des électronégativités atomiques dans la molécule, que Sanderson a énoncé en 1951 [26] et qui exprime que lorsque deux ou plusieurs atomes de différentes électronégativités (initiales) se

* Nous définissons l'affinité électronique (ou électroaffinité) comme le potentiel d'ionisation de l'anion formé, c'est donc l'énergie changée de signe mise en jeu par formation de l'anion.

Une relation entre l'échelle de Pauling et celle de Mulliken a été établie [8] :

$$\chi_{(\text{Pauling})} \sim 0,34\chi_{\text{Mulliken}} - 0,21 \quad (5)$$

mais cette relation ne peut être qu'approximative puisque l'électronégativité selon Mulliken est homogène à une énergie (eV).

Il est à noter qu'actuellement il est possible d'obtenir des valeurs théoriques de χ à partir de potentiels d'ionisation I et d'électroaffinités A calculées (par exemple par des calculs Hartree-Fock, ou Hartree-Fock-Slater), ou même directement d'électronégativités avec les méthodes de la fonctionnelle densité. Ce point sera développé dans les paragraphes VI et VII.

En effet, l'électronégativité d'un élément, quelle que soit la définition que l'on prenne pour la chiffrer, dépend de l'environnement immédiat de l'atome considéré ; il est bien connu que l'électronégativité du carbone dans une liaison carbone-hydrogène n'est pas la même dans un alcane (2,48-2,63) que dans un alcène (2,75) ou un alcyne (2,85). Cette constatation est à l'origine des définitions de Mulliken, de Daudel ou de Julg. Il subsiste cependant une difficulté à évaluer les grandeurs physiques intervenant dans les définitions de ces auteurs : le type d'orbitale (hybride en général) mise en jeu dans la liaison considérée (Mulliken, Julg), et surtout le caractère ionique de la liaison (Daudel) ou la fraction de charge portée par l'atome considéré (Julg).

combinent chimiquement, il s'établit une égalisation des électronégativités « à l'intérieur » du composé. Sanderson propose de définir l'électronégativité intermédiaire par une moyenne géométrique :

Ainsi, pour une molécule $X_x Y_y Z_z$, on a :

$$\chi_{\text{int}} = \left[\chi_X^x \cdot \chi_Y^y \cdot \chi_Z^z \right]^{1/(x+y+z)} \quad (19)$$

Ainsi, par exemple, dans SiO_2 ($\chi_{\text{Si}} = 2,138$, $\chi_{\text{O}} = 3,654$), on obtient $\chi_{\text{int}} = 3,056$.

Sanderson propose également une relation entre le transfert de charge qui se produit à la formation de la molécule et la variation d'électronégativité correspondante :

$$\Delta q = \frac{(\chi_X - \chi_{\text{int}})}{k\chi_{\text{int}}^{1/2}} \quad (20)$$

Comme, d'après la relation (18), l'électronégativité selon Sanderson est sans dimension, k doit avoir une dimension de (charge)⁻¹, soit, numériquement dans l'échelle de Sanderson, $k = 1,57$ (électron⁻¹) [24]. Numériquement, dans l'exemple précédent, on obtient un transfert de charge de + 0,34 pour Si.

On voit tout de suite l'intérêt de la relation (20), à savoir la possibilité d'approximer les charges nettes par une relation non quantique sans avoir besoin de la géométrie du composé. On en voit tout aussi vite les limites puisque : i) tous les mêmes éléments d'une molécule vont avoir la même charge quel que soit leur environnement (ainsi, par exemple, les 2 oxygènes d'un acide carboxylique), ii) l'électronéutralité d'une molécule impose que si la relation (20) est exacte, la relation (19) donnant χ_{int} ne peut

Tableau 1.

Auteur et références	Support	Formule	Remarques
Pauling [1]	Energie de liaison. Thermochimie	$\chi_X - \chi_Y = 0.208 \sqrt{\Delta}$ ou $= 0.18 \sqrt{\Delta'}$	- Echelle usuelle - L'énergie d'une liaison "purement covalente" ne peut être atteinte expérimentalement
Daudel [9]	Energie de liaison. Thermochimie	$\chi_X - \chi_Y = 0.208 \sqrt{\Delta + m(\zeta_{X^+} + \zeta_{Y^-})}$ (6) avec m = caractère ionique de la liaison X-Y et ζ_{X^+} , ζ_{Y^-} = variation d'électronégativité par acquisition d'une unité de charge	- L'électronégativité d'un atome dépend de son environnement - Les grandeurs m et ζ ne sont pas accessibles expérimentalement
Mulliken [6]	Spectroscopie atomique	$\chi_X = \frac{1}{2} (I_X + A_X)$ (4)	- Nécessité de la connaissance de l'orbitale en jeu (pure ou hybride)
Jaffé Julg [10]	Spectroscopie atomique	$\chi_X = \frac{1}{2} (I_X + A_X) + (I_X - A_X) q_A$ (7) avec q_A = charge portée par l'atome A	- Identique à l'échelle de Mulliken pour l'atome neutre - L'électronégativité varie avec la charge de l'atome - Mais cette charge est difficile à mesurer
Gordy [11]	Potentiel électrostatique du noyau	$\chi = 0.31 \left(\frac{n+1}{r} \right) + 0.50$ (8) r = rayon covalent ; n = nombre d'électrons de la couche externe	- Simple - Bon accord avec l'échelle de Pauling
Allred et Rochow [12]	Force électrostatique d'attraction du noyau	$\chi = 0.359 \frac{Z_{eff}}{r^2} + 0.744$ (9) r = rayon covalent ; Z_{eff} = charge effective du noyau	- Les coefficients servent à retrouver l'échelle de Pauling: bon accord avec celle-ci
Sanderson [13,14]	Densité électronique moyenne	$\chi = K \frac{Z}{4/3 \pi r^3}$ (10) K = constante dépendant de la période; Z = numéro atomique; r = rayon covalent	- Voir paragraphe IV
Liu [15]	Empirique	$\chi = 0.313 \left(\frac{n+2.6}{r^{2/3}} \right)$ (11) r = rayon covalent ; n = nombre d'électrons de la couche externe	- Bon accord avec l'échelle de Pauling
Sun [16]	Empiriques	$\chi = 2.1 \sqrt{NZ/n^2}$ (12) avec : N = Nbre d'électrons de la couche de valence ; $\chi = 2.1 \sqrt{NZ/(n(n-1))}$; Z = No atomique ; n = Nbre quantique principal du groupe de valence ;	- Bon accord avec l'échelle de Pauling
Li [17]		$\chi = \frac{Z^{2/3}(N+2.6)}{Kn^2}$ (13) $K = 2.3$ si $n > 3$, sinon 2.1	
Gordy [18]	Spectroscopie moléculaire (formule empirique)	$k = aN (\chi_X \chi_Y / d^2)^{3/4} + b$ (14) k = constante de force ; d = longueur liaison ; N = ordre de la liaison ; a , b = constantes	- Fait intervenir le produit des électronégativités - Bon accord avec l'échelle de Pauling
Gordy [19]	Résonance quadrupolaire nucléaire	$\chi_X - \chi_Y = 2(1 - U_p)$ (15) U_p = nombre d'électrons p non appariés déterminé par RQN	- Echelle relative - Bon accord avec l'échelle de Pauling - Nécessite la connaissance du type d'orbitale mise en jeu
Allred [20]	Résonance magnétique nucléaire	Fonction linéaire du déplacement chimique du proton $(CH_3)_n M$	- Echelle relative
Malone [21]	Moment dipolaire	$\chi_X - \chi_Y = K \cdot \mu_{AB}$ (16) K = constante ; μ_{AB} = moment dipolaire de AB	- Néglige le caractère ionique de liaison - Accord apparent pour les molécules diatomiques peu ioniques
Allred et Rochow [5]	Considérations chimiques et thermochimie	- Hydrolyse d'hydrures et d'halogénures analogues - Oxydation de composés analogues - Chaleurs de formation de composés analogues	- Echelle qualitative

Tableau 2. Quelques valeurs d'électronégativité des éléments IVb, Vb, VIIb.

Support - Elément	Thermo- chimie Pauling [1]	Thermo- chimie * Haisinsky [3]	Spectro- scopie ato- mique ** Mulliken [6, 22]	RQN Gordy [19]	Potentiel Electros- tatique Gordy [1]	Spectros- copie mo- léculaire Gordy [18]	RMN Allred [20]	Force électros- tatique Allred [12]	Thermo- chimie Huggins [4]	Thermo- chimie Allred et al [5]	Potentiel Batsanov [23]	Densité électronique * + + Sanderson [24]
C	2.5		2.63 (sp ³)	2.54	2.52	2.55	2.60	2.50	2.60	2.60/2.56	2.49	2.746 (2.602)
Si	1.8		2.44 (sp ³)	1.99	1.82	1.8	1.90	1.74	1.90	1.89/1.93	1.84	2.138 (2.296)
Ge	1.8			2.03	1.77	1.7	2.00	2.02	1.90	1.99/2.01	2.09	2.618 (2.540)
Sn	1.8	1.8(IV)		1.92	1.61	1.7	1.93	1.72	1.90	1.78 (II) 1.93 (IV)	1.89	2.298(IV)(2.380) 1.477(II)(1.908)
Pb	1.8	1.8(IV)			1.56	1.5	2.45			1.84 (II)	1.92	2.291(IV)(2.376)
N	3.0	3.0	2.33 (p)		3.01	3.0	3.04	3.07	3.05	3.04	2.97	3.194 (2.806)
P	2.1	2.1	1.81 (p)		2.19	2.1	2.19	2.05	2.15	2.19	2.11	2.515 (2.490)
As	2.0	2.0 (III) 2.2 (V)	1.75 (p)		2.04	2.0	2.17	2.20	2.10	2.18 (III) 2.2 (V)	2.20	2.816 (2.635)
Sb	1.9	1.8 (III) 2.1 (V)	1.65 (p)		1.82	1.8	2.07	1.82	2.05	2.06 (III) 2.1 (V)	1.98	2.458 (2.461)
Bi	1.9	1.8 (III) > 2.3 (V)			1.83	1.8	2.31			2.16 (III) > 2.3 (V)	2.03	2.342 (2.403)
F	4.0		3.91 (p)		3.94	3.95		4.10	3.90		3.98	4.00 (3.140)
Cl	3.0		3.00 (p)		3.00	2.97		2.83	3.15		2.84	3.475 (2.927)
Br	2.8		2.76 (p)		2.68	2.75		2.74	2.95		2.76	3.219 (2.817)
I	2.5	2.6	2.56 (p)		2.36	2.45		2.21	2.65		2.40	2.778 (2.617)

* Le degré d'oxydation de l'élément est précisé entre parenthèses
 ** L'orbitale est spécifiée
 + Valeurs ramenées à l'échelle de Pauling par la relation (5)
 ++ Valeurs de $\Delta\chi^*$ entre parenthèses

l'être, puisque seule une définition de χ_{int} par une moyenne arithmétique permettrait d'obtenir une somme de charges exactement nulle.

Récemment, Sanderson a proposé une nouvelle échelle d'électronégativités, étalonnée sur plus de 300 composés inorganiques et 800 composés organiques [24]. Cette échelle comprend, d'une part, l'électronégativité χ proprement dite, et d'autre part, la variation d'électronégativité $\Delta\chi^*$ par acquisition d'une charge unité (qui est approximée dans l'équation (20) par $1,57\sqrt{\chi_{int}}$). A partir de cette échelle, le caractère ionique partiel d'une liaison est simplement donné par le quotient :

$$q_x = (\chi_x - \chi_{int})/\Delta\chi_x^* \quad (21)$$

V. Des tables d'électronégativité. Pour quoi faire ?

De nombreuses propriétés thermo-chimiques et structurales peuvent être prédites à partir des valeurs d'électronégativité des atomes ; citons, pêle-mêle et non exhaustivement :

a) Les charges

Pauling [1] propose de les évaluer au moyen de :

$$q_{XY} = 1 - \exp[-\alpha(\chi_X - \chi_Y)^2] \quad (22)$$

expression dans laquelle $\alpha = 1/4$, alors que Batsanov [23], plus tard, proposera $\alpha = 0,21$.

Mais beaucoup d'autres expressions, toutes empiriques, ont été proposées, citons, par exemple, celle de Hannay et Smyth [27]

$$q_{XY} = 0,16(\chi_X - \chi_Y) + 0,035(\chi_X - \chi_Y)^2 \quad (23)$$

ou celle de Wilmshurst, Polanski et Derflinger, ou Borisov [28]

Ainsi définie, cette nouvelle échelle ne présente plus que le premier des inconvénients signalés au paragraphe précédent (tous les mêmes éléments d'une molécule vont avoir la même charge, quel que soit leur environnement). Sur le tableau 2, nous avons reporté quelques valeurs d'électronégativité (et de $\Delta\chi^*$) pour quelques éléments des groupes IVb, Vb et VIIb. Il est à noter que ces valeurs, extraites de la référence [24], ont été « calées » pour obtenir la valeur de Pauling (4,0) pour l'électronégativité du fluor, alors que, dans ses articles précédents [13, 25, 26], l'échelle de Sanderson avait un domaine de définition plus grand (0,3-5,75). Les coefficients apparaissant dans les relations (18) et (20) sont ceux correspondant à la nouvelle échelle.

$$q_{XY} = (\chi_X - \chi_Y)/(\chi_X + \chi_Y) \quad (24)$$

ou enfin de Barbe [28]

$$q_{XY} = (\chi_X - \chi_Y)/\chi_X \quad \chi_X > \chi_Y \quad (25)$$

sans oublier celles de Sanderson [14, 24]

$$q_{XY} = (\chi_X - \chi_Y)/k\chi_{int} \quad (20)$$

ou

$$q_X = (\chi_X - \chi_{int})/\Delta\chi_X^* \quad (21)$$

déjà citées.

b) Les énergies de liaison

Les formules (2) ou (3) doivent permettre non seulement de

retrouver les énergies de liaison qui ont servi à Pauling pour établir son échelle d'électronégativité, mais aussi à en calculer d'autres, relatives à d'autres composés.

Dans un récent article, R. Matcha [29] a proposé une nouvelle relation entre l'énergie de liaison et la différence d'électronégativité qui est plus précise que celle de Pauling, tout en gardant les mêmes fondements : ainsi, si l'énergie d'une liaison « purement covalente » est toujours donnée par :

$$\Delta = D_{XY} - 0,5(D_{XX} + D_{YY}) \quad (2)$$

ou

$$\Delta' = D_{XY} - (D_{XX} \cdot D_{YY})^{0,5} \quad (3)$$

la différence $(\chi_X - \chi_Y)$ est remplacée par

$$K(1 - \exp(-\alpha'(\chi_X - \chi_Y)^2)) \quad (22')$$

expression dans laquelle $K = 103$ et $\alpha' = 0,29$ si on utilise Δ' de l'expression (3), et $K = 105$ et $\alpha' = 0,22$ si on utilise Δ de l'expression (2).

On remarque que ce traitement revient à considérer le caractère ionique de la liaison, tel que Pauling l'a défini (équation 22), comme la grandeur corrélée à l'énergie de liaison à la place de la différence d'électronégativité.

Sanderson [14, 25] a proposé une nouvelle relation définissant l'énergie d'une liaison comme la somme pondérée (par le caractère ionique de la liaison) des énergies de liaison « purement covalente » et « purement ionique »

$$E = q_i E_i + (1 - q_i) E_c \quad (26)$$

La charge q_i est obtenue par la relation (20) ou (21), l'énergie E_c de la liaison « purement covalente » est une moyenne géométrique des énergies de liaison XX et YY , pondérée par le rapport de la longueur de la liaison d à la somme des rayons covalents $(r_X + r_Y)$

$$E_c = (E_{XX} \cdot E_{YY})^{1/2} \cdot \frac{r_X + r_Y}{d} \quad (27)$$

l'énergie de liaison « purement ionique » est inversement proportionnelle à la longueur de liaison d

$$E_i = 33,2/d \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ si } d \text{ est exprimé en nm} \quad (28)$$

Dans le cas de liaisons multiples, l'énergie de liaison E est multipliée par un coefficient approprié : 1,488 (double liaison) ou 1,787 (triple liaison).

Il est à noter que l'échelle d'électronégativité récemment proposée par Sanderson [24] a été obtenue à partir des relations (26-28) et des valeurs expérimentales d'énergie de liaison de composés binaires.

c) Les longueurs de liaison

Les formules suivantes relient la longueur d'une liaison $X - Y$ aux rayons de covalence r_X et r_Y des atomes X et Y en fonction de la différence d'électronégativité $\chi_X - \chi_Y$:

$$r_{XY} = r_X + r_Y - k|\chi_X - \chi_Y| \quad [30] \quad (29)$$

ou

$$r_{XY} = r_X + r_Y - k'(\chi_X - \chi_Y)^2 \quad [10] \quad (30)$$

expressions dans lesquelles k (respectivement k') vaut 0,03

(0,019); 0,06 (0,039) ou 0,09 (0,058), selon qu'il s'agit respectivement d'une liaison simple, double ou triple. Ces expressions traduisent numériquement l'augmentation de la pénétration des « nuages » électroniques lorsque la différence d'électronégativité croît.

d) *Des grandeurs spectrales*, telles que des « déplacements chimiques » ou des constantes de couplage. Nous avons déjà dit que des corrélations très bonnes entre des grandeurs spectrales et l'électronégativité ont pu être établies pour de nombreuses spectroscopies (par exemple la photoémission des pics de cœur, tels que le carbone 1s dans les composés organiques). Certains auteurs cités dans le tableau 1 (et d'autres, non cités...) utilisent donc cette corrélation existant entre l'électronégativité et telle ou telle propriété spectrale pour proposer une définition de l'électronégativité s'appuyant sur ces propriétés.

e) *Des grandeurs thermodynamiques*, telles que des pK d'acides [31], etc.

f) Variations de l'électronégativité avec la charge

Daudel [9] les met en évidence dès 1946 (cf. tableau 1).

B. et A. Pullman [32] ont proposé la relation

$$\chi_{(q)} = \chi(0) + kq \quad (31)$$

donnant l'électronégativité d'un atome ou d'un ion de charge (algébrique) q à partir de l'électronégativité de l'atome neutre $\chi(0)$. La constante k vaut 0,3 pour tous les atomes, sauf l'hydrogène pour lequel $k = 0,5$ (dans l'échelle de Pauling). La charge q , qui peut bien sûr être non entière, peut être déterminée au moyen des relations précédemment vues (relations 20-25) ; ces relations peuvent être ensuite réitérées à partir des valeurs d'électronégativités données par la relation (31)...

Si on ne perd pas de vue que l'électronégativité mesure le pouvoir attracteur d'un atome, la relation (31) précédente exprime logiquement qu'un ion positif est plus attracteur qu'un atome neutre ou qu'un ion négatif... La linéarité de la relation, tout comme la valeur unique de la constante k , sont, en revanche, des approximations qui peuvent être affinées ; nous verrons qu'une relation du type de (31) se déduit logiquement de l'approche selon la théorie de la fonctionnelle densité, donnant une valeur théorique à la valeur de k .

Toutes ces relations — empiriques — traduisent avec plus ou moins de précision l'augmentation du caractère ionique d'une liaison, ou, si l'on préfère, des charges nettes portées par les atomes dans une molécule, avec la différence d'électronégativité des atomes mis en jeu dans la liaison. Si la précision obtenue avec la relation (21) de Sanderson peut être considérée comme tout à fait satisfaisante, il est peut-être illusoire de chercher à l'améliorer, dans la mesure où on peut se demander s'il est possible de résumer à un seul chiffre (la charge) la déformation du nuage électronique qui résulte de l'établissement d'une liaison chimique. En effet, cette déformation ne consiste pas seulement en un mouvement de translation des électrons de l'atome électropositif vers l'atome électronégatif, mais encore en un mouvement de contraction (expansion du nuage électronique autour des deux atomes liés). D'une manière plus générale, comme l'ont souligné Del Ré, Berthier et Serre [2], le concept de charge atomique n'admettant pas de définition unique quant aux moyens de les calculer, on n'a pas affaire à une observable et on doit donc rester prudent avec l'utilisation des « concepts mal définis et mal appliqués... »

VI. Extension de l'électronégativité selon Mulliken : l'électronégativité d'orbitale

Comme nous venons de le dire, la définition de Mulliken a été affinée pour tenir compte du fait que les propriétés de l'orbitale

atomique, la mieux qualifiée pour représenter un atome donné dans une molécule, dépendent du partenaire de cet atome.

On n'introduit donc plus, dans la définition de Mulliken, les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques d'atomes libres, mais les grandeurs analogues définies pour une orbitale donnée d'un atome pris dans un état de valence donné.

Rappelons que le concept d'état de valence dérive du modèle atomique de Slater, lequel permet de séparer les composantes spectrales d'une configuration atomique dégénérée (par exemple, les états 1S , 3P et 1D de l'oxygène $2s^2 2p^4$). L'état de valence peut être défini comme l'état d'un atome dont on aurait rompu les liaisons (en faisant tendre vers l'infini les distances interatomiques), sans changer le couplage spin-orbite des électrons de valence, et dont le spin des électrons de liaison serait aléatoire. Bien que l'état de valence ne soit pas une observable atomique, son énergie peut être exprimée au moyen d'une somme pondérée d'énergies d'états spectraux, par l'intermédiaire des paramètres de Slater-Condon*.

On définit de la même manière l'électronégativité d'une orbitale hybride au moyen d'une combinaison linéaire des potentiels d'ionisation et des électroaffinités associées à des orbitales s , p ,... « pures » pondérés par le caractère s ou p de l'orbitale considérée.

Les électronégativités pour des états de valence ont été calculées pour de nombreux atomes. Le tableau 3 récapitule, à titre d'exemple, les valeurs obtenues pour le carbone [33]. On remarque la tendance tout à fait générale de l'augmentation d'électronégativité d'une orbitale σ hybride avec l'amplitude du caractère s de cette orbitale, résultat qui est important dans le développement des règles de Walsh [2]**.

Dans le même esprit que celui de Sanderson lorsqu'il définit son principe d'égalisation des électronégativités, Gasteiger et Marsili ont proposé le principe d'égalisation partielle des électronégativités dans les molécules [34] (Partial Equalization of Orbital Electron-negativities).

Leur méthode PEOE repose sur les hypothèses suivantes :

1) l'électronégativité d'une orbitale ne dépend pas seulement de la charge dans cette orbitale, mais est aussi influencée par les charges dans les autres orbitales. Gasteiger propose donc d'utiliser une variation parabolique de l'électronégativité d'une orbitale avec la charge totale de l'atome. Nous avons déjà eu l'occasion de dire qu'une variation linéaire, telle que (31), manquait de flexibilité, aussi Gasteiger et Marsili ont-ils utilisé :

$$\chi_i = a_i + b_i q_i + c_i q_i^2 \quad (32)$$

Les trois coefficients sont obtenus à partir de la définition de Mulliken appliquée à l'atome neutre, à l'ion positif ($q = 1$) et à l'anion ($q = -1$) où, dans ce cas, l'affinité électronique est prise égale à 0. Les valeurs obtenues pour le carbone sont données, à titre d'exemple, dans le tableau 3 ;

2) le transfert de charge entre les atomes X et Y liés chimiquement est donné par :

$$q_i \sum_{\langle \alpha \rangle} \frac{\chi_{X, \langle \alpha \rangle} - \chi_{Y, \langle \alpha \rangle}}{\chi_X^+} \left(\frac{1}{2} \right)^\alpha \quad (33)$$

VII. Définition à partir de la fonctionnelle densité

Si on représente la variation de l'énergie totale d'un atome ou

* Voir pour plus de détails J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure* McGraw Hill, New York 1960 ; ou E. V. Condon et G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Univ. Press, Londres, 1964.

** Pour plus de détails concernant ces règles établissant des relations entre les énergies des orbitales moléculaires et la conformation des molécules, on pourra consulter (entre autres) : A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2260-2331 et R. McWeeny, *Coulson's Valence*, Oxford Univ. Press, 1979, p. 191.

Tableau 3.

— Électronégativité du carbone, ramenée à l'échelle de Pauling au moyen de la relation (5). (Valeur de Pauling $\chi = 2,5$) (d'après référence [33]).

— Dépendance ($\chi = a + bq + cq^2$) avec la charge (d'après référence [34]).

Etat de valence ou hybridation *	Electronégativité	Coefficient de variation	
	a	b	c
état de valence $V_4 = s^2 p^2$, orbitale s	4.78		
hybridation digonale sp, orbitale σ	3.25	3.15	0.24
hybridation trigonale sp^2 , orbitale σ	2.72	3.11	0.50
hybridation tétraédrique sp^3 , orbitale σ	2.37	3.06	0.63
état de valence $V_4 = s^2 p^2$, orbitale p	1.72		
hybridation digonale sp, orbitale π	1.67		
hybridation trigonale sp^2 , orbitale π	1.66		

* V_4 signifie 4 électrons de valence.

expression dans laquelle q_i est la charge obtenue après sommation sur les itérations des transferts de charge calculés selon une relation analogue à celle de Barbe (relation (25)), à la différence près que le dénominateur est ici l'électronégativité de l'ion positif correspondant au plus électropositif des deux atomes concernés par la liaison, et calculée au moyen de la relation (32).

Le facteur — arbitraire — $2^{-\alpha}$ pondère le transfert de charge calculé à chaque itération afin d'amortir le transfert calculé avant que l'on obtienne l'égalisation totale des électronégativités ; comme on peut le prévoir, la convergence de la série (33) est obtenue très rapidement, dès la quatrième ou cinquième itération. La relation (33) est, bien sûr, généralisable à des molécules polyatomiques, en tenant compte simultanément de tous les voisins d'un atome au cours d'une même itération :

$$q_i = \sum_{\langle \alpha \rangle} \left[\sum_j \frac{1}{\chi_j^+} [\chi_{j, \langle \alpha \rangle} - \chi_{i, \langle \alpha \rangle}] - \sum_k \frac{1}{\chi_k^+} [\chi_{k, \langle \alpha \rangle} - \chi_{i, \langle \alpha \rangle}] \right] 2^{-\alpha} \quad (34)$$

les atomes j (respectivement k) étant liés à l'atome i dont on calcule la charge, et étant plus (resp. moins) électronégatifs que i .

Il est à noter que la méthode PEOE permet de différencier des atomes de même nature dans une molécule (par exemple les oxygènes d'un acide-alcool).

d'une molécule en fonction du nombre d'électrons autour du noyau, on obtient toujours une courbe telle que celle représentée sur la figure 1. Cette courbe ne fait que montrer que le potentiel d'ionisation est nettement supérieur à l'électroaffinité, et bien inférieur au potentiel de seconde ionisation. L'affinité électronique de l'atome neutre est soit petite, soit nulle ; une valeur nulle signifie simplement que l'électron ne se « fixe » pas sur l'atome, le système [atome neutre + électron à l'infini] étant plus stable que l'anion. On peut définir de même une seconde électro-affinité, qui, sauf conditions particulières (potentiel stabilisant l'anion), est toujours nulle.

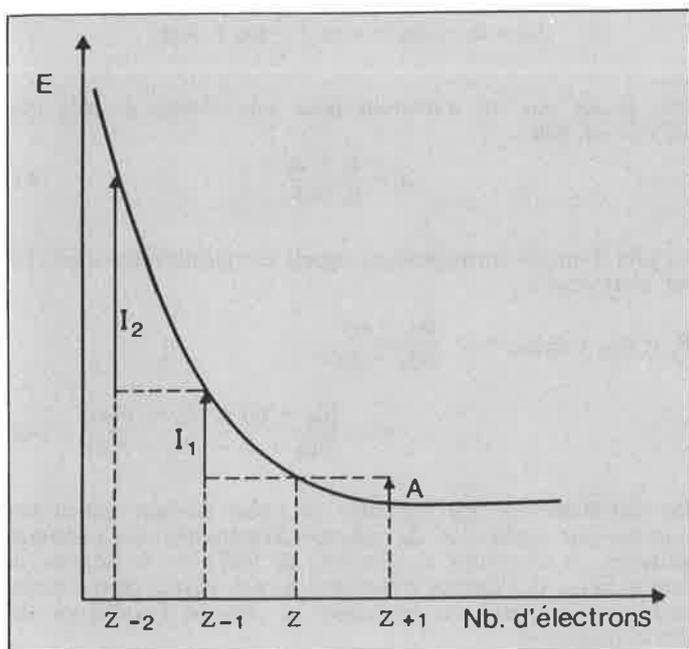


Figure 1. Variation de l'énergie totale avec le nombre d'électrons autour du noyau de numéro atomique Z.

On voit ainsi sur la figure 1 que la courbe devient plate, correspondant à une valeur constante de l'énergie, pour toute nouvelle augmentation du nombre d'électrons. Au contraire, la courbe monte de plus en plus rapidement lorsque les ionisations successives sont mises en jeu.

Pour un atome, seuls les points correspondant à un nombre entier d'électrons sont expérimentalement connus sur la courbe de la figure 1. Cependant, on peut considérer que la courbe reliant ces points est continue et différentiable. Les chimistes en effet ne se privent pas de considérer que, dans une molécule, les atomes individuels ont des populations électroniques qui ne sont pas nécessairement entières.

On peut donc définir l'électronégativité [35] par :

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_Z \quad (35)$$

dont la formule de Mulliken n'est que l'approximation au moyen de différences finies. En effet, si on considère un développement de l'énergie en série de Taylor limité au 2^e ordre, il vient :

$$E(N) = E(Z) + (N - Z) \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_Z + \frac{(N - Z)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_Z \quad (36)$$

$$I = E(Z - 1) - E(Z)$$

$$A = E(Z) - E(Z + 1)$$

d'où

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_Z = - \chi = - \frac{1}{2} (I + A) \quad (37) = (4)$$

Dans la théorie de la fonctionnelle densité* la pente $\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)$ est rigoureusement égale au potentiel chimique des électrons dont la signification est bien connue en thermodynamique classique

* Pour plus de détails, on consultera avec profit :
 — Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, S. Lundqvist et N. H. March, Ed. Plenum Press, 1983.
 — Density Functionnal Theory. Lectures Notes in Physics 187. Springer-Verlag, 1983.

des systèmes macroscopiques. On peut donc considérer l'équation (37) comme une définition d'une électronégativité « absolue », indépendante de la forme de la fonction E(N).

L'introduction par Jaffé *et al.* [35] de l'électronégativité comme un potentiel

$$\chi(q) = \frac{\partial E}{\partial q} \quad (38)$$

met en évidence la variation de l'électronégativité avec la charge q : en effet, supposant que E(q) soit une fonction continue et différentiable de la charge q, Jaffé approxime celle-ci par une parabole qui a pour équation :

$$E(q) = E(0) + \frac{1}{2} (I + A)q + \frac{1}{2} (I - A)q^2 \quad (39)$$

dont on déduit :

$$\chi(q) = \frac{\partial E}{\partial q} = \frac{1}{2} (I + A) + (I - A)q \quad (7)$$

ce qui permet, non seulement de retrouver la définition de Mulliken pour l'atome neutre, mais encore d'obtenir une expression donnant la variation de χ avec la charge :

$$\chi(q) = \chi(0) + (I - A)q$$

qui justifie la relation (31) et donne une valeur théorique au coefficient de q.

Dans les méthodes de calcul issues de la théorie fonctionnelle densité [36], il est fréquent d'utiliser une approximation locale* de la densité électronique. A chaque orbitale i, de nombre d'occupation n_i , est associée une valeur propre ϵ_i ,

$$\epsilon_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{n_i} \quad (40)$$

Il est important de rappeler que ces valeurs propres ϵ_i ne sont pas identifiables aux valeurs propres (énergies) Hartree-Fock et donc que le théorème de Koopmans ne leur est pas applicable. La plus simple des approximations locales de densité est celle dite X α , proposée par Slater en 1951 [37]**.

L'identification des valeurs propres X α avec l'électronégativité des spinorbitales, évidente au regard des relations (37) et (40), a été proposée par Slater, Johnson et Parr dans les années 70 [38-40].

Dans le formalisme X α , comme du reste avec la plupart des approximations de densité locale, il est usuel de calculer une énergie d'ionisation au moyen d'un « état de transition de Slater ». Cet état diffère de l'état fondamental par l'enlèvement d'un demi-électron à l'orbitale disponible ionisée ; de même, en ajoutant un demi-électron à la première orbitale disponible, on obtient l'électroaffinité de cette orbitale. Slater a montré que l'utilisation de l'état de transition permet d'obtenir ainsi les énergies d'ionisation sans calculer les énergies totales des molécules ou atomes neutres et ionisés dont les différences sont ainsi approximées au troisième ordre près. Les risques d'erreurs numériques liés à la soustraction de deux nombres très grands sont ainsi supprimés et, de plus, un tel calcul prend en compte la relaxation des orbitales au cours de l'ionisation***. Avec cette technique, les électronégativités de la plupart des éléments de la classification périodique ont été calculées il y a quelques années [41]. Le calcul d'électronégativités

* Les interactions d'échange sont calculées au moyen d'une approximation ne faisant intervenir que la densité électronique autour du point considéré, évitant ainsi d'avoir à calculer des intégrales à plus de trois centres.

** X comme exchange, et α parce que α fois ($2/3 < \alpha < 1$) la contribution calculée par Slater pour un gaz d'électrons libres.

*** C'est-à-dire le réarrangement des orbitales pendant l'ionisation : le noyau moins écranté par l'orbitale ionisée va induire une contraction des orbitales les plus externes.

de radicaux, molécules, libres ou absorbées, ions, etc., peut être effectué de même, et servir à l'interprétation de phénomènes électrolytiques ou catalytiques... [42].

L'énergie d'électronégativité

Lorsque une partie du nuage électronique est transférée d'un atome à un autre, un atome gagne en énergie pendant que l'autre en perd. Si une unité de charge est transférée, l'énergie mise en jeu est simplement égale à la somme de l'énergie d'ionisation de l'atome A et de l'affinité électronique de l'atome B. Comme l'énergie d'ionisation de l'élément le plus électropositif (Cs : 3,89 eV) est supérieure à l'affinité électronique des éléments les plus électronégatifs (F : 3,44 eV, Cl : 3,60 eV), on peut en déduire que le transfert complet d'une charge unité serait endothermique s'il n'était pas compensé par d'autres effets [43].

Cependant, si on admet la dépendance parabolique (39) de l'énergie d'un atome X avec sa charge

$$E_x = a_x q_x + \frac{1}{2} b_x q_x^2 \quad (39')$$

l'énergie du transfert électronique d'un atome X (devenant X^{+q}) vers un atome Y (devenant Y^{-q}) :

$$E_x + E_y = (a_x - a_y)q + \frac{1}{2}(b_x + b_y)q^2$$

doit passer par un minimum pour une charge q , telle que $\partial E/\partial q = 0$, soit :

$$q = \frac{a_y - a_x}{b_x + b_y} \quad (41)$$

Le gain d'énergie correspondant, appelé énergie d'électronégativité, est alors égal à :

$$\begin{aligned} E_x = (E_x + E_y)_{\min} &= - \frac{(a_y - a_x)^2}{2(b_x + b_y)} \\ &= - \frac{[(I_y - I_x) + (A_x - A_y)]^2}{8[I_x + I_y - (A_x + A_y)]} \end{aligned} \quad (42)$$

On voit facilement que l'équation (41) peut alternativement être obtenue par application du principe d'égalisation des électronégativités ; si on retient la définition de Jaffé (38), le principe de minimisation de l'énergie d'électronégativité, développé par Evans et Huheey [43] est donc équivalent au principe d'égalisation des électronégativités.

VIII. Conclusion de la première partie

L'électronégativité d'un atome mesure directement la tendance d'un électron à ne pas s'échapper de l'atome (ou l'ion) auquel il appartient. Qualitativement, on peut noter qu'un atome est toujours plus électronégatif lorsqu'il est à son degré d'oxydation maximal, c'est-à-dire que son électronégativité augmente avec sa charge (algébrique). C'est ce que traduit la relation de Julg (8), puisque on a toujours $I > A$.

L'identification de l'électronégativité avec le potentiel chimique permet, non seulement de retrouver la définition de Mulliken, mais encore de voir quelle sera l'évolution des électronégativités au moment de la formation de la liaison chimique : l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre est équivalente à l'égalité des électronégativités des atomes dans la molécule formée.

Postulée d'abord par Sanderson [26], l'égalité des électronégativités des atomes dans la molécule est donc ainsi démontrée et le sera également, d'ailleurs, par d'autres approches que celle de la fonctionnelle densité [44]. Il est important de bien voir que, lorsque la liaison chimique s'établit entre deux atomes, les électronégativités des atomes mis en jeu subissent des variations importantes et difficiles à calculer, car il s'agit, comme le souligne Del Ré [44], d'évaluer à la fois l'effet de l'environnement et de l'interaction mutuelle électrostatique sur l'atome considéré.

Cependant, si le principe d'égalisation des électronégativités ne se discute plus, sa mise en œuvre n'a pas toujours conduit à des résultats à la hauteur des espérances des promoteurs [45]. On doit en fait dépasser la définition de Mulliken parce que l'électronégativité d'un atome dans une molécule n'est pas calculable avec précision à partir des états de valence d'une *atome isolé*. On est donc conduit à faire des calculs d'orbitales moléculaires dont on déduira directement (méthodes de fonctionnelle densité, telles que $X\alpha$) ou indirectement l'électronégativité des orbitales.

IX. Dureté et mollesse des acides et bases

a) Dureté absolue

Si on admet que la dérivée première de la courbe $E(N)$ dont

Pour pallier l'insuffisance des méthodes théoriques dans l'évaluation rapide (c'est-à-dire sans calcul long (cher)) de la variation de l'électronégativité au cours de la formation de la liaison (ou, ce qui revient au même, au calcul de l'électronégativité d'un atome dans la molécule), des méthodes empiriques ou semi-empiriques ont été développées. Nous ne citerons que la méthode de Voigt et Dahl [46] qui affecte à l'électronégativité d'un atome une contribution moléculaire (proportionnelle au recouvrement des orbitales) et celle de Gasteiger [34], dont nous avons déjà parlé.

On peut généraliser sans difficulté la définition de l'électronégativité selon Mulliken d'un atome (donc, en fait, d'une orbitale) à une molécule : en effet pour celle-ci, comme pour un ion polynucléaire, un radical, ou un coordinat moléculaire, la première ionisation est celle de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) alors que l'électroaffinité concerne la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) : dans l'approximation du théorème de Koopmans, on a donc similairement :

$$\chi = \frac{1}{2} (I_{\text{HOMO}} + A_{\text{LUMO}}) \quad (41)$$

On pourra donc comparer l'électronégativité d'une molécule à celle d'un réactif de celle-ci... Il a été montré récemment [47] que le caractère liant ou antiliant d'une orbitale moléculaire dépend de la différence entre l'électronégativité χ_{OM} de l'orbitale moléculaire et l'électronégativité χ_X de l'atome X le plus électro-négatif parmi ceux corrélés à cette orbitale moléculaire : si la différence $\chi_{\text{OM}} - \chi_X$ est positive, l'orbitale moléculaire est liante, et antiliante dans le cas opposé.

En résumé, le concept d'électronégativité n'est pas récent, mais il y a actuellement un regain d'intérêt pour cette notion, en particulier en chimie-physique inorganique ; nous allons voir dans les paragraphes suivants que la notion d'acidité peut, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité, être introduite de manière tout à fait analogue à l'électronégativité.

l'approximation est $\frac{1}{2} (I + A)$ a une grande importance pour les systèmes physico-chimiques, on peut s'attendre à ce que la dérivée seconde ait aussi quelque signification.

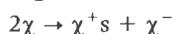
R. G. Parr propose d'appeler dureté absolue [48] la quantité :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_z = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_z = - \left(\frac{\partial \chi}{\partial N} \right)_z \quad (42)$$

dont l'expression correspondante exprimée au moyen de différences finies est :

$$\eta = \frac{1}{2} (I - A) \quad (43)$$

La dureté exprime ainsi la résistance du potentiel chimique à un changement dans le nombre d'électrons. Elle est identiquement égale à la moitié de l'énergie de dismutation selon :



Comme on a toujours $I \geq A$, la dureté 0 représente la mollesse maximale. C'est le cas des métaux ($I = A$).

Nous allons voir comment cette définition de la dureté peut servir à chiffrer la dureté ou mollesse des acides et des bases.

b) Dureté et mollesse des acides et des bases

Rappelons que le concept de dureté et mollesse des acides et bases a été introduit, en 1963, par R. G. Pearson [49] pour classer le comportement des acides et des bases de Lewis. Ceux-ci sont chacun divisés en deux catégories que nous rappelons brièvement :

Base molle : atome donneur fortement polarisable, de faible électronégativité, facilement oxydé et comportant des orbitales non occupées de basse énergie.

Base dure : atome donneur de faible polarisabilité, de forte électronégativité, difficilement oxydable, comportant des orbitales non occupées de grande énergie (et donc difficilement accessibles).

Acide mou : atome accepteur de faible charge positive, gros, ayant plusieurs électrons externes facilement excitables.

Acide dur : atome accepteur de forte charge positive, petit, n'ayant pas d'électrons externes facilement excitables.

A partir de cette classification, le principe de dureté (hardness) et mollesse (softness) des acides et bases (principe HSAB) stipule que les acides durs préfèrent se lier à des bases dures et les acides mous avec les bases molles.

La qualité prédictive de ce principe a été discutée récemment [50], soit dans cette formulation, soit dans la forme suivante, plus restrictive :

« les complexes formés par action d'acides durs avec des bases dures ou d'acides doux avec des bases douces présentent une stabilisation supplémentaire (toutes choses égales par ailleurs) ».

Cette dernière formulation est plus fiable, mais on se heurte à la difficulté de la limitation à des espèces présentant par ailleurs une égalité de propriétés, ce qui réduit le nombre des interactions acide-doux examinables... à 10 % des couples acides-bases possibles [50].

Un des inconvénients principaux du principe HSAB réside dans la difficulté rencontrée à quantifier la dureté (ou mollesse), bien que plusieurs échelles aient été proposées.

Nous ne citerons que Klopman [51] qui, s'appuyant sur les notions d'orbitales frontières [52], définit une mollesse intrinsèque comme la somme d'une énergie orbitalaire et d'une énergie de solvation, c'est-à-dire une somme de termes faisant intervenir le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, la charge initiale, les coefficients des orbitales atomiques dans l'approximation CNDO, la constante diélectrique du solvant, l'énergie de solvation et le rayon ionique solvaté...

Si on considère la réaction $A + :B \rightarrow A : B$, on dispose de grandeurs expérimentales telles que les énergies de liaison, les constantes d'équilibre et de vitesse. Ces grandeurs dépendent de toute évidence de plusieurs propriétés intrinsèques des réactifs, même si l'on retire la part de facteurs extrinsèques telle que la solvation. Un facteur essentiel est ainsi la « force » qui fait que OH^- est une base plus forte que H_2O alors que tous les deux sont des bases dures. Dans bien des cas, tels que celui-ci, la différence entre les forces des deux espèces est telle qu'il a été difficile de dire laquelle est la plus dure.

c) Dédution théorique du principe HSAB

La formation de $A : B$ à partir de A et B : peut être considérée comme comprenant 2 composantes : le transfert d'une fraction de charge de B vers A , et la formation de la liaison chimique.

On peut écrire, pour les atomes A et B dans la molécule :

$$E_A = E_{A_0} + \mu_{A_0}(N_A - N_{A_0}) + \eta_A(N_A - N_{A_0})^2 \quad (44)$$

et similairement pour B , l'indice 0 référant au réactif de départ, les nombres d'électrons $N_A = N_{A_0} + \Delta N$ et $N_B = N_{B_0} - \Delta N$ doivent être déterminés de façon à égaliser leurs potentiels chimiques dans la molécule : il vient donc :

$$\mu_A = \mu_{A_0} + 2\eta_A \Delta N = \mu_B = \mu_{B_0} - 2\eta_B \Delta N \quad (45)$$

d'où

$$\Delta N = \frac{1}{2} (\mu_{B_0} - \mu_{A_0}) / (\eta_A + \eta_B) = \frac{1}{2} (\chi_{A_0} - \chi_{B_0}) / (\eta_A + \eta_B) \quad (46)$$

on en déduit la variation d'énergie associée au transfert de charge :

$$\Delta E = (E_A - E_{A_0}) + (E_B - E_{B_0}) = - \frac{1}{2} (\mu_{B_0} - \mu_{A_0}) \cdot \Delta N$$

$$\Delta E = - \frac{1}{4} (\chi_{A_0} - \chi_{B_0})^2 / (\eta_A + \eta_B) \quad (47)$$

Il en résulte :

- a) une diminution attendue de l'énergie par suite du transfert électronique
- b) que le transfert électronique est donc fortement dépendant de la différence d'électronégativité
- c) que la somme des duretés absolues (rappelons qu'elles sont positives ou nulles) inhibe le transfert électronique.

De la formule (47), on déduit directement une partie du principe HSAB, à savoir « les acides mous préfèrent les bases molles ». En effet, pour une espèce molle donnée, l'abaissement énergétique est plus important, plus stabilisateur, si l'espèce conjuguée est molle aussi.

Examinons maintenant le deuxième effet, à savoir la formation de la liaison chimique : une fois celle-ci formée, les potentiels chimiques de A et B sont égalisés, il vient donc :

$$I_{A^*} + A_{A^*} = I_{B^*} + A_{B^*} \quad (48)$$

d'où

$$I_{B^*} - I_{A^*} = \eta_B - \eta_A \quad (49)$$

Par conséquent si les deux duretés de A et B sont voisines ou faibles, les potentiels d'ionisation de A et B dans la molécule sont quasi égalisés. En langage orbitalaire, cela veut dire que les énergies des orbitales correspondantes sont quasi égales, ce qui favorise la formation de liaison covalente sous réserve de compatibilité de tailles d'orbitales.

Dans les combinaisons d'acides mous et bases molles, les deux électrons de liaison ont donc des probabilités comparables d'être localisées en A ou B, compte tenu de l'effet énergétique favorable de l'équation (47), la liaison covalente sera donc dominante, forte.

Dans les combinaisons d'acides durs et bases dures, même si les deux duretés sont égales, il ne se produit pas nécessairement de liaison covalente. Comme le transfert électronique de B vers A est faible (cf. (47)), les électrons de liaison vont, en moyenne, plutôt rester sur B et la liaison ionique est donc plus probable. Les caractéristiques d'un acide dur (forte charge positive, petite taille...) vont favoriser les interactions ioniques avec la base qui gardera l'essentiel de sa charge négative.

Enfin, dans le cas d'interactions entre une espèce dure et une espèce molle, ni le transfert de charge (éq. 49), ni la condition favorisant la covalence (éq. 49) ne vont induire l'existence d'une forte liaison entre l'acide et la base.

d) Valeurs numériques de duretés absolues

Dans la référence [48], on trouvera des valeurs de dureté de nombreuses espèces, calculées à partir des valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation et des électroaffinités, au moyen de la relation (43). Dans le tableau 4, nous avons reporté les valeurs pour quelques espèces permettant de voir que des bases réputées dures telles que OH⁻ ou F⁻ ont des duretés absolues élevées, alors que des bases molles comme SH⁻ ont des valeurs faibles η . De même, les acides de Lewis durs tels que Na⁺ ou Al³⁺ ont des duretés élevées, alors que ceux du bas de la classification périodique ont des valeurs faibles de η . Enfin, les atomes neutres ont le plus souvent des duretés absolues faibles, en accord avec le comportement acide-base limité de ceux-ci, lesquels se comportent comme des acides de Lewis mous [48].

On doit noter cependant que, dans tous les cas, la dureté calculée par Parr et Pearson pour une base B est celle de B⁺, c'est-à-dire pour une base B⁻ celle de B. Ceci est lié au fait que, comme on peut le voir sur la figure 1, la courbure de la courbe E(N) pour un anion est très faible et qu'il est plus « réaliste » d'évaluer η pour une base en un point où le transfert d'électron, $\Delta N = 1$, soit 1/2 paire d'électrons. Cela se justifie, en fait, par l'approximation parabolique de la courbe $E = f(n)$ de la figure 1, dont la dérivée seconde est, par conséquent, constante et peut être mesurée en n'importe quel point de la parabole.

e) Conclusion

La dureté d'un acide ou d'une base est une mesure de sa résistance à un changement de son nombre d'électrons ; on peut dresser une échelle de duretés absolues de manière analogue (et complémentaire) à l'échelle d'électronégativité. On peut en déduire le principe HSAB (dans une réaction acide-base, « les durs

Tableau 4. Duretés absolues $\eta = \frac{1}{2}(I - A)$ (eV), calculées d'après la relation (43) à partir de valeurs expérimentales de I et A. Valeurs extraites de la référence [48].

Atomes	η	Bases	η	Acides	η
H	6.42	F ⁻	7.0	H ⁺	∞
Li	2.38	Cl ⁻	4.7	Li ⁺	35.
Na	2.30	Br ⁻	4.2	Na ⁺	21.
K	1.92	I ⁻	3.7	Rb ⁺	11.7
				Cu ⁺	6.3
C	5.00	CH ₃ ⁻	4.0	Ag ⁺	6.9
Si	3.38	NH ₂ ⁻	5.3	Au ⁺	5.7
Sn	3.05	OH ⁻	5.6	Tl ⁺	7.2
		H ⁻	6.8		
N	7.27	SH ⁻	4.1	Mg ²⁺	19.7
P	4.86			Tl ²⁺	7.0
		CO	6.0	Mn ²⁺	9.3
O	6.08	H ₂ O	7.0	Fe ²⁺	7.3
S	4.12	H ₂ S	5.3	Ni ²⁺	8.5
Se	3.86	NH ₃	6.9	Cu ²⁺	8.3
Te	3.52	PH ₃	5.0	Zn ²⁺	10.8
F	7.01			Al ³⁺	45.8
Cl	4.70			Fe ³⁺	13.1
Br	4.24			Tl ³⁺	10.5
I	3.70				
				I ₂	3.4
V	3.11			Cl ₂	4.5
Cr	3.05				
Fe	3.87			CO ₂	6.9
Co	3.60			SO ₂	5.6
Ni	3.24			AlCl ₃	5.9
Cu	3.25				

préfèrent les durs, et les mous préfèrent les molles »).

Remerciements : Nous tenons à remercier le Professeur R. G. Parr qui nous a fourni avant publication le mémoire référencé [48], dont une partie de cet article est largement inspirée. Nous remercions également le Professeur G. Del Re, avec qui nous avons eu de fructueuses discussions.

Bibliographie

[1] L. Pauling, The nature of chemical bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1^{re} éd., 1939, 3^e éd. 1960.
 [2] G. Del Re, G. Berthier et J. Serre, Electronic States of Molecules and Clusters, Springer Verlag, Berlin, 1980.
 [3] H. Haissinsky, *J. Physique*, 1946, 7, 7.
 [4] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 75, 4123.
 [5] A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, 5, 269.
 [6] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 782.
 [7] R. O. Pritchard, *Chem. Review*, 1953, 52, 529.
 [8] H. A. Skinner et H. O. Pritchard, *Trans. Faraday Soc.*, 1953, 49, 1255.
 [9] P. Daudel et R. Daudel, *J. Physique*, 1946, 7, 12.
 [10] A. Julg, Chimie Théorique, Dunod, Paris, 1967.

[11] W. Gordy, *Phys. Review*, 1946, 69, 604.
 [12] A. L. Allred et F. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, 5, 264.
 [13] R. T. Sanderson, *J. Chem. Educat.*, 1954, 31, 238.
 [14] R. T. Sanderson, Chemical Bonds and Bond Energy, Acad. Press, New York, 1^{re} éd., 1971, 2^e éd., 1974.
 [15] Liu, Tsun-Hsie, *J. Chinese Chem. Soc.*, 1942, 9, 119.
 [16] Sun Cheng-E, *J. Chinese Chem. Soc.*, 1943, 10, 77.
 [17] Li Shih-Tsin, *J. Chinese Chem. Soc.*, 1943, 10, 167.
 [18] W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 1946, 14, 305.
 [19] W. Gordy, *Diss. Faraday Soc.*, 1955, 19, 14.
 [20] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, 17, 215; A. L. Allred et A. L. Hensley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, 17, 43; A. L. Allred et E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1957, 79, 536.

- [21] G. Malone, *J. Chem. Phys.*, 1933, 1, 197.
 [22] R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, 1949, 46, 497.
 [23] S. S. Batsanov, *Zh. Strukt. Khimii*, 1964, 5, 293.
 [24] R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 2259.
 [25] R. T. Sanderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, 28, 1553; R. T. Sanderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 375.
 [26] R. T. Sanderson, *Science*, 1951, 114, 670.
 [27] N. B. Hannay et C. P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 171.
 [28] J. K. Wilmhurst, *J. Chem. Phys.*, 1959, 30, 561; O. E. Polanski et G. Derflinger, *Theoret. Chim. Acta*, 1963, 1, 308; N. P. Borisov, *Zhur. Strukt. Khim.*, 1969, 10, 1053; J. Barbe, *J. Chem. Educat.*, 1983, 60, 640.
 [29] R. L. Matcha, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 4859.
 [30] W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 81.
 [31] M. D. Guillen et J. Gasteiger, *Tetrahedron*, 1983, 39, 1331.
 [32] B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952, p. 70.
 [33] J. Hinze et H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 540.
 [34] J. Gasteiger et M. Marsili, *Tetrahedron Letters*, 1978, 34, 3181; J. Gasteiger et M. Marsili, *Tetrahedron*, 1980, 36, 3219.
 [35] J. Hinze, M. A. Whitehead et H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 148.
 [36] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, 136, 864.
 [37] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1951, 81, 385.
 [38] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. IV, McGraw Hill, New York, 1974.
 [39] K. H. Johnson, *Int. J. Quantum Chem.*, 1977, S11, 39.
 [40] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy et W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 308.
 [41] L. Bartolotti, S. R. Gadre et R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2945.
 [42] J. M. Kowalski, K. H. Johnson et H. L. Tuller, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127, 1969.
 [43] R. S. Evans et J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, 32, 373.
 [44] G. Del Re, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1981, 2, 77, 2067; G. Del Re, *Gazetta Chimica Italiana*, à paraître, 1984.
 [45] W. L. Jolly et W. B. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 5442; W. L. Jolly et W. B. Perry, *Inorg. Chem.*, 1974, 13, 2686.
 [46] B. Voigt et J. P. Dahl, *Acta Chemica Scandinavica*, 1972, 26, 2923.
 [47] A. Onofre de Amorim et R. Ferreira, *Theoret. Chim. Acta*, 1981, 59, 551.
 [48] R. G. Parr et R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, à paraître, 1984.
 [49] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533; R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden Hutchinson, Ross, Stroudsburg, P.A., 1973.
 [50] M. Arbelot et M. Chanon, *Nouv. J. de Chimie*, 1983, 7, 499.
 [51] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 223.
 [52] K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 722.

Règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Section A : Hydrocarbures.

Section B : Systèmes hétérocycliques.

Section C : Groupes caractéristiques contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre, de sélénium et de tellure.

Un livre de 320 pages édité par la Société Chimique de France.

Membres de la S.F.C. : 80 F.

Non membres de la S.F.C. : 170 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Le CADAS : ouverture de l'Académie des Sciences aux problèmes de Société

En raison de l'indépendance et de l'autorité qui lui sont reconnues, l'Académie des Sciences a été souvent consultée à propos de problèmes qui, outre leur aspect scientifique évident, avaient des applications économiques et sociales importantes.

Pour répondre à ce besoin, l'Académie a créé, au début de 1981, le Comité d'Étude et de Rapports (CODER) animé par M. Jacques Blamont. Le CODER est chargé de suggérer à l'Académie des thèmes d'action importants dans les voies scientifiques nouvelles. A titre d'exemple, le CODER a déjà effectué des études sur les risques sismiques, les combustibles fluides, les nodules polymétalliques, le rôle des sociétés savantes, etc.

Constitué exclusivement de membres de celle-ci, le CODER est donc un Comité interne de l'Académie.

Deux ans plus tard, l'Académie confirmait cette volonté d'ouverture sur le pays réel en créant le Comité Académique des Applications de la Science (CADAS).

A la différence du précédent, cet organisme est ici paritaire, comprenant en nombre égal (16) des Membres de l'Académie et des représentants du monde technique et industriel reconnus pour leur compétence dans le domaine du transfert des acquisitions de la science vers ses applications. Son premier Président a été M. Hubert Curien ; il est maintenant présidé, depuis décembre 1984, par M. Alexis Dejou, Délégué général à Électricité de France. Son vice-Président est M. André Cauderon, Membre de l'Académie, Directeur de recherche à l'Institut National de la Recherche Agronomique. Son Délégué général est M. Pierre Fillet.

Ainsi constitué, le CADAS devrait pouvoir développer son action dans notre pays d'une manière analogue à ce que fait le National Research Council aux USA, toutes proportions gardées cependant puisque ce dernier émet des centaines d'avis chaque année et dispose d'un personnel et d'un budget sans commune mesure avec ceux du CADAS.

Sous la présidence de M. Hubert Curien, le CADAS a d'abord commencé par définir ses méthodes de fonctionnement et a établi un premier programme de travail. Pour le moment, il s'est choisi lui-même ses premiers sujets d'investigation.

On mesurera la volonté réelle d'aborder les problèmes pratiques à l'énoncé des six actions sur lesquelles portent actuellement les travaux du Comité. On verra qu'il ne s'agit pas forcément de sujets originaux, mais de problèmes pour lesquels un avis désintéressé et objectif n'est pas aisé à obtenir de la part d'autres instances.

Voici un bref résumé des six thèmes retenus :

Des recommandations en matière d'informatique scientifique et technique

Sur ce vaste sujet, le Comité, après avoir fait remarquer que les constructeurs français de matériel se sont surtout orientés vers

l'informatique de gestion et l'informatique de processus industriel, a constaté, dans le domaine scientifique, un sérieux retard dans la généralisation de l'utilisation de l'outil informatique ainsi que dans la conception et la réalisation des progiciels.

Le CADAS a donc émis deux recommandations : la première demandant la mise au point et la construction d'un mini-ordinateur adapté au calcul scientifique d'un prix d'environ 2 MF pièce. La seconde recommandation illustre davantage peut-être l'indépendance de l'Académie : elle a consisté à dire qu'en attendant de disposer de ces matériels français, il ne fallait pas hésiter à accorder des dérogations pour que nos chercheurs disposent des équipements les plus performants (même si ceux-ci doivent être acquis à l'étranger).

Chimie et biologie

Étude de leurs interactions dans les recherches portant sur le milieu vivant

Là encore, l'ampleur du sujet commandait de ne pas réinventer la biochimie. Plus spécifiquement, le Comité s'est attaché à mettre en place un petit groupe d'action qui a réuni un important fonds d'intervention en vue de créer des bourses d'études spécifiques. Celles-ci seraient destinées à des chimistes de haut niveau qui seront recyclés vers la biologie. La philosophie de cette intervention s'appuie sur le fait qu'on a constaté, à l'étranger, que la situation de cette interface chimie-biologie est améliorée par le déplacement des chimistes vers les disciplines biologiques et non pas l'inverse.

Le génie civil

Notre pays souffrirait-il du syndrome de la « nostalgie d'Eiffel-Caquot » ? On peut se le demander en constatant que l'Académie des Sciences se préoccupe d'une évolution apparemment regrettable de cette branche industrielle. Les difficultés à l'exportation sont analysées comme une perte de notre prééminence technologique dans un domaine qui, bien que considéré comme traditionnel, connaît en réalité, paraît-il, une évolution rapide.

Le CADAS a fait porter sa réflexion sur quatre points : l'innovation et la recherche, les conditions à réunir pour relancer l'exportation d'ingénierie, les normes et règlements, notamment en matière de sécurité, la formation des ingénieurs.

On peut se demander cependant si cette approche ne devrait pas inclure également les gigantesques manœuvres politico-financières qui ponctuent l'histoire longue et mouvementée de nombre de contrats « du siècle » !

Le matériel médical en France

Le Comité *ad hoc*, après avoir constaté l'essor extraordinaire des techniques et de l'instrumentation utilisées par les médecins, notamment pour le diagnostic et l'évaluation thérapeutique, considère que notre pays ne s'est pas engagé comme il le fallait

dans un puissant mouvement de création de techniques originales permettant des progrès en milieu hospitalier ou chez les médecins praticiens, ainsi que la réalisation d'appareillages largement diffusés sur le marché mondial.

On retrouve ici beaucoup des réflexions auxquelles nous sommes habitués, nous autres chimistes, concernant l'appareillage de nos laboratoires.

Ici encore, on peut peut-être se permettre de regretter que, grâce à son « indépendance », l'Académie ne se soit pas également interrogée sur les conséquences économiques et sociales d'une situation « permissive » qui déconnecte totalement le coût du résultat dans le domaine de la santé publique.

Candide pourrait se demander s'il est vraiment nécessaire d'appeler Fourier à la rescousse pour analyser les électrocardiogrammes !

Les arboretums

La variabilité génétique des végétaux a, de tout temps, constitué un potentiel considérable pour les mises au point et la multiplication d'espèces nouvelles aux propriétés désirées.

Les arbres constituent un problème spécifique et important, de par les multiples ressources qu'ils procurent. L'Académie propose de mettre en œuvre les moyens nécessaires pour une gestion plus efficace et mieux coordonnée des arboretums qui sont nos véritables laboratoires du long terme dans ce domaine.

La formation des chercheurs

C'est un élément essentiel pour notre politique de développement technologique. Le CADAS a engagé sur ce thème une réflexion générale dans une perspective de 15 ans.

L'analyse quantitative flux et stocks depuis 1960 est riche d'enseignements. Elle fait connaître une évolution généralement mal connue. Voici quelques chiffres :

1960, 100 000 ingénieurs diplômés en activité ;
1984, 300 000 ingénieurs diplômés en activité.

Sur la base des flux actuels, on peut prévoir :

2000, 400 000 ingénieurs.

Cet important accroissement a été le résultat d'une augmentation très substantielle des flux de formation :

1960, 5 000 ingénieurs ; 1984, 12 500 ingénieurs.

Au flux des ingénieurs diplômés, il faut ajouter celui des techniciens supérieurs formés par les Universités : (BTS) Brevet de Technicien Supérieur, (DUT) Diplôme Universitaire de Technologie.

Le flux était nul en 1950 ; en 1984, on compte 200 000 BTS et DUT en activité et l'on peut prévoir qu'il y en aura, en 2000, 600 000.

Si notre pays est largement doté en Écoles d'ingénieurs de niveau international, il est bien certain que, pendant longtemps, l'industrie a manqué d'un réservoir de formation intermédiaire lui permettant de satisfaire ses besoins de façon équilibrée. Les DUT répondront incontestablement à ces problèmes, mais ceci ne résoudra pas tout car se posera également, pour l'avenir, la nécessité d'adapter de façon plus précise les différentes formations aux besoins sans cesse plus diversifiés et spécifiques de l'industrie. Le CADAS se livrera à une analyse qualitative de l'évolution des besoins pour les quinze ans à venir et approfondira son analyse sur un nombre limité de secteurs typiques. Il compte chercher également les meilleures réponses à des questions apparemment inconciliables comme l'adaptabilité et la spécialisation.

Typiquement il est vrai, il ne s'agit pas là d'un sujet nouveau, mais sur lequel l'Académie, par le large éventail de ses compétences et son indépendance, devrait pouvoir apporter aux responsables de la Puissance Publique des avis fort utiles.

Liste des Membres du CADAS

MM.

Jean-Paul Aubert, Professeur à Paris VII, Chef de l'Unité de Physiologie cellulaire à l'Institut Pasteur.

Jacques Blamont, Membre de l'Académie des Sciences, Conseiller auprès du Directeur général, Centre National d'Études Spatiales.

André Blanc-Lapierre, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur et Chercheur, Laboratoire des Signaux et Systèmes.

Pierre Bouvarel, Chef du Département des Recherches Forestières à l'Institut National de la Recherche Agronomique.

André Cauderon, Membre de l'Académie des Sciences, Directeur de recherches à l'Institut National de la Recherche Agronomique.

Pierre Chaffiotte, Correspondant de l'Académie des Sciences, Ingénieur-Conseil à la Régie Renault.

Hubert Curien, Ministre de la Recherche et de la Technologie.

Robert Dautray, Membre de l'Académie des Sciences, Directeur scientifique au Centre d'Études de Limeil.

Alexis Dejou, Délégué général à Électricité de France.

Claude Guillemain, Correspondant de l'Académie des Sciences, Inspecteur général au Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM).

Jean Krautter, Directeur de l'informatique, des télécommunications et des automatismes du Groupe Peugeot-Citroën-Talbot.

Pierre Londe, Ingénieur-Conseil et Expert en génie civil, géotechnique, mécanique des roches.

André Maréchal, Membre de l'Académie des Sciences, Directeur général à l'Institut d'Optique, Université de Paris XII.

Pierre Potier, Correspondant de l'Académie des Sciences, Co-Directeur à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS.

Erich Spitz, Correspondant de l'Académie des Sciences, Directeur technique et de la recherche du Groupe Thomson.

Michel Wintemberger, Directeur scientifique du Groupe Péchiney-Ugine Kuhlmann.

Pierre Aigrain, Conseiller du Président du groupe Thomson.

Raymond Castaing, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur au Laboratoire de Physique des Solides, Université de Paris-Sud.

Jean-Pierre Causse, Directeur général adjoint chargé de la Recherche, Saint-Gobain.

Roger Chevalier, Vice-Président, Aérospatiale.

Pierre Desprairies, Président du Conseil de l'Institut Français du Pétrole.

Pierre Douzou, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur et Chef de service à l'Institut de Biologie Physico-Chimique.

Pierre Faurre, Directeur général SAGEM.

Pierre Fillet, Directeur scientifique, Rhône-Poulenc Recherches.

Claude Fréjacques, Membre de l'Académie des Sciences, Président du Conseil d'administration du CNRS.

Jean-Louis Funck-Brentano, Professeur et Chef de service, Hôpital Necker-Enfants Malades.

Jean-Paul Helme, Directeur de recherches, Société Lesieur.

Jacques-Louis Lions, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur au Collège de France.

Edmond Malinvaud, Directeur général, INSEE.

Gilbert Riollot, Correspondant de l'Académie des Sciences, Directeur technique des turbines à vapeur Alsthom Atlantique.

Jean-Jacques Trillat, Membre de l'Académie des Sciences.

Maurice Tubiana, Correspondant de l'Académie des Sciences, Directeur de l'Institut Gustave-Roussy.

R. Boyadjan¹
C. Ravez¹
J. F. Le Maréchal²
G. Folcher²
P. Rigny²

Des lycéens de première et de terminale travaillent avec des chercheurs sur des complexes organométalliques de l'uranium :

Les jeunes face à la recherche fondamentale

1. Introduction

1.1. But des stages

Le but des stages proposés a été de montrer à des lycéens de 1^{re} et de terminales scientifiques ce qu'est le métier de chercheur, et donc ce qu'est la recherche. Les organisateurs de ces stages ont exclu délibérément l'idée de visite de laboratoires : au lieu de voir un chercheur « en vitrine », il a été décidé de faire entrer les lycéens dans les laboratoires et de les faire manipuler comme les chercheurs, avec les chercheurs, sur les expériences en cours dans les équipes de recherche, volontaires pour accueillir ces jeunes.

Parmi les nombreux intérêts que peut présenter une expérience aussi nouvelle (1) qu'originale, on peut citer :

— Observer ce qui se passe de l'autre côté de l'immense fossé qui sépare la science enseignée à l'école — $F = m \cdot a$ ou l'estérification de l'acide éthanoïque — de la science dite de pointe pratiquée dans les laboratoires de recherche : mesure de la durée de vie du proton, synthèse de complexes organométalliques des actinides pour ne prendre que quelques exemples.

— Permettre aux chercheurs, qui se plaignent parfois de ne pouvoir communiquer qu'entre eux, d'ouvrir une porte vers un public intéressé.

— Offrir à des lycéens, et donc indirectement à leur entourage, la possibilité d'observer le monde de la recherche : à l'âge où ils choisissent leur orientation scolaire et universitaire, ce contact avec des chercheurs, des ingénieurs, des techniciens, des étudiants très avancés dans leurs études... peut s'avérer déterminant.

Un danger, et donc une difficulté qu'il a fallu surmonter, est le risque de se substituer à leurs enseignants. Il est bien sûr illusoire de vouloir, en quelques heures, combler la différence de connaissances qui les sépare des chercheurs. Essayer de leur apprendre quoi que ce soit, au sens scolaire du terme, serait prendre le risque de refaire mal, avec d'énormes moyens, ce que les professeurs font fort bien, avec peu de moyens.

De même qu'il est possible d'apprécier la musique ou le cinéma sans être premier prix de conservatoire ou cinéaste, il nous a semblé possible de faire apprécier la recherche sans commencer pour autant par exposer quelque théorie de pointe avec tous ses raffinements mathématiques.

1.2. Cadre de l'expérience

C'est le Commissariat à l'Énergie Atomique, par l'intermédiaire de la direction du Centre d'Études Nucléaires de Saclay, qui a été le maître d'œuvre de cette expérience.

Un certain nombre de laboratoires se sont regroupés pour accueillir les lycéens. Nous avons appelé « Stage », une demi-journée pendant laquelle six lycéens évoluent au sein d'une équipe de recherche. Il y a eu sept stages proposés par autant de laboratoires. Par ailleurs, il a été constitué six groupes de six étudiants ; chaque groupe travaillant une demi-journée dans un laboratoire différent.

Les lycéens sont venus de trois lycées. Le lycée technique de Massy, le lycée Mistral de Fresnes et le lycée Carnot de Paris. C'est dans un souci d'accroître le rayonnement régional du CEN-Saclay que deux lycées voisins (Fresnes et Massy) ont été choisis. Chacun des lycées a donc sélectionné 12 élèves pour participer aux stages.

Tous les chercheurs furent volontaires et chaque laboratoire s'est organisé librement, en se pliant à la seule contrainte des horaires collectifs : 4 mercredis de 14 à 17 heures et un mardi pendant les vacances de Pâques de 9 h 30 à 12 h 30, puis de 14 h à 17 h. Ce mardi midi fut l'occasion d'un repas avec l'ensemble des participants, élèves, professeurs, chercheurs et administratifs où les idées se sont échangées fort librement.

Dans tout ce qui suit, nous nous limiterons à un seul laboratoire : celui de chimie de l'uranium. L'organisation de ce stage a pris

¹ Professeurs au lycée F. Mistral de Fresnes.

² Service de chimie moléculaire, IRDI/DESICP/DPC, C.E.A., CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

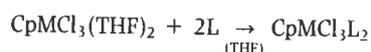
différentes tournures. Les stagiaires ont participé à l'ensemble des activités du laboratoire (synthèse, RMN, cristallographie).

L'expérience nous a montré qu'il fallait un chercheur pour l'atelier de RMN, un pour la cristallographie, mais deux ne furent pas de trop pour l'atelier de synthèse, car les activités s'y diversifiaient autour de la rampe à vide, la boîte à gants et les appareils de spectroscopie visible et IR.

2. Le stage de chimie

2.1. L'idée du stage de chimie

Une synthèse (2) assez simple et particulièrement rapide est proposée :



Cp = C₅H₅ = cyclopentadiène ;

M = uranium ou thorium ;

THF = tétrahydrofurane (solvant utilisé) ;

L = base de Lewis de la famille O = P(X)₃.

Exemple : hexaméthylphosphorotriamide (HMPT), oxyde de trialkylphosphine, trialkylphosphate.

Malgré la simplicité apparente de la réaction, il faut, lors de la manipulation, tenir compte de la haute réactivité des complexes organométalliques des actinides envers l'oxygène et l'eau, même à l'état de traces. Il faut donc travailler sous atmosphère d'argon, dans des tubes de Schlenk, à l'aide d'une rampe à vide.

Pour L = HMPT, le dérivé obtenu a été très étudié au laboratoire et si les concentrations initiales des réactifs sont bien choisies, le produit cristallise en quelques minutes ce qui permet facilement de l'isoler du milieu réactionnel. Filtrage, lavage au pentane et séchage sous vide en font un produit utilisable pour un usage ultérieur en un temps assez bref. Ce qui prend le plus de temps est la manipulation sous argon.

2.2. Une synthèse rapide

Il nous a semblé évident qu'il était préférable que les élèves réalisassent l'ensemble de l'expérience, plutôt que de trouver tous les produits préparés, qui mijotent sans eux depuis quelques jours. L'intérêt d'opérer soi-même depuis le début de la réaction est fondamental, car la chimie, du moins la synthèse chimique, c'est la modification des molécules dans des conditions données. Pour se convaincre qu'une transformation a bien eu lieu, le chimiste de synthèse recherche une propriété physico-chimique après le mélange qui ne soit pas la simple superposition des propriétés des réactifs. C'est ce concept de base que nous avons voulu transmettre à nos stagiaires en leur faisant manipuler les réactifs et le produit de la synthèse : pour cela, il fallait une réaction rapide.

2.3. Caractérisation spectroscopique

Un spectre électronique du produit de départ et du produit d'arrivée entre 400 et 1 600 nm dans le THF (la solubilité des deux complexes l'autorise) permet de mettre en évidence qu'un nouveau produit s'est formé. La spectroscopie IR (infrarouge) entre 200 et 4 000 cm⁻¹ apporte aussi de précieux renseignements, surtout par comparaison au spectre du seul ligand libre. Enfin, une étude cristallographique et RMN (résonance magnétique nucléaire) complète définitivement l'étude.

A l'aide de ces méthodes, il est possible de répondre aux questions légitimes suivantes :

— Y a-t-il eu réaction ?

- Reste-t-il des réactifs de départ ?
- Quelle est la nature du produit obtenu ?

De telles activités au cours du stage montrent à la fois la démarche du chimiste ainsi que les techniques qui sont à sa disposition. Elles permettent aux élèves de manipuler des produits « curieux » avec de la verrerie bien particulière et donnent une bonne approche des puissantes techniques qui sont maintenant dans l'environnement du chimiste. Vouloir tout réaliser en 3 heures est bien évidemment illusoire et le paragraphe 3 décrit l'exemple d'un stage : seule la synthèse avec les spectroscopies électronique et vibrationnelle puis la RMN ont été réalisées ce jour-là.

2.4. Préparation des chercheurs

Une fois prise la décision de principe de proposer une activité chimie au stage lycéens, il a fallu trouver une expérience de base qui satisferait, outre aux buts du stage en général, aux conditions suivantes :

- sécurité quasi absolue,
- ne pas ressembler à une séance de travaux pratiques.

2.4.1. La sécurité

Ce point semble être une banalité. Si les accidents corporels sont rarissimes dans la plupart des laboratoires de chimie, il faut être honnête et reconnaître que les activités d'un chimiste peuvent être très dangereuses. Si la durée de vie d'un chimiste ne diffère pas trop de la moyenne, c'est parce qu'il sait contrôler les dangers inhérents à son activité ; il est évident que les stagiaires ne connaissent aucun de ces dangers. La sécurité se résume en trois points :

a) Un laboratoire « réglementaire », où toutes les mesures légales sont respectées.

Pour cela, nous avons demandé la visite d'un ingénieur sécurité extérieur au laboratoire qui, d'un œil inquisiteur, est venu constater qu'aucune anomalie évidente dans le laboratoire ne pourrait mettre en péril l'intégrité physique de nos stagiaires. Cette visite de sécurité n'a en aucun cas été un report de la responsabilité du chercheur vers la sécurité du centre, mais une précaution supplémentaire parmi beaucoup d'autres.

b) Élimination de tout ce qui est inutile aux stagiaires, du moins dans la zone où les stagiaires évolueront.

c) Un chercheur présent pour toute activité à la pailasse.

2.4.2. Recherche ou travaux pratiques ?

La distinction entre l'épreuve de travaux pratiques et l'expérience de recherche était sûrement la plus délicate à réaliser. Nous avons défini trois types d'activité :

- a) L'utilisation de matériel ultrasophistiqué.
- b) La séance de travaux pratiques, même très améliorée.
- c) L'expérience de recherche.

a) L'utilisation de matériel ultrasophistiqué, générateur de neutrons, ordinateur du type Cray I..., a été pratiquée par certaines équipes lors de ces stages et cela n'était pas possible avec l'équipement d'un laboratoire de chimie.

b) La séance de travaux pratiques, c'est-à-dire la reproduction pour la n^{ème} fois d'une expérience ayant un certain rapport avec la recherche pratiquée dans le laboratoire, a comme intérêt de montrer un phénomène de façon concrète et pratique, ce qui autorise une démarche de chercheur : les stagiaires sont alors des pseudo-chercheurs essayant de mettre en évidence un phénomène nouveau (pour eux) et n'ont pas de mode opératoire. Ils discutent avec un chercheur et proposent des expériences, les réalisent, en déduisent quelques conclusions partielles, affinent leur raisonnement et proposent une nouvelle expérience.

c) L'expérience de recherche, par opposition, doit être une expérience la plus récente possible, qui ne soit réalisée que dans le laboratoire considéré (ou dans un petit nombre d'équipes au monde). Ce peut être une étape d'une longue synthèse ou une variante peu ou pas explorée. Même si cette expérience n'a pas forcément un grand intérêt pour le spécialiste car aisément prévisible, sa nouveauté la rend excitante au moment de sa réalisation.

Ces trois activités ont leur intérêt, peut-être même sont-elles complémentaires au sein de l'ensemble des stages de découverte de la recherche. Pour le stage de chimie, nous avons choisi cette dernière façon d'opérer. Il est remarquable que les stagiaires aient fait eux-mêmes, à l'issue des stages, des réflexions mettant en évidence le fait qu'ils ont senti ces trois modèles de stage.

3. L'exemple d'un stage de chimie

3.1. Premiers contacts avec des stagiaires

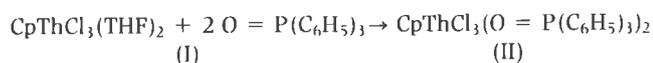
Le jour considéré, 5 élèves se présentent. Ils sont divisés en deux groupes (3 + 2). Une courte présentation permet de faire connaissance et d'informer les élèves sur le stage dont ils ne connaissent, en arrivant, que le titre, à savoir « Physico-chimie I ». Le topo initial, traditionnel avant toute séance de travaux pratiques, est réduit ici au strict minimum: trop de notions fondamentales leur manquent, et on ne peut combler ce manque par quelques minutes d'explications orales.

Cette fois là, il a été décidé de faire deux ateliers, RMN et synthèse, les deux groupes permutant « à la mi-temps ».

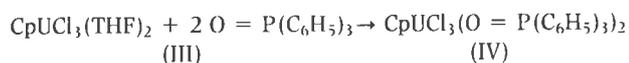
V. et S. (Valentine et Stéphanie) commencent par la synthèse; nous allons suivre en détail leur travail, l'autre groupe ayant presque les mêmes activités, mais à un autre moment.

3.2. Synthèse, spectroscopie infrarouge et électronique

3.2.1. La synthèse : point de vue qualitatif



et



Le complexe d'uranium est décrit dans la littérature (2), mais on ne sait rien sur l'équivalent en thorium. On sait seulement que la chimie du thorium (IV) est très voisine de celle de l'uranium (IV). Mais la réaction est-elle rapide? totale? le produit est-il soluble dans le THF?... autant de détails qui ont leur importance quand on est un peu limité par le temps. V. fera le composé de thorium et S. celui d'uranium.

3.2.2. La synthèse : point de vue quantitatif

Les deux solutions des complexes de départ ont été préparées en faisant réagir 2 g de tétrachlorure de métal dans 50 cm³ de THF. Après s'être habitués à la manipulation d'une rampe à vide, les deux stagiaires calculent la quantité d'oxyde de phosphine à faire interagir en fonction du volume de solution de (I) ou (III) prélevée. Déroutées au départ par ce calcul, elles en réalisent très vite l'importance et, tout compte fait, la simplicité. Puis elles s'initient au maniement de la balance de précision, car les quantités à peser sont de l'ordre de la centaine de milligrammes.

Après avoir mélangé les réactifs, S. observe un très faible changement de couleur, du vert au vert un peu plus pâle. V. a opéré de même avec le complexe de thorium, mais celui-ci n'ayant pas d'électron 5f ne peut pas avoir de transition électronique et n'est pas coloré. Donc, aucune indication n'est attendue par la seule observation de la réaction.

3.2.3. Spectre d'absorption électronique du complexe d'uranium (IV)

V. prélève un peu du composé (IV) de S. pour en faire un spectre électronique en attendant une manifestation de réaction du complexe de thorium. Le remplissage sous argon de la cellule est devenue une opération banale pour les élèves, la nouveauté étant la réalisation du spectre. Les deux schémas de principe de la spectroscopie d'absorption (figure 1) affichés au-dessus de l'appareil en ont généralement permis une bonne compréhension. Bien que l'intérêt de cette méthode ne soit pas évident *a priori*, la comparaison des spectres (spectre I) du composé de départ et d'arrivée met en évidence l'utilité et la puissance de cette technique spectroscopique. Comment douter que l'on a synthétisé un nouveau complexe dès qu'on a sous les yeux les spectres (différents) des deux espèces?

La question « pourquoi l'uranium absorbe et pas le thorium » est posée. Comme presque à chaque stage, une réponse du genre « on constate qu'une solution est verte et que l'autre est incolore, ce qui se traduit par une absorption pour l'uranium et pas pour le thorium » ne suffit pas toujours à apaiser la soif de curiosité. On va alors jusqu'au tableau périodique le plus proche faire un décompte des électrons périphériques: il faut admettre que c'est l'excitation de ces électrons qui constitue l'absorption.

3.2.4. Spectre IR des complexes

Pendant ce temps, S. a évaporé son solvant (voir 4.3.1), lavé son précipité au pentane et l'a séché sous vide. Le solide vert dans son tube de Schlenk, le KBr, le mortier et tout le système de pastillage sont introduits dans une boîte à gants sous argon.

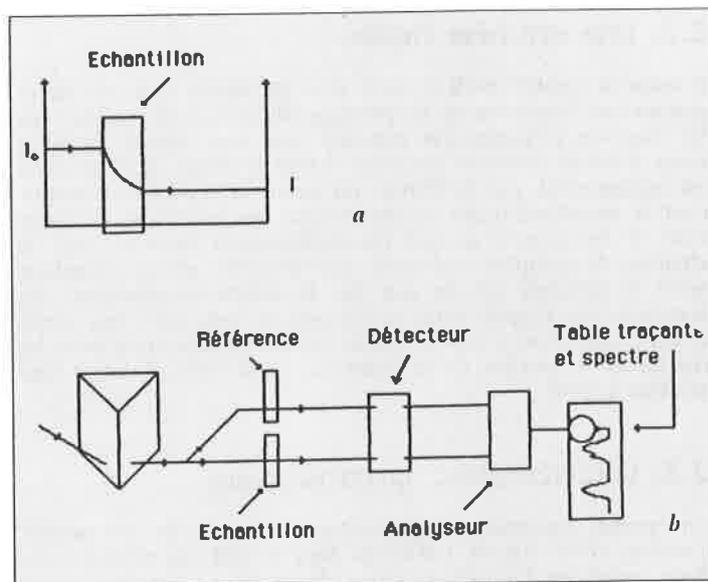
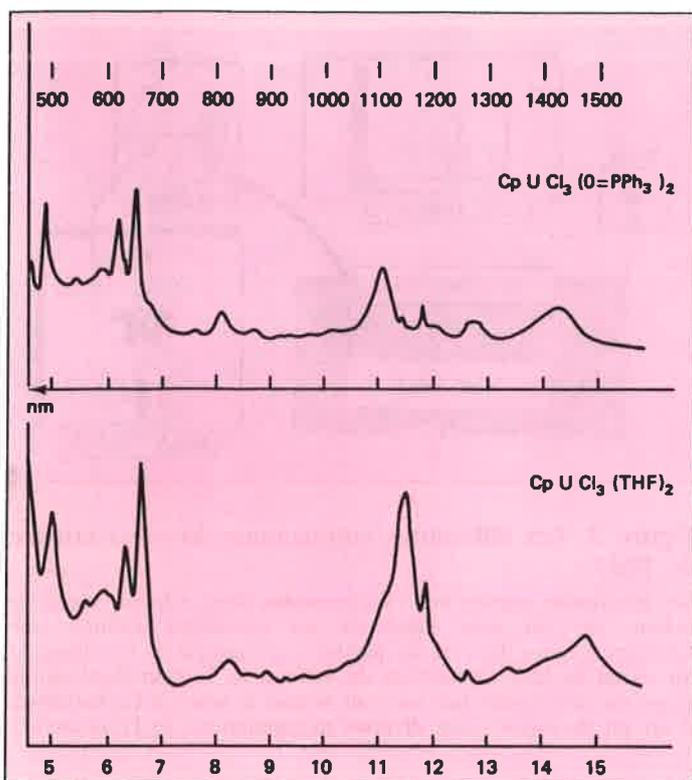


Figure 1. Schéma de principe de la spectroscopie électronique.

a) L'intensité du faisceau d'analyse décroît lors de la traversée de l'échantillon. Cette décroissance dépend de la longueur d'onde.
b) Le détecteur transforme les signaux lumineux en signaux électriques.

L'analyseur fait la soustraction entre les deux signaux électriques et envoie la différence sur la table traçante.



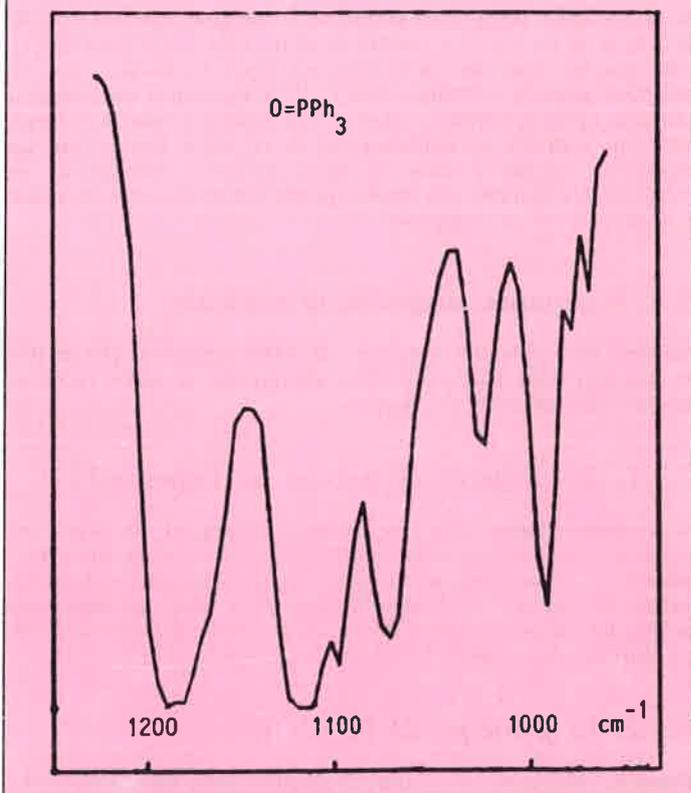
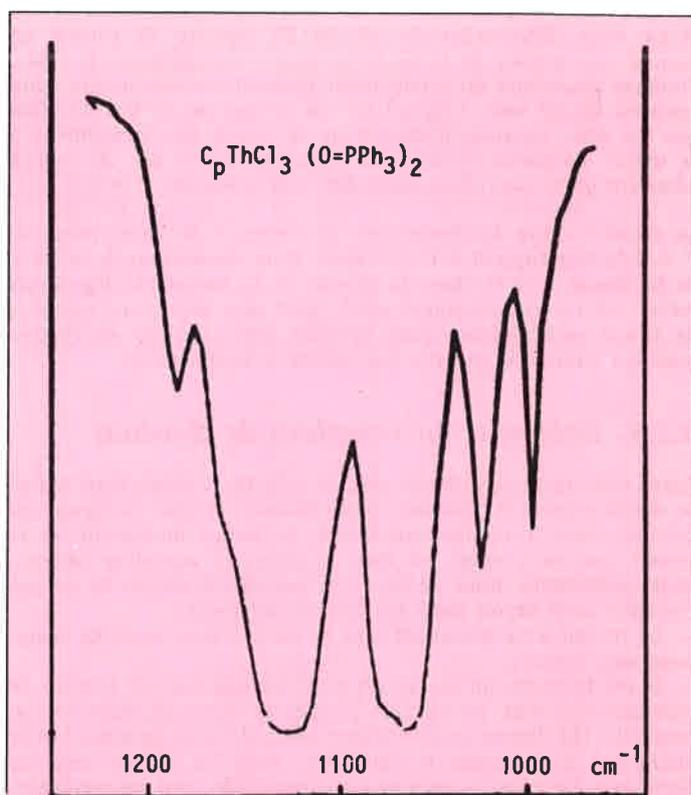
Spectre 1. Spectres électroniques (visible et proche infrarouge) des complexes $\text{CpUCl}_3(\text{THF})_2$ et $\text{CpUCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$.

On remarque que l'allure générale du spectre n'a pas changé, ce qui traduit une conservation de la symétrie autour de l'atome central. Mise à part la différence de concentration des complexes dans le THF, les spectres sont différents dans le détail. Ces spectres sont ceux effectivement réalisés par les lycéens.

La dispersion par broyage dans le KBr, puis le frittage pour obtenir une pastille transparente légèrement teintée du vert de l'uranium, est une opération qui a, lors de chaque stage, obtenu un grand succès et provoqué une multitude de questions. Pour tout dire, l'étonnement est au moins aussi grand que pour la manipulation de l'azote liquide des pièges ! La spectroscopie IR est aussi une spectroscopie d'absorption ; son principe n'est donc pas nouveau. Il suffit d'expliquer que l'énergie mise en jeu est différente, ce qui conduit à une autre forme d'absorption pour la molécule, donc à d'autres informations pour le chimiste qui applique cette technique. Avec les élèves de 1^{re}, le rapport entre l'énergie et la longueur d'onde est resté assez imagé et a été présenté sous forme d'exemples. Quant à la notion d'absorption lors de la vibration moléculaire, elle a été admise sans trop de difficulté. Pour notre propos, l'intérêt de cette spectroscopie est double :

- l'observation de groupements fonctionnels,
- la comparaison de l'énergie de la vibration du groupement $\text{P} = \text{O}$ dans le ligand libre avec celle du ligand lié.

a) L'observation de groupement fonctionnel, aromatique, carbonyle (ici, phosphoryle)... a souvent été qualifiée de « super » ou autre synonyme. Nous attribuons cet enthousiasme un peu inattendu au fait que, par une technique dont le maniement est simple (ils ont préparé l'échantillon eux-mêmes), les stagiaires découvrent que l'on peut observer directement sur un spectre des groupements fonctionnels qui n'étaient jusque-là que des têtes de chapitres de leur cours de chimie. Comme si, grâce à la réalisation de ce spectre, de nombreuses connaissances éparses et abstraites, d'un seul coup, s'organisaient en eux.



Spectre 2. Spectres infrarouge des complexes $\text{CpThCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ et OPPh_3 entre 1250 et 950 cm^{-1} .

C'est la partie du spectre où l'on met en évidence le vibreur $\text{O} = \text{P}$ libre, et lié dans le complexe. Pour des raisons techniques de reproduction, il n'a pas été possible de donner les spectres réalisés par les lycéens : c'est une digitalisation* de la partie du spectre intéressante que nous avons ici.

* Digitalisation sur micro-ordinateur graphique Techtronics (60 points par spectre), grâce aux programmes de P. Nectoux que nous remercions.

b) La seule observation du spectre IR (spectre 2) permet de donner une preuve de la nouvelle liaison métal-ligand. En effet, l'intense absorption du groupement phosphoryle donne aux deux spectres, ligand seul et ligand lié, un sérieux air de famille. Bien que les deux maxima d'absorption ne soient pas exactement à la même longueur d'onde, les stagiaires n'ont pas de mal à admettre qu'ils sont tous deux dus à la vibration $P = O$.

La relation entre la diminution de l'énergie de l'absorption de $P = O$ lié par rapport à $P = O$ libre, et la diminution de la force de la liaison $P = O$, donc la preuve de la liaison du ligand au métal, est un raisonnement qu'ils sont non seulement capables de suivre mais même, dans certains cas, capables de répéter pour un camarade qui n'a pas assisté à l'explication.

3.2.5. Isolement du complexe de thorium

Après cela, nous retournons voir le tube de Schlenk dans lequel la réaction avec le thorium a été réalisée et, oh ! surprise, un précipité s'est tranquillement formé. Le temps manquant, et la preuve que ce produit est bien le nouveau complexe attendu étant importante, nous décidons de prendre le risque de ne pas travailler sous argon pour les raisons suivantes :

— Le travail sous argon est lent et on n'a plus assez de temps pour bien opérer.

— Il est fréquent qu'un ligand très encombrant (et l'oxyde de triphénylphosphine en est un) protège le métal et diminue son oxophilie. On dispose parfois d'une, voire de deux minutes ! pour manipuler le composé à l'air libre sans lui causer trop de dommage. De plus, la notion de « manip de coin de paillasse » fait partie du répertoire du chercheur et il n'est pas scandaleux de la présenter ainsi. Ceci permet à V. de préparer une pastille de KBr pour en faire un spectre IR et un tube RMN dans $CDCl_3$. L'IR montre tout de suite, comme pour l'uranium, que le complexe attendu s'est bien formé. V. a synthétisé un nouveau composé $CpThCl_3(OPPh_3)_2$. Alors qu'elle tient son tube de Schlenk avec une centaine de milligrammes de ce solide blanc, nous lui expliquons qu'elle a dans sa main le stock mondial de ce composé. A ces mots, elle réalise qu'elle est vraiment la première à avoir préparé ce complexe.

3.3. Résonance magnétique nucléaire

Arrivées avec chacune leur tube de RMN contenant (II) et (IV) en solution dans $CDCl_3$, V. et S. découvrent la RMN (60 MHz Bruker à transformée de Fourier).

3.3.1. Les différentes parties de l'appareil

En correspondance avec un schéma, l'appareil de RMN est rapidement présenté comme la connection des parties suivantes : aimant et échantillon, oscilloscope de visualisation, ordinateur, lecteur de disquette (mémoire de masse) et table traçante, sans oublier les impressionnants faisceaux de câbles qui relient toutes ces parties entre elles.

3.3.2. Le principe de la RMN

Parmi les différentes présentations possibles (voir discussion), cette importante technique est exposée cette fois de la façon suivante : « On observe les noyaux d'hydrogène qui se comportent chacun dans un champ magnétique comme une aiguille aimantée (dipôle). Cette aiguille s'oriente dans le champ, suivant une position d'équilibre. Elle oscille lorsqu'on l'écarte de cette position d'équilibre (précession libre) avec une fréquence proportionnelle au champ. L'observation de ces oscillations constitue la RMN ».

3.3.3. La manipulation de l'appareil

On la présente comme une suite de connections entre ses différentes parties. Sur la figure 2, des connections sont tracées

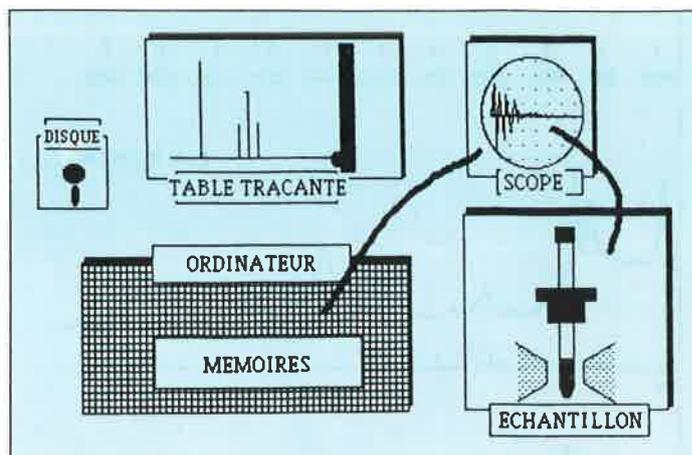


Figure 2. Les différentes connections du spectromètre de RMN.

Les principales parties sont schématisées ainsi. Chaque nouvelle action, sur ou avec l'appareil, est considérée comme une connection entre deux de ses parties. Par exemple, la visualisation du signal de lock (deutérium du solvant de l'échantillon) sur le scope est schématisé par un trait reliant le scope à l'échantillon. Il en est de même pour diverses manipulations de l'ordinateur.

par les élèves eux-mêmes. Au premier abord, cette façon d'apprendre les déroute et les deux premières connections, aimant-oscillo pour l'observation du signal de lock, et oscillo-ordinateur lors du chargement du programme d'acquisition et de traitement des spectres, sont montrées à titre d'exemple. Puis, rapidement, les stagiaires sont capables de suivre sur les schémas les opérations effectuées sur l'appareil par le chercheur.

3.3.4. Exploitation des spectres

Elle est présentée de façon empirique. Spectre de l'acétone, un seul pic, car une seule sorte de proton. Spectre de l'éthylène glycol, deux pics, car deux sortes de protons. De plus, on remarque que les hauteurs sont dans le même rapport (1:2) que le nombre de protons dans la molécule.

3.3.5. Quant le stagiaire prend l'appareil en main

Jusqu'à-là, les spectres ont été réalisés par le chercheur en suivant un tableau de commandes (figure 3) qui, données à l'ordinateur, permettent d'irradier l'échantillon, de mettre les informations en mémoire, de les traiter (transformation de Fourier, phase...), et de l'imprimer par l'intermédiaire de la table traçante.

C'est un stagiaire qui fait le spectre de l'éthanol ; on s'attend à trois signaux, mais le spectre est plus compliqué à cause des couplages.

Le triplet du méthyle est expliqué comme la somme des effets : champ magnétique appliqué par l'appareil, plus environnement chimique (les électrons en mouvement sont responsables d'un petit champ magnétique à l'origine du déplacement chimique), plus les trois orientations que peuvent prendre les hydrogènes du méthylène : (on utilise à nouveau l'image de l'aiguille magnétique).

++ , +- et -+ , -- donnant le triplet avec les intensités 1 2 1.

En le guidant un peu, les élèves sont généralement capables de refaire ce raisonnement pour interpréter le quadruplet du méthylène couplé avec le méthyle.

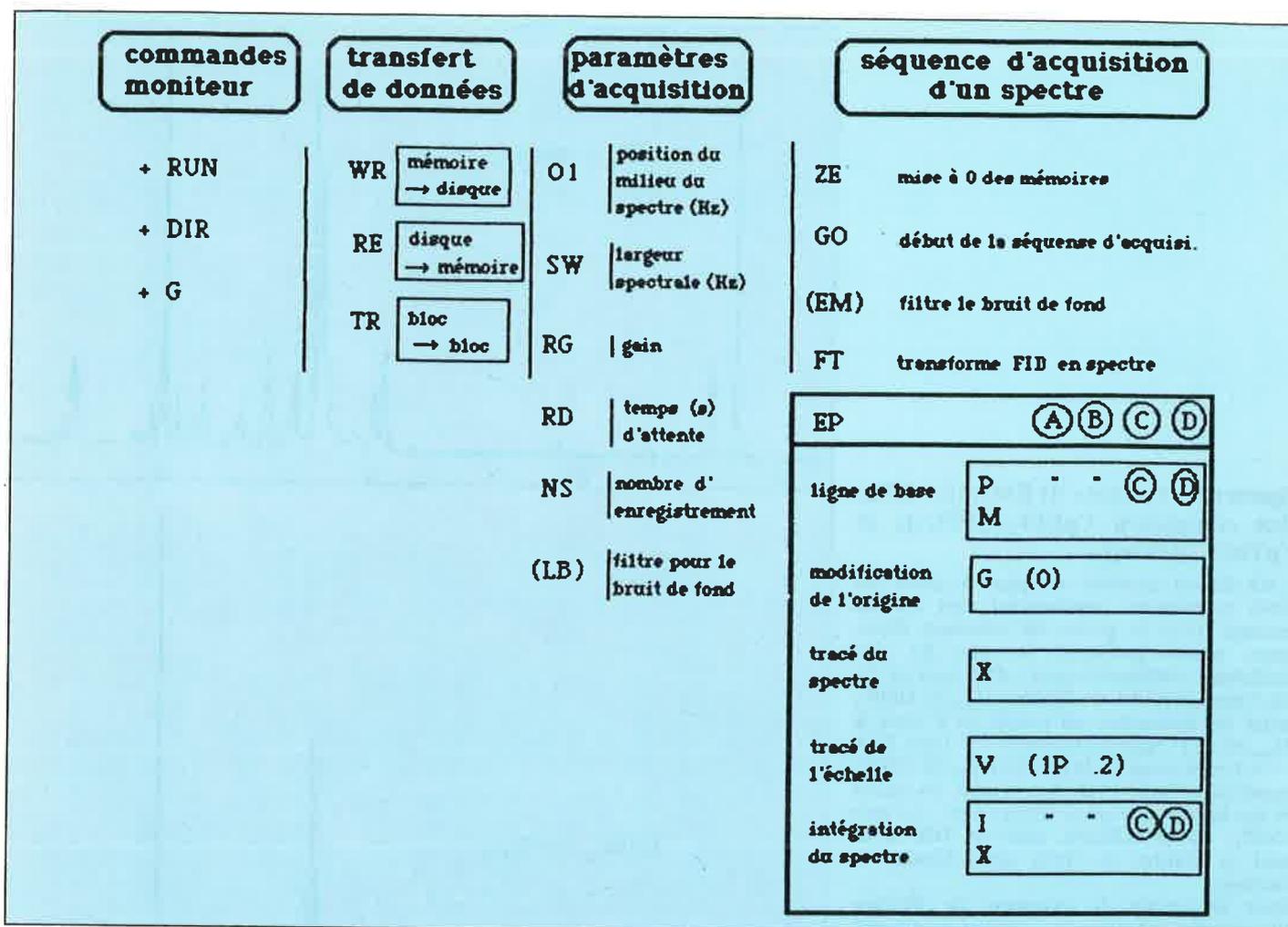


Figure 3. Résumé des commandes utiles pour la manipulation du spectromètre de RMN Bruker à transformée de Fourier.

La séquence d'acquisition la plus simple est : ZE, GO, FT permet d'obtenir le spectre par transformée de Fourier. EP est un sous-programme de traitement du spectre. Quatre boutons (A, B, C, D) sont actifs sous EP. Dans certaines commandes, par exemple P, certains boutons (C, D) opèrent différemment alors que les boutons A et B conservent la même fonction. Ceci est mentionné sur ce schéma. Après certaines commandes, le programme attend des données, par exemple V ou G : un exemple est donné entre parenthèses. La commande EM utilise le paramètre LB pour filtrer le bruit de fond : son utilisation est optionnelle. Les transferts de données permettent de revenir au schéma des connexions des différentes parties du spectromètre.

Il faut noter qu'il est plus facile de faire comprendre le phénomène de couplage que de faire admettre l'absence de couplage entre les deux méthylènes (équivalents) de l'éthylène glycol.

3.3.6. Les cas réels et leurs problèmes

Après l'apprentissage sur les cas d'école, simples et bien connus, du moins pour le chercheur, viennent les cas réels. Les paramètres (largeur spectrale, gains...) ne sont pas connus à l'avance et parfois même, pour les nouveaux complexes synthétisés pendant le stage, le spectre n'a jamais été fait. Afin de jouer le jeu, ce sont les élèves eux-mêmes qui prennent leur spectre. Le chercheur doit, à partir des anomalies obtenues, orienter les stagiaires vers une solution peut-être meilleure. Enfin, il faut que les spectres des produits (II) et (IV) soient pris de façon démonstrative pour mettre en valeur quelques propriétés des composés comme le paramagnétisme de l'uranium.

3.3.7. Un spectre plus complexe

Un échantillon de ligand libre (Ph_3PO) a été préparé et un stagiaire en prend le spectre. Il s'agit d'un massif à structure

non résolue à 60 MHz. Là commencent les désillusions des lycéennes ; la technique n'est pas miraculeuse, elle a ses limites.

3.3.8. Deux nouveaux paramètres : O1 et SW

Jusque-là, les élèves n'ont utilisé que des commandes : ZE, GO, FT, EP (figure 3) ; les paramètres d'acquisition n'ont pas changé depuis le premier spectre.

Mais dès que le composé d' U^{IV} (paramagnétique) est introduit dans la sonde, l'enregistrement du spectre avec les paramètres utilisés pour les composés organiques (diamagnétiques), les effets les plus surprenants apparaissent sur l'écran. Ex. : pics fantômes, image inversée d'un pic hors de la fenêtre d'observation.

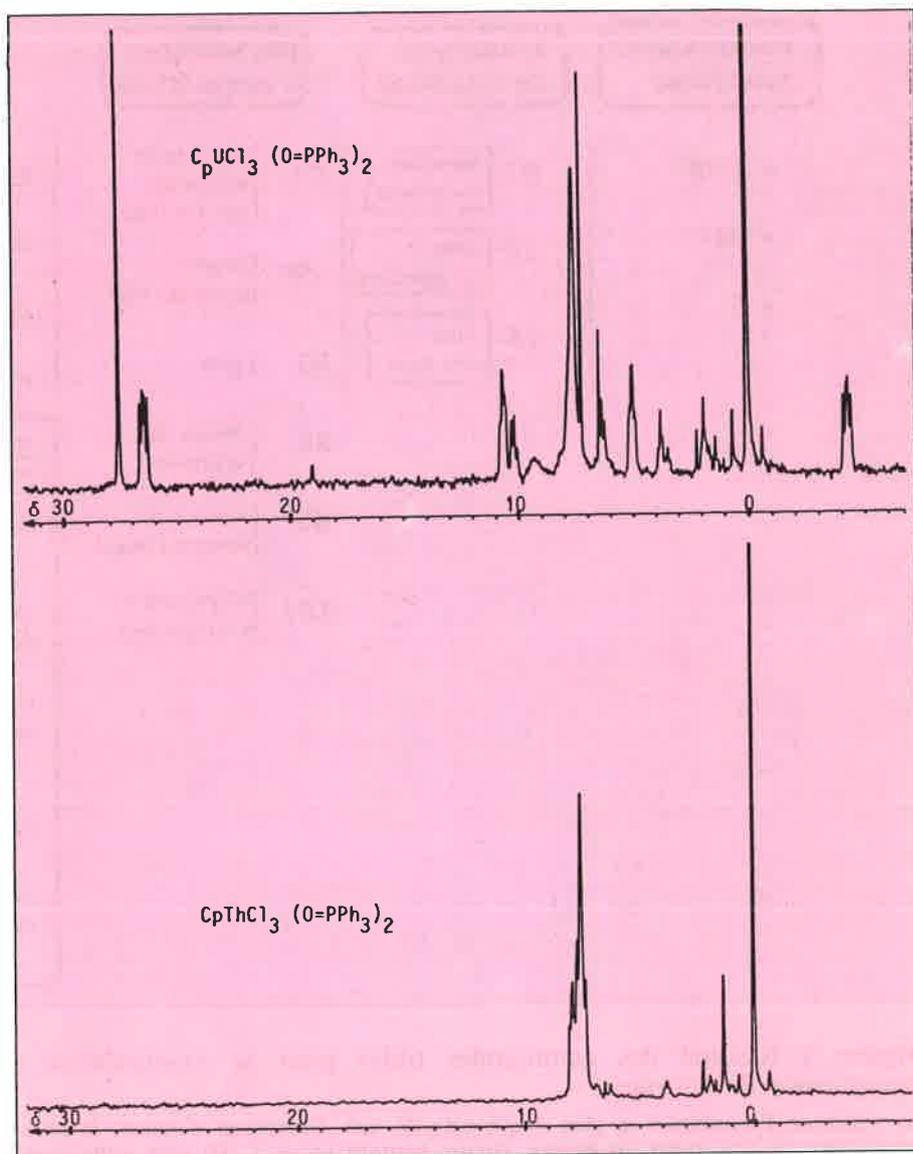
La largeur spectrale (SW) est donc introduite comme un exemple de paramètre indispensable à contrôler. De 800 Hz, SW devra être portée à 3 000, voire 5 000 Hz pour avoir tout le spectre.

Il est intéressant de voir comment les élèves s'approchent de la valeur convenable de SW. D'abord à tâtons, ils réalisent un spectre avec une largeur spectrale de 900 Hz, puis 1 000 Hz,

Spectre 3. Spectres ^1H RMN (60 MHz) des complexes $\text{CpUCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ et $\text{CpThCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$.

L'échelle est graduée en ppm à partir du TMS et comptée positivement vers les bas champs. Pour le spectre du complexe d'uranium (paramagnétique), les pics les plus facilement attribuables sont : 28,7 ppm (s) Cp, 26,5 ppm (doublet de doublet) H_{ortho} de OPPh_3 axial, cet hydrogène est couplé en J^3 avec le H_{para} et en J^3 également avec le ^{31}P (spin 1/2), - 4,3 ppm (doublet de doublet) H_{ortho} de OPPh_3 équatorial, 10,6, 10,2, 6,2, 5 ppm, les autres H. des ligands. 7,5 ppm, OPPh_3 libre, 7,3 ppm CHCl_3 , 1,7 et 3,8 ppm, reste de THF et de part et d'autre du TMS deux bandes de rotation.

Pour le spectre du complexe de thorium (diamagnétique), tous ces renseignements sont tassés entre 7 et 8 ppm. Le spectre du ligand libre n'est pas très différent de celui-là. Les deux spectres sont pris avec les mêmes paramètres d'acquisition, l'échelle est la même. Ces spectres sont ceux effectivement réalisés par les lycéens.



puis, d'un seul coup, 100 000 Hz. Le calculateur s'exécute : ce qui permet d'en déduire une valeur raisonnable de SW (4 000 Hz, dans notre cas).

Tout compte fait, la démarche est rationnelle et c'est par cette méthode d'essai-erreur qu'ils ont seuls, ou presque, réussi à enregistrer un tel spectre.

3.3.9. Analyse du travail de synthèse

Quand le spectre du complexe d' U^{IV} est enfin enregistré, le chercheur demande que le complexe de thorium (II) soit pris avec des paramètres d'acquisition identiques. Dans ce cas, le chercheur impose au stagiaire certaines conditions de travail sans justification. L'intérêt est de pouvoir, par la suite, comparer les différents spectres par simple superposition.

3.3.10. Utilisation des résultats de la RMN

La RMN a donné trois spectres (spectre 3) correspondant au travail de synthèse : le ligand seul (II) et (IV).

a) En comparant les spectres du ligand seul et du composé de thorium, on constate très peu de différences quant à l'observation des hydrogènes du ligand. Dans ce cas, c'est la conjonction des

différentes informations, lors de la synthèse, de l'IR et de la RMN qui permet de conclure à l'existence du complexe.

b) En comparant les spectres des complexes d'uranium et de thorium, la différence est frappante (spectre 3). Pour le composé paramagnétique, le spectre s'étale sur plus de 30 ppm et on distingue presque tous les couplages, alors que, pour le complexe diamagnétique, le spectre est ramassé en quelques ppm. La seule utilisation de la RMN dans le cas de l'uranium permet de conclure à la synthèse du complexe.

La complémentarité des différentes techniques physico-chimiques lors de nouvelles synthèses est particulièrement illustrée par cet exemple de choix.

4. Réflexions des élèves, des enseignants et des chercheurs

Les élèves dans le laboratoire

4.1.1. Les élèves et le matériel

Les élèves ne semblent pas étonnés par le matériel « classique » du laboratoire (verrerie plus ou moins sophistiquée, boîte à

gants...), car c'est l'image qu'ils avaient de l'antre du chercheur avec ses cornues et ses serpents... En revanche, ils ne pensaient pas trouver dans un laboratoire de chimie des appareils « de physique » tels que oscilloscope, bobine magnétique et autres constituants des appareils de spectroscopie IR, RMN,.... Les élèves font en effet une distinction entre physique et chimie d'autant plus marquée que, dans leur lycée, les deux salles de travaux pratiques sont géographiquement distinctes ; de plus, ils n'utilisent pas de technique physico-chimique pendant leurs manipulations scolaires sauf peut-être le pH-mètre.

Il est intéressant de comparer leur vision de la physique et de la chimie après le stage avec celle de leurs camarades qui n'ont pas eu la chance de pouvoir y participer. Ceux qui sont venus à Saclay, et particulièrement ceux qui sont venus en physico-chimie, voient mieux maintenant les interactions entre physique et chimie. Il n'est, en fait, pas simple de définir ces deux termes et si personne n'hésite pour qualifier de physiques ou de chimiques certains concepts ou certains problèmes, dire où est la frontière n'est certainement pas possible.

Ceux qui n'ont pas participé aux stages imaginent bien qu'il puisse y avoir quelques interactions théoriques entre ces deux matières, mais ne voient pas ce que cela peut représenter en pratique.

4.1.2. Les élèves s'interrogent sur la recherche

Parmi les questions qui sont le plus souvent posées, on trouve :

Qu'est-ce que la recherche ?
Que font exactement les chercheurs ?
Comment devient-on chercheur ?

Est-ce qu'on trouve souvent des résultats intéressants dans un laboratoire de recherche ?

A quoi sert la recherche fondamentale ?

Répondre à de telles questions n'est pas aisé et les explications diffèrent d'une personne à l'autre. Lors de discussions, pendant et après les stages, il est nettement apparu que l'image du chercheur chez le « lycéen moyen », est celle du vieil alchimiste que l'on rencontre dans les films. Cette image est d'ailleurs fort en contraste avec l'aspect spectaculaire de la recherche qui est seul connu de la plupart d'entre eux. Ils n'ont aucune idée du côté parfois routinier, des contraintes administratives, financières, des échecs... De plus, ils imaginent facilement ces vieux chercheurs isolés dans leur laboratoire respectif.

4.1.3. Un élève revient au laboratoire

Il est intéressant de comparer l'enthousiasme de tous les élèves qui ont participé à ces stages avec les réflexions de l'un d'entre eux, F., après qu'il soit revenu au laboratoire 6 ou 7 jours pendant ses vacances au mois de juillet. F. n'était plus dans les mêmes conditions : seul élève parmi les chercheurs, observant et non manipulant. Voici un résumé de ses réflexions : « Ce que vous nous avez fait vivre pendant les stages lycéens, ce n'est pas la recherche. J'ai vu, après ces quelques journées supplémentaires, que le métier de chercheur ne s'exerce pas que devant une paillasse. Une grande partie du temps est consacrée à bien d'autres activités : réunions, bibliothèque, rédaction, commandes de matériel, téléphone, recherche de la pièce qui manque pour finir un montage... L'expérience est un aspect du métier de chercheur, le seul qui nous ait été montré lors des stages lycéens.

4.2. Les professeurs

4.2.1. Participation des professeurs

Les enseignants du secondaire ont participé à ces stages à plusieurs niveaux.

« Nous avons collaboré avec les chercheurs et l'administration du Centre d'Études Nucléaires pour l'organisation générale, puis il a fallu faire un tri très douloureux parmi les élèves volontaires, enfin nous sommes venus dans quelques ateliers. Nous décrivons, ici, aussi bien le choix des stagiaires que leur comportement : ce que ces stages leur ont apporté : expression orale, vision de la science et de leurs propres connaissances scolaires à l'issue de ces stages. »

Les élèves qui ont été choisis (parmi de nombreux volontaires) ne l'ont pas été sur des critères de réussite scolaire, mais chacun pour des raisons différentes :

— L'un parce qu'il était attiré par les sciences, mais aussi parce qu'il était brouillon, et qu'il paraissait intéressant de le voir dans un milieu aussi nouveau qu'un laboratoire de recherche.

— Un autre parce qu'il envisageait d'être chercheur plus tard et souhaitait donc être confronté à des équipes de recherche.

— Un autre encore parce qu'il était particulièrement timide en classe et qu'une telle expérience pourrait être l'occasion de le révéler.

—...

Nous n'avons pas cherché à sélectionner des élèves surdoués ».

4.2.2. L'intérêt d'une telle expérience pour les professeurs

« Pour la plupart d'entre nous, le plus enthousiasmant a été de remettre les pieds dans des laboratoires de recherche, ce que nous n'avions pas fait depuis la fin de nos études et d'y pouvoir dialoguer sans réserve avec les chercheurs, ce qui est impossible lors de simples visites.

D'autre part, il a été très instructif d'observer le comportement d'élèves dans les ateliers. Par exemple, le lycéen que nous trouvions assez confus et peu sûr de lui en classe, nous a vraiment « épatés » quand, pour le tournage d'un film vidéo pendant un des stages, il a improvisé sans hésiter de très claires explications sur un sujet dont il ignorait tout quelques heures auparavant (étude de la protection contre le rayonnement en fonction de la distance, de la nature de l'écran...).

Bien sûr, il serait illusoire de croire que tous les élèves qui ont participé aux stages ont été transformés, mais il est certain qu'une telle expérience leur a apporté beaucoup, ainsi qu'à leurs professeurs. »

4.2.3. Comportement et habileté des élèves

« Pour ce qui est de leur comportement lors des expériences, nous avons pu remarquer qu'ils s'intégraient très vite à l'équipe du laboratoire et que la plupart faisaient preuve de beaucoup d'habileté lors des manipulations (il n'y a pas eu de casse à l'issue des 5 stages). Bien qu'au départ ils n'aient aucune idée des méthodes physico-chimiques d'analyse utilisées, ils en ont très vite compris l'intérêt, même s'ils n'ont pas saisi (et ils ne sont pas les seuls) ! tous les détails du fonctionnement et la théorie sous-jacente à l'appareillage. Nous avons vu de nombreux lycéens manipuler utilement les ordinateurs et les boutons de réglage de l'appareil de RMN après seulement quelques minutes d'explication, alors que la complète maîtrise de cette technique requiert des années d'expérience. Enfin, les élèves ont beaucoup apprécié la possibilité de réaliser de véritables expériences de recherche, ainsi que la confiance qui leur était faite en les laissant utiliser un matériel fragile et coûteux. »

4.3. Les chercheurs : Quel message faire passer ?

4.3.1. La théorie

La dose de théorie ou simplement d'explications est fonction de chaque cas particulier. Elle sera différente en synthèse ou en

spectroscopie, mais nous avons constaté qu'il fallait laisser les élèves en position de demandeur. Chacun d'eux adapte à sa sensibilité personnelle et à sa culture propre ses questions, ainsi nos réponses permettent d'éclaircir le point précis qui les tracasse. Mais ces explications à la carte ont un inconvénient : s'il est possible de préparer une explication claire et simple pour tous, il est bien plus difficile d'improviser une réponse à une question particulière avec un vocabulaire et des concepts qui puissent être compris par tous, première ou terminale. Souvent, la majorité du groupe ne comprend même pas la question posée par un élève.

Nous avons été surpris par la possibilité qu'ont les élèves de poser rapidement des questions fort pertinentes sur des sujets aussi nouveaux pour eux. Par exemple, en RMN, certains souhaitaient se faire expliquer comment, technologiquement, la relaxation des spins pouvait être perçue par l'appareil, ou bien qu'est-ce qui, lors de la synthèse, est à l'origine du changement de couleur du complexe.

Parfois, au contraire, il y a un blocage au niveau d'un concept apparemment simple, c'est le cas du problème posé par le solvant à évaporer. Quand, après une synthèse, un composé en solution doit être isolé, un procédé très simple est d'évaporer le solvant. Comment opérer ? Lorsque le cas est posé tel quel à un stagiaire, on obtient rarement une réponse convenable. De plus, quand le chercheur donne la solution, c'est-à-dire chauffer la solution d'une part, et la soumettre à un vide partiel d'autre part, cela n'éveille aucun souvenir. L'analyse de cette incapacité quasi-générale sur ce point particulier est intéressante. D'un point de vue théorique, c'est à la thermodynamique qu'il faut faire appel : loi de Le Châtelier, ou variation de la température d'ébullition en fonction de la pression. Ces connaissances théoriques manquent au niveau Bac. Mais, d'un point de vue pratique, c'est tous les jours que l'on assiste au phénomène d'évaporation : les manuels de géographie ne manquent pas de citer la concentration des sédiments de la Mer Morte ou la température d'ébullition de l'eau à différentes altitudes en montagne.

Ainsi, nous assistons au paradoxe suivant : il est facile pour les stagiaires d'admettre des concepts tels que la vibration des atomes en spectroscopie IR ou la substitution d'un ligand par un autre, mais il est dur de comprendre certains phénomènes tout simples (en apparence) tel que l'évaporation d'un solvant.

4.3.2. La technique

C'est sans doute la partie la plus importante du stage. La découverte de la recherche vient facilement par le canal des techniques utilisées pour la recherche. C'est lors de la manipulation des appareils, de la verrerie... que l'élève fait (ou croit faire) de la recherche. L'utilisation des techniques qu'emploie le chimiste n'est pas très compliquée. La manipulation de la rampe à gaz ou d'un appareil de spectroscopie s'apprend avec une unique démonstration et, nous l'avons constaté par hasard, est toujours présente dans leur mémoire plusieurs semaines après la fin du stage.

Si une telle expérience doit se renouveler, c'est par le canal de la technique utilisée par le chercheur que nous amènerons l'élève à aborder le stage de recherche. Les motivations réelles de la recherche sont en fait hors de portée pour nos lycéens ; en revanche, les manipulations du matériel sont tout à fait accessibles. L'apprentissage dans notre cas n'a pas été un exposé théorique suivi d'applications pratiques, mais :

- démonstration pratique par le chercheur.
- reproduction des mêmes gestes par le stagiaire.
- questions du stagiaire et discussion théorique ponctuelle avec le chercheur.
- retour à la pratique pour éprouver les nouvelles connaissances théoriques acquises.

5. Conclusion

Il est assez difficile d'évaluer ce que le stage a apporté aux élèves en général, chaque cas étant particulier.

Nous avons pu cependant faire un bilan lors de réunions-débats qui ont eu lieu quelques semaines après la fin des stages et, surtout, lors des projections du film vidéo qui a été tourné sur la participation des lycéens à ces ateliers. Lorsque nous avons passé ce film dans nos classes, les élèves ex-stagiaires ont spontanément détaillé les explications du film à leurs camarades. Nous avons été étonnés de la précision, de la clarté et de l'aisance avec laquelle ils se sont exprimés sur des sujets à la limite de leurs connaissances. Parlant de la RMN, l'un d'eux a même sorti de son sac l'enregistrement d'un spectre, puis il a expliqué ce que cela représentait avec une certaine fierté, car c'était son enregistrement.

Même si les chercheurs ont fait le maximum pour se mettre à leur portée, il semble également que les élèves ont senti l'insuffisance de leurs connaissances scientifiques. A titre d'exemple, s'ils savent qu'un courant passant dans un fil crée un champ magnétique, ils n'imaginent pas que l'obtention d'un champ homogène (en RMN) nécessite une quinzaine de bobines de réglage.

A l'occasion de ces stages, ils ont découvert que ce monde n'est pas si fermé, que les chercheurs peuvent avoir moins de trente ans, que les pannes d'appareils aussi sophistiqués soient-ils arrivent ailleurs que sur le matériel de l'Éducation Nationale. Enfin, ils ont réalisé que les échecs et mêmes les erreurs peuvent orienter les travaux sur des voies aussi inattendues qu'intéressantes et que de fastidieuses tâches concrètes répétitives sont nécessaires pour faire progresser une science abstraite en apparence. Il est remarquable de penser à tout ce que les stagiaires ont découvert à propos de la recherche, alors qu'ils sont aussi peu préparés par leurs connaissances scolaires à la compréhension des activités des différents laboratoires.

Remerciements : De nombreux chercheurs ont participé à cette expérience, dans différents laboratoires, qu'ils soient remerciés pour tous les échanges intéressants que nous avons eus. Nous sommes particulièrement endettés envers A. Dejean et A. Llor qui, à tous les stades de ce travail, nous ont apporté leur aide. Nous tenons à remercier M. Thomas, assistant du directeur du CEN-S., qui a aplani toutes les difficultés d'organisation qui pour nous, scientifiques, sont autant de montagnes infranchissables.

Matériel supplémentaire

Il est possible d'obtenir une copie du film (3) vidéo des stages lycéens en la commandant au CDDP d'Évry.

Références

- (1) Autant que nous le sachions aucune expérience de ce type n'est reportée dans la littérature.
- (2) a) R. D. Ernst, W. J. Kennely, C. S. Day, V. W. Day et T. J. Marks : *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2656-2664 ; b) K. W. Bagnall et J. Edwards : *J. Organometal. Chem.*, 1974, 80, C 14 ; c) F. Benetollo, G. Bombieri, G. de Paoli, P. Zanella et K. W. Bagnall : *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1978, 14, 359.
- (3) Titre du film : « Chercheur du futur », CDDP de l'Essonne, 110 Agora, Boite Postale 163, 91106 Évry Cedex. Tél. : 078-30-90.

Vos atouts en Jouan

Performant • Sûr • Précis
Fiable • Compétitif

Jouan : Série EG la nouvelle génération d'incubateurs à CO²

Mesure et contrôle du CO²
par détecteur.

à **INFRA-ROUGE**



Jouan : Les automates de bactériologie



- Autopréparateurs
stérilisateurs
- Distributeurs
automatiques
- Gerbeur : stockeur
- Table
réfrigérante.

Jouan : Les centrifugeurs



- Ventilés.
- Réfrigérés.
- Thermostates.
- Une gamme complète
jusqu'à 20 000 tours.
- Tous les accessoires
répondant à vos besoins.

Jouan : Les étuves et incubateurs

Toutes catégories
de 55 à 1000 litres.



ERAS création Paris

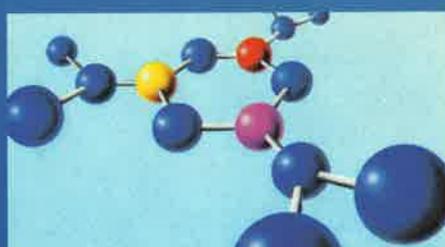
 **Jouan**

Documentation partielle ou complète
sur simple appel : 16 (40) 94.90.10

SIÈGE : C. P. 3203 - 44805 SAINT-HERBLAIN CEDEX - Tél. : (40) 94.90.10
PARIS - 60, rue de Wattignies 75012 - Tél. : (1) 342.40.50

CHIMIE EUROPÉENNE

ATOACHEM : LA NOUVELLE



ATOACHEM est la nouvelle entreprise chimique européenne.

Née, sous l'égide du Groupe Elf Aquitaine, de la fusion de trois sociétés chimiques, ATOACHEM

est une entreprise confiante en l'avenir.

Pour atteindre ses objectifs, elle concentre en un "staff compact" une somme importante de moyens et de compétences. Trois grands secteurs en bénéficient : la chimie de base, les matières plastiques et leur transformation, la chimie fine et de spécialités.

Volonté dans l'action, précision dans l'objectif, souci de la performance, ATOACHEM offre à ses clients un heureux dosage de dynamisme créatif et de réalisme commercial.

Dotée d'une force de vente expérimentée et motivée, disposant d'une gamme de produits diversifiés, ATOACHEM, dans un monde en mutation, ouvre de nouvelles perspectives à la chimie internationale.

ATOACHEM : la nouvelle voie.

VOIE



ATO
groupe elf aquitaine

ATO

La Défense 5 - Cedex 24
92091 Paris-La Défense (France)
Tél.: (1) 334.70.00 - Télex: ATO 611922 F

LABOSI essai réussi!



Une gamme de plus de 3200 produits
chimiques et réactifs
à la disposition des laboratoires
et de l'industrie



OSI division Labosi
141, rue de Javel, 75739 Paris cedex 15, France tél. (1) 554 97 31 +
Usine : 02210 Oulchy-le-Château, France

demandez le catalogue
PCL 83/84 LABOSI

Bon à retourner à OSI/division Labosi, 141, rue de Javel, 75739 Paris cedex 15
Je désire recevoir un exemplaire du catalogue Labosi PCL 83/84
bilingue français/anglais, 250 pages, 3200 produits chimiques
et réactifs.
Mr (Mme) :
Laboratoire ou service :
Etablissement :
Adresse :
Tél. :

L'actualité chimique rappelle à ses lecteurs qu'elle peut servir à des conditions très avantageuses les numéros à thèmes qu'elle a publiés au cours de ces dernières années.

Pour mémoire, il s'agit :

- Premières Journées d'étude sur les applications de la microsonde mole (*l'actualité chimique* : avril 1980).
- XIII^e Symposium de chromatographie à Cannes (*l'actualité chimique* : juin-juillet 1980).
- La chimie des plasmas (*l'actualité chimique* : décembre 1981).
- Électrosynthèse organique (*l'actualité chimique* : novembre 1983).
- 50 ans de radioactivité artificielle (*l'actualité chimique* : novembre 1984).

Prix spécial pour ces éditions, le numéro **50 F.**

Commande à adresser :

Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques
75005 PARIS

Appareils et produits

Propos recueillis à la « Pittsburg Conference » (Nouvelle-Orléans, mars 1985) : Delsi Instruments, un an après...

M. Lucien Morel, Président Directeur général de Delsi-Instruments, a reçu le délégué de notre Revue pour l'entretenir de l'évolution et des projets à moyen terme de sa société.

Rappelons que Delsi-Instruments a rassemblé, fin 1983, l'ensemble des activités des sociétés françaises Delsi, Girdel et Inter-smat, ce nouvel ensemble devenant la Division Instruments du groupe Giravions-Dorand, présidé par M. Colin; l'autre division de cette holding ayant une activité militaire (simulateurs de tir).

Les chiffres d'affaires consolidés de ces divisions sont respectivement de 103 millions pour la division Instruments et de 102 millions pour la division Simulateurs de tir.

Les activités du nouvel ensemble ainsi constitué reprennent celles de sociétés intégrées et intéressent, en particulier, les techniques suivantes :

- chromatographie en phase gazeuse,
- chromatographie de process,
- intégrateurs, calculateurs, enregistreurs,
- analyseurs de roches-mères,

Delsi-Instruments restant ainsi le 1^{er} fabricant français dans ces spécialités, le chiffre d'affaires à l'exportation avoisinant 40 %, pour un effectif de 210 personnes au niveau mondial.

Quant à la nouvelle société, Nermag, elle a conservé une autonomie juridique, son activité principale restant la spectrométrie de masse (couplage GC/MS), les produits proposés étant le haut de gamme de cette technique.

Monsieur L. Morel a été réservé en ce qui concerne les perspectives à moyen terme de sa société, mais nous a confirmé que les objectifs qu'il s'était fixés à la création de celle-ci ont été atteints en grande partie, ceci s'appuyant sur la structure initiale existant avant la création de D.-I., les filiales étrangères ayant une représentation globale pour l'ensemble de la Division Instruments de Giravions-Dorand.

Grâce à cette structure, M. Morel a pu notamment développer les services ventes et après-vente, mais également les laboratoires d'application pour la formation des utilisateurs et la maintenance des appareils figurant au catalogue de la firme.

Par technique, nous pouvons relever les nouveautés suivantes :

— en chromatographie, un nouvel appareil, le DI700, a été lancé récemment sur le marché, ce chromatographe en phase gazeuse étant le fruit d'une étroite collaboration avec des industriels, tels l'I.F.P. et Labofina;

— les intégrateurs, calculateurs, enregistreurs vont avoir, pour le traitement du

signal, un développement marqué, c'est un des points soulignés par M. Morel dans ses projets de développement;

— les spectromètres de masse, fabriqués par la société nouvelle Nermag; cette dernière ayant mis sur le marché, pour la première fois à la Pittsburg Conference, un tout nouveau modèle de haut de gamme, le MS/MS, qui complète utilement les modèles S et T conçus pour des analyses de routine, Nermag ayant, de plus, repris les activités en spectrométrie de masse de la société Kenos qui avait une synergie parfaite avec ses propres activités.

Interrogé sur les projets à court et moyen termes de sa société, M. Morel nous a précisé qu'il n'envisageait pas dans l'immédiat un développement important au niveau des effectifs du groupe, mais qu'en revanche, il tenait pour indispensable la spécialisation de ses collaborateurs, notamment dans les secteurs de recherche et de développement des techniques inscrites au catalogue, et, bien entendu, l'investissement en vue des interventions au niveau des services commerciaux et d'après-vente.

Nous pouvons retenir de cet entretien que D.I. semble avoir acquis sa vitesse de croisière, ce premier bilan positif restant à confirmer fin 1985, date à laquelle M. Morel s'est proposé de nous présenter un nouveau bilan.

G. Perreau

Nouveaux produits

— La Degussa AG de Francfort-sur-le-Main propose la zéolite Na-Y. Ce produit sert, entre autres, de matière de base pour la fabrication industrielle de catalyseurs destinés au craquage catalytique fluide (FCC) et à l'hydrocraquage (HC) dans l'industrie pétrochimique.

— Outre le silane Si 69 produit industriellement, la Degussa fabrique dans une installation pilote de nombreux composés organiques de silicium. Elle commercialise maintenant des alkylsilanes, des silanes à fonction halogène, des silanes soufrés, des silanes cationiques, des isocyanurates, des alkylsilicates et des silanes pour la synthèse

organique. Il s'agit de liquide limpide, de couleur et viscosité différentes, et qui sont solubles la plupart du temps dans des solvants organiques.

Degussa AG, postfach 11 05 33, D-6000 Frankfurt 11.

— Atochem a mis au point un auxiliaire de mise en œuvre original pour PVC, le Plastiflo. Ce produit, un copolymère styrène-acrylonitrile de haut poids moléculaire, est d'une plus grande efficacité que les auxiliaires habituels. Il apporte en particulier au PVC une grande capacité d'allongement à chaud.

Atochem, La Défense 8, Cedex 42, 92091 Paris La Défense. Tél. : (1) 762.80.80.

La série SpectrAA de Varian

La nouvelle série SpectrAA d'instruments et d'accessoires d'absorption atomique de Varian est basée sur une nouvelle



conception du système de pilotage. Les nouveaux instruments utilisent un micro-ordinateur comme seule interface, entre l'opérateur et les différentes parties du système. Cette conception de pilotage centralisé comprend un protocole d'utilisation efficace, l'opérateur se servant de logiciels d'emploi simple spécifiquement adaptés à l'absorption atomique (fill in the form).

Le modèle SpectraAA-40 est un appareil séquentiel entièrement automatique jusqu'à 12 éléments en flamme, en four et génération de vapeur.

Utilisé en flamme, le SpectraAA est très sensible et, relié à un passeur d'échantillons, il peut réaliser 300 analyses/heure. Quelques secondes suffisent pour passer de la flamme au four.

Le four graphite prépare automatiquement les solutions étalons, les ajouts dosés à partir d'une solution étalon unique, sur un nombre d'échantillons pouvant atteindre 45.

En génération de vapeur, le SpectraAA fournit des résultats, au niveau du ppm, avec une précision inférieure à 1 % pour le mercure, l'arsenic, le sélénium et les autres hydrures.

Renseignements : Varian, quartier de Courtabœuf, B.P. 12, 91941 Les Ulis Cedex. Tél. : (6) 907.78.26.

Le système HPLC - 3D de Perkin-Elmer

C'est le tout dernier élément de la gamme HPLC de Perkin-Elmer. Avec un prix d'introduction de 59 000 F, le système HPLC-3D est totalement fonctionnel en isocratique avec détection simultanée UV, conductimétrie et fluorescence. Cet ensemble est idéal pour la chromatographie ionique et une grande variété d'analyses de routine.

L'ensemble 3D comprend la détection triple fonction Tri Det, la pompe isocratique Séries 100, la vanne d'injection, une colonne type « cartouche » et un enregistreur monopluème.

Le cœur de cet ensemble 3D est un détecteur triple fonction qui permet, à l'analyste, la détection en UV, conductimétrie ou fluorescence, soit séparément, soit simultanément avec des enregistreurs ou intégrateurs additionnels.

Le détecteur UV est fixé à 254 nm, longueur d'onde idéale pour les utilisations en contrôle de routine et, en général, pour la chromatographie liquide grande vitesse. Avec les colonnes de filtration sur gel, on peut utiliser le système HPLC 3D afin d'isoler des molécules biologiques telles que ADN/ARN, les enzymes et les anticorps. On peut utiliser avec succès les colonnes de faible diamètre pour la HPLC à faible dispersion sur l'ensemble 3D.

Le détecteur Tri Det est conçu pour maintenir la bande de dispersion à un

niveau très faible sans compromettre la sensibilité ou la gamme de linéarité de chacune des fonctions de détection.

Renseignements : Perkin-Elmer, Division Instruments, 1, rue Franklin, 78390 Bois d'Arcy. Tél. : (3) 460.61.62.

La nouvelle gamme de colonnes HPLC de Du Pont

Du Pont de Nemours a mis au point une nouvelle gamme de colonnes HPLC « Zorbax » destinées aux séparations de composés biologiques et conçues pour couvrir chacune un domaine de travail spécifique. Appelée « Zorbax » Bio-Série, elle représente les premiers résultats des recherches menées par Du Pont dans les domaines de la biochimie et de la biologie. Deux colonnes Bio-Série sont actuellement disponibles : il s'agit de la colonne PEP/RP1 pour la chromatographie de phase inversée des protéines et des petits peptides, et de la colonne GF 250 pour des séparations par taille (exclusion) de peptides et de protéines. Cette dernière colonne a reçu un traitement de surface à base de zirconium, qui lui donne une stabilité aux pH élevés beaucoup plus grande que celle des colonnes classiques.

Les autres colonnes de la gamme Bio-Série, et notamment la colonne PTH pour les séparations isocratiques de PHT-acides aminés, seront bientôt commercialisées.

Renseignements : Du Pont de Nemours (France) S.A., avenue du Pacifique, BP 85, Z.A. de Courtabœuf, 91943 Les Ulis Cedex. Tél. : (6) 907.78.72.

Le Spectrace TX 4020 Tracor X-Ray

Cet appareil permet, par fluorescence X dispersive d'énergie, l'analyse automatique de un à dix échantillons. L'excitation s'effectue à partir d'un tube X faible puissance, alimenté par une haute tension de 30 ou 50 kV. L'échantillon excité émet une fluorescence captée par un détecteur silicium dopé au lithium.

Un système électronique à plusieurs microprocesseurs, deux disquettes et un grand écran de visualisation permet un dialogue rapide et clair entre l'utilisateur et l'appareil.

L'appareil est particulièrement compétitif pour l'analyse de trace avec limite de détection de l'ordre de la ppm, l'analyse des éléments majeurs avec une précision de 1 %, la mesure d'épaisseur de dépôt dans la gamme de 0,1 à 5 μm , la détection et l'analyse de tous les éléments du Na aux transuraniens. La durée moyenne des analyses est moins de 100 s.



Renseignements : Tracor France, 4, allée du Cantal, Z.I. Petite Montagne Sud, CE 1447, 91020 Evry Cedex. Tél. : (6) 079.06.66.

Station de données M 840

Cette station de données et de contrôle pour CLHP prend place dans la ligne de produits Waters. Elle permet :

- de contrôler 1 ou plusieurs systèmes CLHP composés chacun de 1 à 3 pompes, 1 injecteur automatique et 1 à 4 canaux de détection; le M 840 monitore chacun de ces éléments de stocke les méthodes chromatographiques en mémoire.

- de manipuler les données provenant des différents canaux de détection afin d'effectuer toute tâche d'intégration, de calcul et d'enregistrement.



Chaque chromatogramme est stocké sur disque dur Winchester 10 M bytes et peut être réexploité à tout moment (réintégration, comparaison à chromatogramme standard, soustraction de ligne de base, rapports d'absorption, etc.).

Renseignements : Millipore, Division Waters, 78882 Saint-Quentin-en-Yvelines Cedex. Tél. : (3) 058.98.58.

Nouveau titrateur compact Mettler DL 20

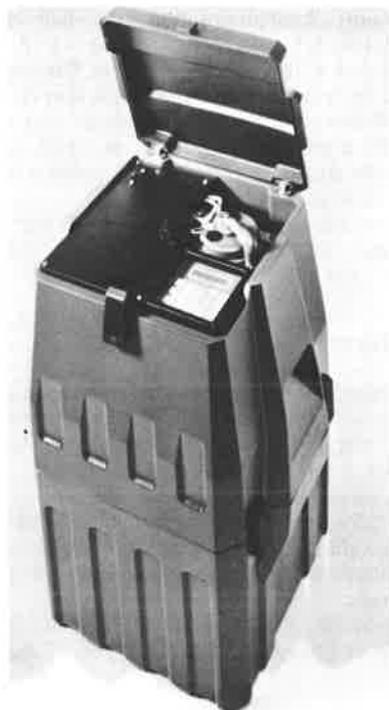
Le nouveau CompactTitrator Mettler DL20 est un titrateur uniméthode assurant



Renseignements : Industries Chimiques du Pays-Haut, site de Micheville, 54190 Villersrupt, BP 55. Tél. : (8) 289.56.07.

Appareil pour les prélèvements automatiques de liquide

Le préleveur-échantillonneur portatif PP-MOS permet tous les modes d'asservissement simples ou combinés (temps, débit, événements...).



l'exécution automatique et répétée d'une même analyse, quel que soit l'opérateur travaillant avec lui.

Le DL20 peut être configuré, entre autres, pour les méthodes de titrage suivantes : titrage à point final prédéterminé ou à point d'équivalence, valeurs T_A/T_{AC} de l'eau, valeurs TAN/TBN (indice d'acidité totale et indice de basicité totale selon DIN/ASTM) de produits pétroliers.

Il est compatible avec des balances et imprimantes Mettler, passeurs d'échantillons et divers traceurs imprimants de type courant. Ainsi équipé, il assure le calcul automatique des résultats à partir des valeurs de pesée et fournit l'édition des données. Le DL20 peut même être commandé à partir d'un micro-ordinateur, à travers une interface RS232C.

Renseignements : Sofranie, 18-20, avenue de la Pépinière, 78220 Viroflay. Tél. : (3) 024.13.14.

Appareil pour la détermination de la DCO dans les eaux usées

Cet appareil, mis au point en collaboration avec l'agence de bassin Rhin-Meuse, est particulièrement bien adapté à la détermination de la DCO, à la température régulée ($185 \pm 2^\circ\text{C}$), avec réfrigération à air.

Il peut également être utilisé pour effectuer les minéralisations azote Kjeldahl et phosphore. De dimensions réduites, compact et robuste, il ne nécessite pour sa mise en œuvre aucune installation particulière.

Suivant le modèle choisi, on peut traiter 6, 12 ou 18 échantillons simultanément.

Le principe de la détermination est basé sur l'oxydation des matières oxydables par un excès de bichromate de potassium en milieu sulfurique à l'ébullition. Le catalyseur utilisé est le sulfate d'argent (6,6 g/l d'acide sulfurique), le sulfate de mercure étant employé comme agent complexant des chlorures. Après oxydation complète, l'excès de bichromate est déterminé par titration à l'aide d'une solution titrée de sulfate de fer II et d'ammonium.

L'utilisateur dispose de 10 programmes différents qu'il définit simplement en répondant aux questions posées, en français, par le PP-MOS.

Le système d'aspiration pneumatique est assuré par une pompe vide/pression avec unité de dosage et indicateur de niveau; il est alimenté par accumulateurs rechargeables de 24 volts ou par le secteur.

Les échantillons sont recueillis dans 24 flacons de 1 litre ou dans un bidon de 25 litres.

Renseignement OSI, 141, rue de Javel, 75739 Paris Cedex 15. Tél. : (1) 554.97.31.

La cartouche filtrante Polypro de Cuno

La Division Microfiltration de AMF Cuno lance sa nouvelle cartouche Polypro sur le marché. Cette cartouche, constituée de plusieurs couches de polypropylène plissé ne relargant pas de fibres, offre une surface



de filtration importante. Des tests approfondis ont contrôlé sa performance, sa sécurité et sa compatibilité biologique. Sa constitution 100 % polypropylène lui assure une compatibilité avec un grand nombre de solvants.

La Polypro existe en cinq modèles, allant de 0,6 à 10 μm .

Renseignements : AMF Cuno Europe, 54, rue Chaptal, 92300 Levallois Perret. Tél. : (1) 758.83.98.

Data Tech, pour la mesure de l'humidité en continu des solides

Auriema-France présente deux nouveaux ensembles pour la mesure de l'humidité : Data Tech BSP 901 et Data Tech BSP 4000. Le premier peut être équipé soit d'un détecteur par absorption infrarouge, soit d'un détecteur radio-fréquence. Le second peut recevoir jusqu'à 4 signaux de mesure provenant de 4 détecteurs indifféremment associés, infrarouge ou radio-fréquence.



La centrale de commande intègre en permanence la valeur moyenne de l'humidité. L'affichage permet, outre la lecture de l'humidité, le contrôle de tous les paramètres de base ainsi que l'identification des alarmes telles que : perte du produit, seuil d'humidité mini-maxi, température. L'entrée des données peut s'opérer de 3 façons : clavier à touche sensibles, carte programme (BSP 4000 seulement) et ordinateur.

Le modèle BSP 4000 autorise non seulement l'entrée des 4 mesures d'humidité, mais dispose également de 12 canaux d'entrées 4-20 mA pour différents paramètres tels que température et densité. Sur option : une imprimante incorporée, une sortie RS232, un asservissement régulation PID, des sorties 4-20 mA et un indicateur digital pour montage à distance.

Renseignements : Auriema France, BP 131, 94122 Fontenay-sous-Bois Cedex. Tél. : (1) 876.11.03.

Nouveaux capteurs

Transamerica Instruments lance sur le marché quatre nouveaux produits :

— Le BHL-4250, nouveau capteur couches minces à compensation assistée par ordinateur et à faible prix; ses caractéristiques en stabilité à long terme et sa robustesse lui donnent de grands atouts dans les mesures de précision et le contrôle industriel.

— Le BHL-4700, capteur couches minces miniature, à haute sensibilité. Ce capteur à diaphragme en acier inoxydable est destiné au contrôle industriel à fort degré d'automatisation.

— Le BHL-4420, capteur à jauges de contrainte diffusées; ce capteur dont le diaphragme silicium est régulé en impédance possède un signal de sortie haut niveau compatible avec les systèmes modernes d'acquisition.

— Le BHL-3020, économique, à jauges de contrainte semi-conductrices collées, destiné aux environnements sévères. Sa construction en acier inoxydable monobloc fait du BHL-3020, avec sa sortie de 100 mV, un capteur destiné aux mesures industrielles.

Renseignements : 112-116, rue des Solets, Silic 138, 94523 Rungis Cedex. Tél. : (1) 687.26.38.

Dans les sociétés

Transamerica Instruments

Le Groupe Transamerica est en train de constituer un grand pôle d'instrumentation avec la détermination de devenir un leader mondial dans le domaine allant, pour le moment, des capteurs de pression aux systèmes d'acquisition, d'enregistrement et de traitement des données scientifiques et industrielles. Cette expansion, qui s'effectuera par acquisition de sociétés et croissance interne, intéressera en particulier la France où Transamerica Instruments se substitue à CEC Instrumentation, elle-même formée à partir de l'ancienne division instrumentation de Bell and Howell.

Installée à Rungis, près de Paris, Transamerica Instruments verra, en effet, son chiffre d'affaires passer de 20 millions de francs en 1984 à près de 30 millions en 1985, pour bondir ensuite à plus de 100 millions dans les cinq ans qui viennent.

(Transamerica Instruments, 112, rue des Solets, Silic 138, 94523 Rungis Cedex. Tél. : (1) 687.26.38).

Ultrakust

Ultrakust, spécialisée dans les équipements sophistiqués de mesures et enregistrements de températures et d'hygrométries, vient d'ouvrir une succursale en France. Elle commercialise les appareils de mesure de températures Thermophil, d'hygrométrie Hygrophil, les indicateurs régulateurs Contrust et les appareils spéciaux Ultramerics.

(Ultrakust, 246, rue des Voies du Bois, 92700 Colombes. Tél. : (1) 780.72.00).

Jules Richard Instruments

La société Jules Richard Instruments, filiale du Groupe Bourdon, a repris en location-gérance l'activité mesure et enregistrement

des grandeurs physiques de l'environnement des Établissements Jules Richard.

Par son appartenance à Bourdon, un des premiers groupes européens de la Mesure (notamment, avec ses filiales françaises Margerie et JPB), la société va disposer de moyens importants pour développer et améliorer sa gamme de produits.

(Jules Richard Instruments, 116-120, quai de Bezons, 95100 Argenteuil).

Pompes Verder

Depuis le 1^{er} janvier 1985, la société Pompes Verder assure la distribution des matériels Retsch en France. Installée à La Celle Saint-Cloud, depuis 1983, la société a déménagé à Eragny.

(Parc des Bellevues, zone PMI, rue du Pinson, BP 40, 95611 Cergy Pontoise Cedex. Tél. : (3) 464.31.11).

Stages, séminaires

— Perkin-Elmer a inauguré un nouveau cours spécialement orienté vers l'application informatique à la spectroscopie. Il sera reconduit au cours du 2^e semestre 1985. (Perkin-Elmer, Division Instruments, 1, rue Franklin, BP 67, 78390 Bois-d'Arcy. Tél. : (3) 460.61.62).

— Mecilec organise les stages suivants :
. Analyse et programmation Grafacet (pour ingénieurs et techniciens chargés d'un projet d'automatisation) : 20-24 mai 1985, 23-27 septembre 1985, 16-20 décembre 1985.

. Pression, débits, niveaux et comptage de gaz (pour techniciens, responsables maîtrises de l'énergie) : 1-5 juillet 1985, 14-18 octobre 1985.

(Mecilec, avenue J. Bonnefont, 36100 Issoudun. Tél. : (54) 21.40.74).

Note importante

Nous avons le plaisir d'informer nos abonnés qu'après accord avec la librairie **Technisciences**, qui réalise cette rubrique, ils bénéficieront de conditions particulières pour leurs achats. N'omettez donc pas de mentionner votre qualité d'abonné.

Technisciences, 103, rue Lafayette, 75010 Paris. Tél.: (1) 285.50.44. Pour le Benelux, s'adresser à S.T.B.C., 12, rue de Neufchâtel, 1060 Bruxelles, Belgique. Tél.: (02) 537.94.74 et 93.90.

Perry's Chemical Engineers Handbook 6^e édition

Voici la nouvelle édition d'un ouvrage général destiné aux ingénieurs chimistes et qui a été considérablement révisé et réactualisé pour inclure les nombreux développements depuis la parution de la précédente édition, il y a plus de dix ans. Le manuel conserve le large éventail des sujets traités: tous les thèmes classiques du génie chimique; il s'y ajoute le traitement des déchets et le génie biochimique. Il apporte une information actuelle sur les principes, la conception et l'équipement, ainsi que des données essentielles pour effectuer les calculs et résoudre les problèmes de conception.

Audience: ingénieurs chimistes industriels; ingénieurs mécaniciens responsables de la conduite de procédés et de l'équipement.

1984, 2 240 p.

Compendium of Organic Synthetic Methods

Volume 5

par L. G. Wade

Ce livre présente les nouvelles méthodes synthétiques de préparation de composés

monofonctionnels pour 1980, 1981 et 1982. Comme dans les autres volumes, les sections donnent la plupart des interconversions possibles entre les principaux groupes fonctionnels. De plus, ce volume contient des exemples de nouvelles méthodes de préparation de composés difonctionnels comportant deux des principaux groupes fonctionnels.

Lecteurs: chimistes en recherche et en production; étudiants.

1984, 560 p.

Azides and Nitrenes Reactivity and Utility

par E. F. V. Scriven

La chimie des azotures et des nitrènes remonte au siècle dernier. On a cependant assisté à une résurgence d'intérêt dans ce domaine pendant les années soixante, témoin deux ouvrages publiés il y a un peu plus de dix ans, l'un sur les nitrènes et l'autre sur les azotures. De nombreux travaux, alors à l'état de projets, ont été effectivement réalisés et sont décrits dans ce nouveau livre. Les cinq premiers chapitres sont divisés en fonction de la nature du groupe portant l'azoture, car ce groupe a une grande influence sur la réactivité de l'azoture ou du nitrène. Une telle division conduit à une fragmentation de certains thèmes: réactions d'addition du groupe azoture par exemple. La décision de classer certaines réactions catalysées par les acides, soit dans les chapitres 1 à 5, soit dans le chapitre 6 (ions nitrénium), est subjective et seuls de futurs travaux permettront de résoudre cette question. On trouvera certains recouvrements entre les chapitres 1 à 5 et les chapitres 6 à 10; on espère que cela permettra de présenter des aspects complémentaires d'un même thème.

Audience: chimistes, physiciens et biologistes.

1984, 552 p.

Official Methods of Analysis 14th edition

« Official Methods of Analysis » est la principale publication de l'Association of

Official Analytical Chemists (AOAC). Cet ouvrage, de plus de 1 000 pages, contient plus de 1 700 méthodes dont la fiabilité et la reproductibilité ont été testées par des études en collaboration dans divers laboratoires. Cette quatorzième édition a été réactualisée pour accroître la clarté et la facilité d'emploi. En plus de 165 nouvelles méthodes, elle présente les caractéristiques suivantes: pour chaque nouvelle méthode, on donne les déviations standards à l'intérieur d'un laboratoire et entre laboratoires; les références sont faciles à localiser; on indique les noms chimiques et courants des médicaments et des pesticides, ainsi que les Registry Numbers des Chemical Abstracts quand c'est possible; il y a des titres plus explicatifs, un index largement augmenté; enfin, on trouve la

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1^{re} édition internationale en anglais)

La 1^{re} édition de l'Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie remonte à 1914. Depuis, quatre éditions de cette encyclopédie allemande de la chimie industrielle ont été publiées: 1914-1922 (12 volumes), 1928-1932 (11 volumes), 1951-1970 (21 volumes) et 1972-1984 (25 volumes). La 5^e édition est entièrement en anglais. Elle comporte 36 volumes en deux séries. La série A (le 1^{er} volume vient de sortir) regroupe des articles sur les produits chimiques industriels, les groupes de produits et les procédés de production. La série B couvre des sujets généraux tels que les bases du génie chimique, les méthodes analytiques, la protection de l'environnement, la sécurité dans les usines (la publication de la série B commencera lors de la sortie du 8^e ou 9^e volume de la série A).

VCH Verlagsgesellschaft, P.O. Box 1260/1280, D-6940 Weinheim, RFA.

Annuaire de la FIC

L'édition 1985 de l'annuaire de la Fédération des Industries Chimiques de Belgique vient de sortir de presse. Il se présente comme un outil de travail indispensable au personnel de direction, de laboratoire, des services d'achats et de ventes de toutes les industries chimiques et parachimiques. Plus généralement, il constitue une documentation précieuse pour tous ceux qui s'intéressent à ce secteur.

Il contient notamment :

- les renseignements utiles sur la Fédération elle-même et ses activités ;
- un répertoire alphabétique des affiliés, assorti des indications commerciales les concernant ;
- une liste alphabétique, en français, néerlandais, anglais et allemand, de quelque 3 000 produits vendus par la chimie belge, avec indication de leurs fournisseurs ;
- une table détaillée des annonceurs.

Fédération des Industries Chimiques de Belgique, 49, square Marie-Louise, 1040 Bruxelles (prix : 1 500 FB, taxes et port compris).

Organotin Compounds in Modern Technology

C. J. Evans et S. Karpel
Elsevier, Amsterdam

En quelques décennies, les composés organoétains sont passés du rang de curiosité de laboratoire à la fabrication industrielle à grande échelle. La première utilisation, encore la plus importante en volume, a été leur emploi comme stabilisant pour le PVC. Les propriétés biocides de certains composés ont conduit, par la suite, à d'autres applications telles que la conservation des bois, la protection des récoltes et les revêtements antifouling.

Les organoétains sont également utilisés comme catalyseurs (des polyuréthanes, silicones, esters), comme pesticides, ou comme additifs pour les traitements hydrofuges ou antifeu des textiles.

De nombreuses études sur les organoétains ont été réalisées mais sont dispersées dans la littérature spécialisée (en chimie, technologie médicale, agriculture et environnement). Après avoir donné un aperçu historique et signalé les méthodes de fabrication, cet ouvrage rassemble ce qu'il faut savoir sur les applications industrielles et les références nécessaires pour une étude plus approfondies.

première méthode officielle AOAC en toxicologie analytique vétérinaire.

1984, 1 100 p.

Emulsions and Emulsion Technology

Part III: Surfactant Science Series, volume 6

par K. J. Lissant

Ce livre est un ouvrage de base, apportant une introduction indispensable aux diverses applications de la technologie des émulsions. Il montre la mise en pratique de la théorie mathématique des émulsions et donne de nombreuses informations pratiques sur ces applications.

Domaines concernés : chimie des surfaces et des colloïdes ; rhéologie ; physique ; biochimie ; science des fibres ; industries du pétrole, textiles ; agro-alimentaires ; pharmaceutiques ; du papier et de l'imprimerie ; cosmétiques.

1984, 272 p.

Computers in Flavor and Fragrance Research

ACS Symposium Series, n° 261

par C. B. Warren et J. P. Walradt

Dans les cinq dernières années, le développement sans précédent de micro-ordinateurs puissants et bon marché a considérablement accru la productivité du scientifique en le déchargeant du poids du traitement de l'information et de l'analyse. Les articles de ce volume passent en revue les techniques les plus récentes depuis la robotique de laboratoire jusqu'à la conception de molécules par ordinateur ; ils sont présentés par des chercheurs utilisant l'informatique dans leur travail. Les applications spécifiques à la chimie des saveurs et des arômes ne devraient pas dissuader les chimistes d'autres disciplines d'utiliser ce livre, car il couvre un large domaine et son but est d'aider tous les chercheurs dont le travail est de développer de nouvelles molécules ou de nouveaux produits.

1984, 164 p.

Computer Systems for Occupational Safety and Health Management

(Occupational Safety and Health Series, volume 10)

par C. W. Ross

Cet ouvrage, qui démontre les avantages de l'informatisation des systèmes de sécurité, fournit des méthodes pour la mise au point d'un système, la réduction des temps

Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry

S. Kotryly et L. Šucha
Ellis Horwood, Chichester, 1985

Cet ouvrage présente une structure inhabituelle. En effet, une très importante partie du volume est la reproduction de tables de constantes sélectionnées (pK acide-base, constantes de formation de complexes, potentiels d'oxydo-réduction). Il est inutile de souligner l'intérêt de telles tables. Moins encombrantes que des tables complètes, elles répondent cependant à la majorité des besoins du chimiste.

Ce n'est néanmoins pas là que se trouve l'intérêt majeur de l'ouvrage. En effet, celui-ci comporte aussi un nombre relativement réduit de pages rappelant la définition des constantes, l'effet de la température sur celles-ci et analysant l'influence des coefficients d'activité. Ce dernier chapitre est particulièrement remarquable. En effet, au lieu de se limiter à un bref exposé de la loi de Debye et Hückel, les auteurs développent les diverses formules de correction qui en ont été dérivées. Ils examinent aussi la façon dont on peut valablement les appliquer. En particulier, ils indiquent l'influence que peuvent avoir différents ions sur les coefficients d'activité. Un tel arsenal peut conduire à la possibilité d'utiliser pratiquement et correctement les activités au cours d'un travail de laboratoire.

On trouvera ensuite un bon exposé sur les constantes conditionnelles et les manières de les prévoir (à l'aide des coefficients de Ringbom). Enfin, à titre d'exemples, des problèmes complexes sont traités en détail.

1985, 414 p., fig et tabl.

J. Desbarres.

de conception et pour éviter les pièges ; il analyse les données et indique les techniques d'évaluation, facilitant ainsi une recherche plus rapide et plus précise sur les accidents et les risques potentiels ; il décrit cinq systèmes de sécurité qu'on peut modifier en fonction de ses propres besoins et propose des possibilités d'expansion pour des applications futures.

Domaines concernés : responsables de la sécurité dans l'industrie ; ingénieurs de sécurité ; hygiénistes industriels ; médecins du travail ; compagnies d'assurance ; étudiants.

1984, 424 p.

Organic coatings
Science and Technology, volume 7

par G. D. Parfitt et A. V. Patsis

Le volume 7 de cette série reprend les travaux présentés à la neuvième Conférence internationale sur les revêtements organiques qui s'est tenue à Athènes, en Grèce. Intégrant principes scientifiques et technologie, il couvre la fabrication, l'application et les propriétés des revêtements organiques.

Domaines concernés : chimie organique et chimie physique, des polymères, des surfaces et des colloïdes ; rhéologie ; génie chimique.

1984, 432 p.

HPLC in Nucleic Acid Research
Methods and Applications
Chromatographic Science Series, volume 28
par P. R. Brown

Que vous soyez débutants ou déjà expérimentés en chromatographie, que votre spécialité soit la synthèse de gènes ou la détermination d'activités enzymatiques, ce livre vous apporte des références actuelles sur les techniques les plus récentes et les résume par catégorie de composés dans des tableaux d'accès facile ; il présente la théorie nécessaire à la compréhension des procédés de séparation par HPLC et met l'accent sur les techniques en cours de développement et les tendances futures.

Domaines concernés : chimie analytique ; biologie moléculaire et cellulaire ; pharmacologie ; microbiologie ; immunologie ; chimie clinique ; zoologie ; botanique ; sciences de l'alimentation et de l'environnement.

1984, 424 p.

Dairy Chemistry and Physics

par R. Jenness et P. Walstra

Il s'agit d'un traité complet, rédigé par deux auteurs faisant autorité à l'échelon international, qui décrit la composition

chimique et les propriétés du lait, ainsi que ses structures physiques. Il s'attache à la biosynthèse, à la sécrétion du lait, aux composants du lait : glucides, sels, lipides, graisses et protéines, et aux mé-

thodes de dosage de ces composants. Il contient de nombreux tableaux et diagrammes.

1984, 500 p.

Histoire de la Chimie

par B. Wojtkowiak, préface de J. Dhombres
Petite Collection d'Histoire des Sciences
Techniques et Documentation Lavoisier

« L'histoire de la chimie, de l'antiquité à 1950 », de Bruno Wojtkowiak a été écrit, nous en avertit l'auteur, « pour les étudiants de premier cycle universitaire, désireux de mieux comprendre l'évolution d'une discipline qui leur est enseignée, et qu'à leur tour, peut-être, ils enseigneront ». En fait, ce petit livre, qui se situe entre l'enseignement et la vulgarisation, peut prétendre à un public plus large que celui qu'il désigne en priorité.

A mi-chemin entre les abrégés (le Cueilleron des « Que sais-je ? », par exemple) qui ne fournissent que des points de repère et les classiques souvent vieillissés (Delacour, Ladenburg, Walden, pour ne parler que des ouvrages accessibles en français), il traduit, me semble-t-il, un point de vue original.

Est-ce dû au fait que, rompant avec une tradition qui date d'un siècle, cette histoire n'est pas vue par un chimiste organicien ? Écrite par un physico-chimiste enseignant-chercheur à l'Université de Nantes, son contenu ne ressemble pas toujours à celui des ouvrages que je consulte habituellement : elle m'a fait parfois connaître des noms et des travaux dont, à ma honte, je n'avais jamais entendu parler.

Le livre n'est pas à l'abri de quelques critiques. Il comporte de nombreuses fautes, plus ou moins vénielles (de frappe et autres) : Auguste de Laurent (1807-1853), Gandin pour Gaudin, Dogmak (?) et Fox présentés comme inventeurs du « Rimifon », Miller (du DDT) pour Müller, Th. Svedberg au lieu de The, etc.

Il manifeste parfois pour tel ou tel des marques d'intérêt qui relèvent, à mon goût, de l'arbitraire ou du conformisme (panégyrique de M. Berthelot, résurrection inattendue de A. Cornillot dans la genèse de la mésomérie, etc.).

Mais sans doute s'agit-il là de points de détails qui n'irriteront que les « spécialistes ». Moins pointilleux ou moins « orientés », les étudiants curieux et le public cultivé salueront ce travail de bonne volonté dont la parution répond certainement à un manque. Même si le vide culturel que traduit le peu d'intérêt pour l'histoire des sciences n'est pas toujours clairement ressenti.

La « Petite Collection d'Histoire des Sciences » dont ce livre fait partie marque-t-elle le commencement d'un renouveau ?

L'Histoire de la Chimie ouvre hardiment la série : est-ce une raison d'espérer que la chimie et les chimistes finiront peut-être par être mieux compris, sinon mieux aimés ?

Jean Jacques

Il devient absolument nécessaire que vous rédigiez vos manuscrits en respectant la symbolique et la terminologie édictées par l'IUPAC (publiées dans le « Manuel des symboles et de terminologie des grandeurs et des unités physico-chimiques »).

Manifestations à venir

Séminaires de chimie organique de l'Institut de Chimie de Strasbourg

Les réunions ont lieu à 10 heures 30, dans le Petit Amphithéâtre, 1, rue Blaise Pascal, 67084 Strasbourg.

● **Vendredi 3 mai 1985**, Dr. J. P. Husson (ICSN-CNRS, Gif-sur-Yvette):

Nouvelles stratégies pour la synthèse totale d'alcaloïdes.

● **Vendredi 10 mai 1985**, Dr. Cl. Jeanmart (Conférencier Rhône-Poulenc, Conseiller scientifique Rhône-Poulenc Recherches, Courbevoie):

Une nouvelle famille de psychotropes: les cyclopyrrolones.

● **Vendredi 24 mai 1985**, Dr. B. Maigret (UA 499, Institut Le Bel, Strasbourg):

Apport de la modélisation moléculaire à la conception d'opiacées peptidiques.

● **Vendredi 31 mai 1985**, Dr M. Abdallah (LA 31, Institut Le Bel, Strasbourg):

Sidérophores bactériens.

● **Vendredi 7 juin 1985**, Prof. R. Schwyzer (ETH, Zurich):

Membrane catalysis of neuropeptide-receptor interactions?

● **Vendredi 14 juin 1985**, Dr. G. Moinet, Anphar-Rolland, Chilly-Mazarin):

Les leucotriènes: pourquoi et comment les inhiber.

● **Vendredi 21 juin 1985**, Prof. J. Normant, Université P. et M. Curie, Paris):

Synthèse de dérivés fonctionnels en position allylique par carbocupration d'alcyne.

● **Vendredi 28 juin 1985**, Prof. G. Ourisson (Centre de Neurochimie, Strasbourg):

Ce que vous devez savoir et qu'on n'a jamais osé vous dire sur les terpènes.

Séminaires de chimie organique de l'Université P. et M. Curie

Les conférences ont lieu, à 11 heures, salle 434, 8, rue Cuvier (4^e étage), Paris 5^e.

● **Lundi 6 mai 1985**, C. Asselineau (Biochimie et génétique cellulaire, Toulouse):

L'analyse chimique dans la recherche d'une bactérie cultivable apparentée au bacille de la lèpre, parasite obligatoire.

● **Lundi 13 mai 1985**, T. Cohen (Pittsburgh University, USA):

Novel synthetic methodology involving the production of carbanions and cyclopropanes by thiophenoxyde expulsion.

● **Mardi 14 mai 1985**, H. Yamamoto (Université de Nagoya, Japon):

Asymmetric syntheses using main group metalorganics.

● **Lundi 20 mai 1985**, S. Masamune (MIT, Cambridge, USA):

Recent advances in stereoselective synthesis.

● **Lundi 3 juin 1985**, N. Spassky (Université P. et M. Curie, Paris):

Polymérisations énantioasymétriques et énantio-gènes d'hétérocycles oxygénés et soufrés.

● **Lundi 10 juin 1985**, A. Gaudemer (Université Paris XI, Orsay):

Synthèses de molécules susceptibles d'être utilisées en photothérapie du cancer.

Conférences aux laboratoires de Vitry-Thiais

Elles auront lieu dans l'auditorium du Groupe, à 10 h 30.

● **Lundi 6 mai 1985**, Mlle F. Paquet (Orléans):

Une nouvelle approche d'oligosaccharides contenant de l'acide N-acétyl nuraminique ou du K.D.O.

● **Lundi 13 mai 1985**, M. Hisachi Yamamoto (Université Nagoya, Japon): titre non parvenu.

● **Lundi 20 mai 1985**, Professeur Reisse (Université de Bruxelles):

La matière organique dans l'univers.

Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les réunions ont lieu dans la salle P1 (premier étage) du Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, Paris 5^e, à 17 heures.

● **Mardi 17 mai 1985**: Professeur Th. Cohen (Université de Pittsburgh, USA): titre non parvenu.

● **Mardi 14 mai 1985**: Professeur S. Masamune (MIT Cambridge, USA): titre non parvenu.

● **Mardi 21 mai 1985**: Dr. H. Rudler (Université P. et M. Curie, Paris VI):

Interaction des complexes carbéniques du tungstène avec les alcyne: nouvelles réactions d'insertion-cyclopropanation.

Conférences de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles

● **Mardi 7 mai 1985**, à 11 heures, M. le Professeur S. Masamune (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA): titre non parvenu.

● **Lundi 13 mai 1985**, à 11 heures, M. le Professeur Richie Eisenberg, (University of Rochester, Rochester, N.Y., USA):

Arene C-H Functionalization.

● **Mardi 21 mai 1985**, à 11 heures, M. le Professeur Theodore Cohen (University of Pittsburgh, Penn., USA): titre non parvenu.

● **Mardi 18 juin 1985**, à 11 heures, M. le Professeur Peter, Vollhardt (University of California, Berkeley, Ca., USA): titre non parvenu.

● **Lundi 24 juin 1985**, à 11 heures, M. le Professeur Glen A. Russel (Iowa State University, Ames, Iowa, USA):

Free Radical Chain Reaction of Alkylmercurials.

Colloque international de la corrosion organisé par le CEOCOR

Il se tiendra du 8 au 10 mai 1985, à Luxembourg.

Renseignements: Commission Luxembourgeoise de la Corrosion, Laboratoire des Ponts et Chaussées, 5-13, rue Albert 1^{er}, L-1117 Luxembourg.

Rencontre annuelle de la Société Française des Thermiciens

Le Congrès annuel de la Société Française des Thermiciens a, en 1985, pour son 25^e anniversaire, comme objectif de mettre en évidence l'importance de la thermique pour le progrès technologique dans tous les secteurs industriels, en soulignant les sauts technologiques réalisés grâce à la thermique et les progrès potentiels liés aux efforts de recherche supplémentaires.

Placé sous le haut patronage et avec la présence effective de M. Hubert Curien, Ministre de la Recherche et de la technologie, ce Congrès se tiendra à Sophia Antipolis, les **jeudi 9 et vendredi 10 mai 1985** ; il est organisé avec le concours de l'AFME, d'Armines, de la société Bertin et de l'Université de Nice et avec l'appui de l'Institut Français de l'Énergie.

Les orientations dégagées pourront concourir à l'orientation des axes de la recherche thermique en France et de ceux de l'enseignement. C'est l'ambition de la SFT. Il est donc important que tous ceux, tant de l'industrie que de la recherche, qui se sentent concernés par le progrès de la thermique puissent faire part de leurs expériences récentes.

Dix secteurs industriels ont été retenus : matériaux, transport et moteurs, sidérurgie, espace, produits fibreux, génie chimique, électrotechnique-électronique, industrie agro-alimentaire, habitat, nucléaire.

Renseignements : AFME-Colloque SFT, route des Lucioles, 06565 Valbonne, Sophia Antipolis, Tél. : (93) 74.79.79.

Conférences sur les synthèses sélectives par organométalliques polaires

Le Laboratoire de chimie organique des Facultés universitaires Notre-Dame de la Paix (Bruxelles) organise, dans le cadre des cours de 3^e cycle, une série de conférences, le **20 mai 1985**, ayant pour titre : Synthèses sélectives moyennant des organométalliques polaires, qui sera présentée par le Professeur M. Schlosser (Université de Lausanne, Suisse).

Renseignements : Professeur A. Krief, Faculté Notre-Dame de la Paix, 61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur.

Congrès pollutions transfrontières de l'IIGGE

Sur le thème : les pollutions transfrontières : leurs conséquences sur l'environnement, recherche d'une politique internationale, et sous le patronage de la CEE et du Ministère de l'Environnement français, l'Institut International de Gestion et de Génie de l'Environnement organise, du **21 au 24 mai 1985**, à Aix-les-Bains, son premier Congrès international (bilingue : anglais et français) :

Quatre thèmes ont été retenus : le transfert transfrontière des déchets industriels, la pollution atmosphérique transfrontière-les pluies acides, le milieu marin, les eaux continentales. Parallèlement au Congrès est prévue une exposition scientifique.

Renseignements et inscriptions : Secrétariat de l'IIGGE, Villa Russie, 2, bd de la Roche

du Roi, 73100 Aix-les-Bains. Tél. : (79) 88.20.00.

Journées d'électrochimie

Les « Journées d'électrochimie », congrès qui regroupe tous les deux ans les spécialistes francophones en électrochimie, universitaires, chercheurs et industriels, auront lieu cette année en Italie, à Florence du **28 au 31 mai 1985**.

La langue officielle est le français ; toutefois, quelques communications et conférences seront présentées en anglais.

Pour tout renseignement : M. le Professeur Guidelli, Secrétariat « Journées d'électrochimie 1985 », Dipartimento di Chimica, Laboratorio di Elettrochimica, Via G. Capponi 9, 50121 Firenze, Italie.

Réunion du Groupe Français des Pesticides

La réunion du Groupe Français des Pesticides se tiendra à l'Institut National

Agronomique Paris-Grignon, Centre de Grignon, les **29 et 30 mai 1985**.

La première journée sera consacrée à l'action des pesticides, et la deuxième journée à la chimie des pesticides, pesticides-sol, pesticides-plantes, pesticides-animaux, pesticides-hommes.

Pour tout renseignement : Mme E. Lefèbvre ou Mme Simon, Station de sciences du sol, Route de Saint-Cyr, 78000 Versailles.

Modélisation en fermentation

Ce Colloque aura lieu le **lundi 3 juin 1985**, toute la journée, au Parc des Expositions, Porte de Versailles à Paris. Il est organisé par l'association Innobio.

Pour tout renseignement, s'adresser à Mme Rolland, 38, allée des Pins, 78480 Verneuil-sur-Seine. Tél. : (3) 965.63.09.

IDT 85 : Congrès national sur l'information

IDT 85, 6^e Congrès national sur l'information, la documentation et le transfert

CACEMI

Conservatoire National des Arts et Métiers

Le Centre d'Actualisation des Connaissances et de l'Étude des Matériaux Industriels du Conservatoire National des Arts et Métiers (CACEMI) organise, à Paris, du **20 au 24 mai 1985**, un stage consacré aux Méthodes physiques d'analyse locale et de caractérisation physico-chimique des surfaces. Ce stage est destiné à des ingénieurs ou techniciens supérieurs expérimentés, ayant à mettre en œuvre des techniques locales d'analyse ou désirant s'informer sur les possibilités des différentes techniques.

Le programme comprend :

- le rappel des lois physiques de base,
- le principe et la mise en œuvre des différentes techniques (spectrométrie Auger et ESCA, microscopie électronique à balayage, micro-analyse X, micro-analyse ionique, réactions nucléaires, décharge lumineuse),
- l'interprétation des examens et la comparaison entre les différentes techniques étudiées,
- les possibilités d'application et des démonstrations d'appareils (Auger, ESCA, MEB).

Les conférences et démonstrations sont assurées par :

- Mme Aubin, Centre des Matériaux, École des Mines, Evry.
- M. Berneron, IRSID, Saint-Germain-en-Laye.
- M. Blaise, Professeur, Université Paris Sud, Orsay.
- Mme Ceretti, CEMPM, École des mines, Valbonne.
- M. Delarue, Commissariat à l'Énergie atomique, Fontenay-aux-Roses.
- M. Paqueton, CNAM, Paris.
- M. Pouchou, ONERA, Chatillon-sous-Bagneux.
- M. Tousset, Professeur, Institut de Physique Nucléaire, Lyon.

Pour tout renseignement, s'adresser à : CNAM - CACEMI, 2, rue Conté, 75003 Paris. Tél. : (1) 272.24.14, poste 449.

Le nombre de places étant limité, il est recommandé de s'inscrire le plus tôt possible.

Frais d'inscription :

Enseignement : 3 544 F, déjeuners : 352 F, total : 3 896 F.

des connaissances, organisé conjointement par l'ADBS et l'ANRT, se déroulera du **12 au 14 juin 1985**, au Palais des Congrès de Versailles.

Le thème général du congrès sera : la société de l'information. Seront traités en séance les sujets suivants : problèmes linguistiques, systèmes experts : nature et réalisations, information et régions, documentation et micro-informatique, les agents du transfert, la veille technologique, édition électronique, pays en voie de développement.

La revue de produits qui se tiendra en parallèle sera structurée comme suit : la télématique au service de l'information scientifique et technique, les logiciels d'assistance, la gestion des bibliothèques, les banques de données, formation, assistance, conseil.

Une exposition, de plus de 80 stands, regroupant les principaux acteurs du transfert des connaissances, en particulier les producteurs de banque de données, les serveurs, les responsables de réseaux, les fabricants de logiciels ou de matériels sera ouverte pendant toute la durée du congrès. Prix d'inscription au congrès : 900 F pour les membres ADBS/ANRT et 1 200 F pour les non-membres.

Pour tous renseignements : Secrétariat du Congrès IDT 85, c/o ANRT, 101, av. Raymond-Poincaré, 75116 Paris. Tél. : (1) 501.72.27.

Recyclage du caoutchouc et des matières plastiques

L'Agence Nationale pour la Récupération et l'Élimination des Déchets organise, les **18-21 juin 1985**, à Angers, des journées techniques sur le recyclage du caoutchouc et des matières plastiques.

Les 18 et 19 juin sur le marché de la poudrette de caoutchouc et ses diverses utilisations (techniques routière, sols sportifs, isolation), ainsi que sur diverses valorisations de pneumatiques (rechapage, drainage, récifs artificiels...). Les problèmes de collecte et de régénération seront également traités.

Les 20 et 21 juin sur la récupération, le négoce et la régénération des matières plastiques. Les problèmes de collecte, de tri, de débouchés seront abordés à travers, notamment, la présentation des divers cas français ou étrangers.

Renseignements : ANRED, Service Information, 2, square La Fayette, B.P. 406, 49004 Angers Cedex. Tél. : (41) 87.29.24.

5^e Conférence internationale Spectroscopie des espèces isolées en matrice

La 5^e Conférence aura lieu, à Fontevraud, du **8 au 12 juillet 1985**. Le congrès est

patronné par le CNRS et les sociétés françaises de chimie et de physique. Les domaines suivants seront abordés :

- atomes métalliques et agrégats,
- ions moléculaires, radicaux, molécules haute température,
- intermédiaires réactionnels, photochimie, photoisomérisations,
- étude statique et dynamique du réseau matriciel. Processus de relaxation,
- molécules d'intérêt astrophysique et atmosphérique.

Renseignements : Dr. L. Abouaf-Marguin, Laboratoire de photophysique moléculaire, Université Paris-Sud, 91405 Orsay.

103^e Congrès de l'AFAS

Le 103^e Congrès de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences (AFAS) aura lieu, du **20 au 29 septembre 1985**, à Nice-Sophia-Antipolis, sur le thème : Tendances actuelles des sciences et techniques. La première journée se déroulera à Sophia-Antipolis, les trois journées suivantes à l'Acropolis, au Palais des congrès de Nice.

Renseignements : AFAS, Secrétariat, laboratoire de physiopathologie respiratoire, 45, rue des Saints-Pères, 75270 Paris Cedex 06.

XI^e Colloque européen de chimie hétérocyclique

Ce Colloque se tiendra, du **7 au 9 octobre 1985**, à Ferrare, Italie. Conférenciers : D. Arigoni (Zurich), M. Christl (Würzburg), C. M. Cimarusti (Princeton), P. J. de Clerq (Gand), L. S. Hegedus (Fort Collins), A. P. Kozikowski (Pittsburg), P. Martin (Bâle), F. Montanari (Milan), G. Queguiner (Rouen), P. Sammes (Leeds), P. Sinaÿ (Orléans), W. N. Speckamp (Amsterdam), W. Steglich (Bonn).

Date limite d'inscription le 15 juin 1985.

Séances de présentation de communications par affiches (résumés à adresser avant le 20 août 1985).

Pour tous renseignements, s'adresser à A. Dondini, Laboratorio Chimica Organica, Istituto chimico, Università di Ferrara, Via L. Borsari, 46, I-44100 Ferrara, Italie. Ou R. Carrié, Groupe de recherches de physico-chimie structurale, Université de Rennes I, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex. Tél. : (99) 36.48.15.

Réunion de la Société Française de Photobiologie

Elle se tiendra, les **10, 11 et 12 octobre 1985**, sur le thème : Photosensibilisation, aspects moléculaires, cellulaires, médicaux. Le programme de cette Réunion porte sur les effets photobiologiques indirects où l'énergie lumineuse absorbée par un agent « photosensibilisateur » est transférée à une cible qu'elle modifie chimiquement.

Une partie purement photochimique fera le point sur certaines réactions de photosensibilisation importantes en biologie comme par exemple les photo-oxydations de type I (à intermédiaires radicalaires tels que HO₂[•] et O₂^{•-}) ou celles du type II (faisant intervenir l'oxygène sigulet 1O^{*2}). Au niveau biochimique et cellulaire, les communications seront groupées suivant les cibles étudiées (membranes, protéines, acides nucléiques).

Du point de vue médical, on abordera principalement :

- les photosensibilisations endogènes (porphyrines) ou exogènes (médicaments...)
- la photochimiothérapie (porphyrines, psoralène) avec rayonnement incohérent ou laser.

Les aspects environnementaux et écologiques de la photosensibilisation pourront aussi être traités.

Renseignements : M. B. Muel, Institut Curie, Biologie, bât. 112, Centre Universitaire, 91405 Orsay Cedex. Tél. : (6) 907.64.67, poste 205.

Techniques d'analyse par spectrophotométrie d'absorption (ultra-violet, visible, infrarouge)

Du **7 au 11 octobre 1985**

Organisé par le CNRS-Formation, sous la direction de Mme C. Rocchiccioli-Deltcheff, chargée de recherche au CNRS, ce stage aura lieu à l'Université Pierre et Marie Curie, à Paris.

Il s'adresse aux chercheurs et aux techniciens des laboratoires de recherche, d'analyse et de contrôle. Il est axé, essentiellement, sur la pratique des techniques de spectrophotométrie d'absorption (principes fondamentaux d'utilisation, possibilités et limites de ces techniques dans leurs développements les plus récents).

Pour tout renseignement, s'adresser au : CNRS-Formation, 27, rue Paul Bert, 94204 Ivry-sur-Seine Cedex. Tél. : (1) 672.45.38.

Conférence franco-allemande sur le caoutchouc

Une conférence, organisée conjointement par l'AFICEP et la DKG, se tiendra, du **14 au 16 novembre 1985**, au Bischenberg près de Strasbourg. Tous les aspects concernant la science et la technologie des élastomères seront abordés sous forme de conférences et de communications orales et par affiches.

Pour tous renseignements : M Alain Vidal, Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, 24, avenue du Président Kennedy, 68200 Mulhouse.

Congrès international d'optique appliquée

Le 2^e Congrès international d'optique et d'électro-optique industrielles et appliquées se tiendra à Cannes, du **25 novembre au 6 décembre 1985**. Il fait suite au congrès qui s'est tenu à Genève en 1983. Cette manifestation, qui s'étendra sur deux semaines, est organisée par l'ANRT (Association Nationale de la Recherche Technique) et la SPIE (International Society for Optical Engineering).

Le Congrès de Cannes regroupera 20 thèmes techniques, jusqu'à 6 pouvant se dérouler en parallèle, intéressant les industriels, les universitaires et les chercheurs de laboratoires privés ou publics. Des cours introductifs aux conférences seront donnés en début de Congrès. Il se tiendra également une importante exposition de matériel scientifique.

Cette manifestation se déroulera au Palais des festivals et des congrès de Cannes. 600 conférenciers et plus de 2 000 participants sont attendus.

Principaux thèmes traités : technologies des fibres optiques, traitement d'images, applications optiques et holographiques, technologies de l'infrarouge, espace et astronomie, optique ophtalmique, imageurs et en parallèle Biostéréométrie '85.

Pour toutes informations complémentaires, s'adresser à : SPIE, PO Box 10, Bellingham, WA 98227, USA. Ou à l'ANRT, Judith Prado, 101, av. R. Poincaré, 75116 Paris. Tél. : (1) 501.72.27.

Educatec Formation 85

Le 3^e Salon des équipements, matériels et techniques pour l'enseignement et la formation et une nouvelle manifestation, Formation 85 auront lieu conjointement, du **2 au 6 décembre 1985** à la Porte de Versailles, à Paris.

Renseignements : Edit Expo International, 12, rue Léon-Cogniet, 75017 Paris. Tél. : (1) 622.61.30.

Parifeu/Intersécurité 86

Ce premier Salon international pour la prévention et la lutte contre l'incendie et les risques naturels et technologiques se tiendra à Paris, au Parc des Expositions du Bourget du **24 au 30 avril 1986**.

50 000 m² de surfaces couvertes, 40 000 m² de pistes et de terrains permettront toutes les présentations comme toutes les démonstrations aussi bien terrestres qu'aériennes. Enfin, un Colloque international suivi d'ateliers pratiques au service de l'élaboration des solutions, sera consacré aux risques que présentent les technologies modernes et leur maîtrise.

Parifeu/Intersécurité 86 est organisé par le Comité des Expositions de Paris, 7, rue Copernic, 75782 Paris Cedex 16. Tél. : (1) 505.14.37.

Exposition internationale de génie chimique

Cette nouvelle exposition, tenue conjointement avec l'exposition « Control and Instrumentation » aura lieu à Londres, du **3 au 5 juin 1986**.

Renseignements : Morgan Grampian Exhibitions, 30, Calderwood Street, Woolwich, London SE18 6QH.

Analytica 86

La 10^e Exposition internationale Analytica 86 se tiendra à Munich, du **3 au 6 juin 1986**. Rappelons que l'Analytica est associée à la Conférence internationale « Biochemical analytics ».

Renseignements (pour la Conférence) : Dr. Rosmarie Vogel, Nymphenburger Str. 70, D-8000 München 2.

IDS'86 5^e Symposium international de séchage

Ce Symposium sur le séchage aura lieu à Cambridge, Massachusetts, USA, du **13 au 16 août 1986**.

Appel aux communications : il concerne toute publication se rapportant au séchage des solides, pré- et post-traitements compris. Toutes les communications concernant tant la recherche fondamentale que l'application seront prises en compte. Comme ses prédécesseurs, IDS'86 produira un véritable forum basé sur l'échange d'idées et la discussion.

IDS'86 sera co-présidé par les Professeurs Marcus Karel du MIT et Arun S. Mujumdar de l'Université McGill, et conseillé par un Comité d'experts internationaux.

Pour tout renseignement complémentaire, contacter le Professeur Karel : Dept of Nutrition and Food Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA, ou le Professeur Mujumdar, Dept of Chemical Engineering, McGill University, 3480 University Street, Montréal, Canada.

Dates limites provisoires de dépôt des publications : réception des résumés, le 1^{er} décembre 1985, et réception des publications « dernière version », le 31 mars 1986.

Symposium IUPAC sur la chimie des produits naturels

Ce 15^e Symposium se tiendra du **17 au 22 août 1986**, à la Haye (Pays-Bas). Les conférences plénières seront prononcées par P. Benveniste (France), B. G. Christensen (USA), E. J. Corey (USA), S. Hanessian (Canada), V. T. Ivanov (URSS), H. G. Khorana (USA), J. W. F. M. van Nispen (Pays-Bas), K. K. Ogilvie (Canada), D. C. Phillips (RU), R. Scheffold (Suisse), G. Stork (USA), S. Takano (Japon), C. T. Walsh (USA).

Renseignements : Dr G. J. Koomen, Laboratorium voor Organische Scheikunde, Nieuwe Achtergracht 129, 1018 WS Amsterdam, Pays-Bas.

Conférence Euechem sur la silice

Cette Conférence Euechem sur la silice : de la préparation aux applications, aura lieu au Bischenberg, Obernai, du **22 au 24 septembre 1986**. Tous les aspects concernant la silice seront abordés, soit sous forme de conférences générales, de communications orales ou par affiches.

Pour tous renseignements : Alain Vidal, CNRS, 24, av. du Président Kennedy, 68200 Mulhouse.

**Union des Industries Chimiques
GAMS**

Société de Chimie Thérapeutique

**Fédération
Française
de Chimie**

Union des Industries Chimiques

Politique contractuelle dans la chimie :

Conclusion d'un accord de branche sur la formation professionnelle continue

Conscientes que la formation est un des investissements prioritaires de l'entreprise, notamment du fait de l'évolution des techniques auxquelles est confrontée la profession, l'Union des Industries Chimiques et les organisations syndicales de salariés ont, à l'issue de quatre mois de réflexion et de discussion, abouti à un accord de branche sur la formation professionnelle continue dans le cadre de la loi du 24 février 1984 (portant réforme de la formation professionnelle continue).

Le texte de cet accord a été signé par les cinq organisations syndicales : FO, CFTC, CGT, CGC et CFDT.

Les lignes directrices de cet accord sont :

— La volonté de donner un nouvel élan à la formation professionnelle qui constitue un des moyens privilégiés pour que les salariés développent, en temps opportun, les connaissances et le savoir-faire leur procurant les capacités d'adaptation aux évolutions, et qui favorise la promotion sociale et la qualification des salariés.

— La définition d'axes de formation prioritaires. Les actions de formation devront concourir, en priorité, à la modernisation de l'entreprise et à l'accès des salariés au savoir en mettant à niveau des connaissances de base, en développant

la culture scientifique et technique nécessaire au bon exercice des métiers et des fonctions et à leur évolution, en assurant la fourniture des connaissances et du savoir-faire permettant de faire face à la modernisation des industries chimiques, en développant la culture économique et sociale des salariés, en facilitant les changements d'emploi et en contribuant à la reconversion du personnel travaillant en service continu vers un emploi en service non continu.

Ces actions seront développées au profit des salariés bénéficiant du plan de formation.

— La participation active aux organismes assurant un enseignement ou une formation spécifique à la profession.

— Le souci de favoriser l'insertion des jeunes dans les entreprises en se fondant sur la formation en alternance.

Cet accord prévoit que la commission nationale paritaire de l'emploi sera informée de son suivi une fois par an lors d'une réunion spécifique.

Les parties signataires sont convenues de se réunir deux ans après la signature et, par la suite, tous les trois ans pour faire le bilan de l'application de cet accord.

GAMS

1^{re} Réunion d'un nouveau Groupe de travail au GAMS « Spectrométrie à décharge lumineuse »

La réunion inaugurale du Groupe de travail « Spectrométrie à décharge lumineuse » aura lieu le **mardi 21 mai 1985**, à 9 heures, au siège du GAMS, 88, boulevard Malesherbes, Paris 8^e. (Métro : Villiers).

Thème de la journée : *Applications à l'analyse de surface*

Les personnes intéressées sont priées de bien vouloir prendre contact le plus tôt possible avec : M. Hoffert, Sollac, 57191 Florange Cedex. Tél. : (8) 258.92.41 - Poste 3, 25-22.

2^e Réunion du Groupe Nord-Franco-Belge

Réunion commune avec les Commissions « Instrumentation et méthodes nucléaires d'analyse » et « Spectroscopie photoélectronique (ESCA) »

Elle aura lieu à Namur, du 30 au 31 mai 1985, sur le thème : *Prospectives des méthodes d'analyse de matériaux (méthodes nucléaires et analyse de surface)*.

Programme provisoire

Des exposés de mise au point seront présentés sur les thèmes suivants :

Informations chimiques en spectrométrie Auger, J.-P. Deville, (Institut de Chimie, Strasbourg).

Spectrométrie ESCA, par J.-J. Ehrhardt (CNRS, Nancy).

Analyse de surface par spectroscopie à décharge lumineuse sur produits industriels, par F. Hoffert (Sollac, Florange), R. Berneron (IRSID, Saint-Germain-en-Laye), M. Hocquaux, S. Mathieu (Unirec, Firminy).

Spectrométries par faisceaux d'ions (ISS).

Application de méthodes nucléaires à l'étude de semi-conducteurs et dispositifs associés, par P. Martin, Leti-CEN, Grenoble.

Utilisation de la radioactivation par particules chargées pour l'étude de l'usure et de la corrosion des matériaux métalliques, par M. Janneau, CEN Saclay.

Modification des propriétés des métaux par implantation ionique et caractérisation des implants par méthodes nucléaires, par J. Tousset, Institut de Physique Nucléaire, Lyon.

Application de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS) en recherche appliquée, par G. Deconninck, FNDP, Namur.

Application de la microsonde nucléaire à l'étude d'échantillons industriels, par F. Bodart, FNDP, Namur.

L'analyse par activation avec des particules chargées et ses applications, par C. Vandecasteele, Institut des Sciences Nucléaires, Gand.

Effet de l'irradiation avec les particules chargées sur les semi-conducteurs de puissance, par W. Nimal, ACEC, Charleroi, G. Weber, Liège.

En outre, des communications peuvent être présentées par les participants, de préférence par affiches ; il est prévu des discussions sous forme de tables rondes.

Les personnes désirant présenter une communication à cette réunion sont invitées à bien vouloir prendre contact avec M. le Professeur J. Verbist, Facultés universitaires de Namur, Laboratoire de spectroscopie électronique, rue de Bruxelles, 61, B-5000 Namur, Belgique. Tél. (pour la Belgique) : (081) 22.90.61, (pour la France) : Tél. : 19.32 (81) 22.90.61.

Le programme définitif et les renseignements pratiques seront envoyés vers le 15 mai aux seuls inscrits.

La réunion est gratuite pour les membres du GAMS. Une participation de 220 F HT (+ 18,60 % de TVA, à savoir : 260,92 F TTC par journée et par personne) sera demandée aux non-membres.

Société de Chimie Thérapeutique

XXI^e Rencontres internationales de chimie thérapeutique

La Société de Chimie Thérapeutique organisera, les 11, 12 et 13 septembre 1985, à la Faculté de Pharmacie de Reims, son congrès annuel.

Les XXI^e Rencontres internationales seront consacrées à trois thèmes principaux :

- médicaments antiarythmiques ;
- substances naturelles d'intérêt thérapeutique ;
- inhibiteurs d'enzymes et médicaments.

La langue officielle du Congrès est le français. Cependant, l'anglais sera admis pour des conférences ou des communications par affiches.

Les congressistes qui le souhaitent pourront réserver des chambres dans les hôtels rémois de diverses catégories ou en cité universitaire par l'intermédiaire du Comité d'organisation.

Les déjeuners des 11, 12 et 13 septembre pourront être pris sur place. Un service de transport sera organisé.

Renseignements : XXI^e Rencontres internationales de chimie thérapeutique, Faculté de Pharmacie, 51, rue Cognacq-Jay, 51096 Reims Cedex, (secrétariat : Mme Laronze, Tél. : (26) 06.26.13, poste 386).

Un nouveau Prix décerné par la SCT

Prix à un jeune chercheur en chimie thérapeutique

Il est institué un prix d'encouragement à la recherche en chimie thérapeutique. Ce prix est destiné à récompenser un jeune chercheur pour un travail de chimie thérapeutique pouvant déboucher sur la création de nouveaux médicaments.

Ce prix est doté par les Laboratoires Debat et décerné par la Société de Chimie Thérapeutique.

Règlement

1. Le prix est annuel. Il sera décerné la première fois en 1985.

Le jury peut décider de reporter l'attribution du prix à l'année suivante en cas d'insuffisance des dossiers présentés.

2. Le montant du prix est fixé chaque année par les Laboratoires Debat ; il est, pour 1985, de 15 000 F. Ce prix est indivisible.

3. Les candidats devront avoir moins de 40 ans à la date de dépôt des candidatures.

4. Les dossiers de candidatures devront être adressés, en 7 exemplaires, au Secrétaire général de la Société de Chimie Thérapeutique.

Ils comprendront :

- a) Un *curriculum vitae*.
 - b) La liste des publications du candidat.
 - c) Tout document relatif au travail pour lequel le candidat sollicite l'attribution du prix (ouvrages, tirés à part, etc.).
 - d) Un bref exposé synthétique permettant de situer l'intérêt et les perspectives de ce travail (2 pages dactylographiées maximum) et d'apprécier la part personnelle du candidat dans sa conception et sa réalisation.
5. Les candidatures sont personnelles.
Les membres de la Société de Chimie Thérapeutique sont invités à encourager les candidatures.
6. Le prix sera décerné par un jury après réunion et délibération.
Le jury est constitué de sept membres.

Composition du jury 1985

Le jury de ce nouveau prix a été constitué, pour 1985, lors de la dernière Assemblée générale, comme il suit :
M. le Professeur P. Duchêne-Marullaz (Président), MM. J. Astoin, F. Clémence, J. Couquelet, J. Lemoine (Laboratoires Debat), M. Mioque et R. Royer.

Candidatures

Les candidatures à ce prix sont reçues à partir de maintenant et jusqu'au 1^{er} mai 1985 au plus tard au Secrétariat de la SCT, 3, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry.

PETITES ANNONCES

• J. F. 29 ans D.E.A. de Physico-Chimie Appliquée à la Biologie, Maîtrise de Sciences et Techniques, Génie Biologique et Biochimique, Expérience Mise au point de Méthodes H.P.L.C. cherche un emploi pluridisciplinaire en Recherche ou Laboratoire de Mesures Analytiques. S'adresser Soc. Chim., n° 296.

• J. F., 26 ans, Deug B, licence de biologie (certificats de zoologie et de chimie organique), niveau maîtrise biologie (certificats de biochimie et de physiologie animale), anglais, cherche emploi. Écrire à Mlle Gauvin Sylvie, 3, résidence Tournemire, 91940 Les Ulis.

IMPORTANT CENTRE DE RECHERCHES DEL'INDUSTRIEPRIVÉEDUMÉDICAMENT RECRUTE

TECHNICIENS

- EN CHIMIE ORGANIQUE
- EN PHARMACOLOGIE
(Domaines cardiovasculaire, cancer, pathologie
cérébrale).

Vous avez un **D.U.T.** ou **B.T.S.** de la spécialité, si possible une première expérience professionnelle, et surtout une forte motivation pour la recherche pharmaceutique

Lieu de travail : Paris-Ouest (proche banlieue).

Merci d'adresser votre C.V. avec lettre manuscrite et photo en précisant sur l'enveloppe le N° de Réf.352 AN à RSCG CARRIERES 48, rue St Ferdinand 75017 PARIS, qui transmettra.

Une équipe de développement constituée de chercheurs de haut niveau au sein d'un des tout premiers groupes industriels français.

Notre domaine d'application : la chimie fine de spécialité et de haute pureté et des résines utilisées dans l'industrie électronique des circuits intégrés.

Nous souhaitons compléter notre équipe (10 personnes) en intégrant un

Ingénieur polymériste

formation EAHP appréciée

qui bénéficie de 3 à 5 ans d'expérience en thermodurcissables pour travailler sur la synthèse et la réticulation des monomères dans le domaine des résines pures alliées et des coréticulats avec polymérisation sous rayonnement ou photo-radiation.

C'est donc un professionnel « pointu » que nous recherchons, mais votre esprit créatif et votre enthousiasme seront aussi déterminants pour mener à terme ces projets importants situés dans un secteur d'avenir en évolution constante.



**Ressources
& Développement**
6, rue Casimir Delavigne 75006 PARIS

Merci d'envoyer votre dossier complet (C.V., lettre manuscrite + prétentions), sous la réf. 5012/AC ou de le transmettre à C.V. PLUS en composant sur votre Minitel le (1) 828.40.25.



Petites annonces (suite)

● **A céder** : Microordinateur Kontron PSI-80 D/M2 (Version 5-3) interfaçable avec spectrophomètre UV (traitement, accumulation de spectres...) ou permettant de piloter divers appareillages. État neuf. Contacter R. Furstoss, LCOBO, Faculté des Sciences de Marseille Luminy, BP 901, 70, route Léon-Lachamp, 13288 Marseille Cedex 9. Tél. : (91) 26.91.55.

● **A vendre**
Annual Reports, série B, 63 à 82 ; *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 65 à 73 ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 à 80 ; *Israël J. Chem.*, 70 ; *J. Chem. Soc. (B)*, 70 ; *Chem. Eng. News*, 75 à 79 et 83.
S'adresser à M. D. Lefort : CNRS, LECSO, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais. Tél. (1) 687.33.55, p. 23.

● **A vendre**

Chemical Abstracts, Macromolecular Section : 1963-1964, 1968-1970, *Chemical and Engineering News* : 1942-1984, *Industrial and Engineering Chemistry* : 1942-1950, *Biochemistry* : 1962-1963, *Bulletin de la Société Chimique de France* : 1970-1975, *L'Actualité Chimique* : 1970-1975. *Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées* : 1961-1968, *Accounts of Chemical Research* : 1968, *Chemical Reviews* : 1960.
S'adresser à M. Riesz, 71, av. de Wagram, Paris 75017.

Table des Annonceurs

ACADEMIC PRESS.....	4	JOUAN.....	81
ATOCHEM.....	82-83	KRATOS.....	100 (Couv. 4)
BRUKER SPECTROSPIN.....	2 (Couv. 2)	MERCK-CLÉVENOT.....	52
CAST.....	22	O.S.I.....	84
CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE.....	58	SCIENTIFIC GLASS ENGINEERING.....	5, 7, 9
GILSON.....	44	TECHNISCIENCES.....	4
INSA.....	22		

Règles de nomenclature pour la chimie organique

Section D : Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

Section E : Stéréochimie.

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.F.C. : 80 F.

Non membres de la S.F.C. : 170 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

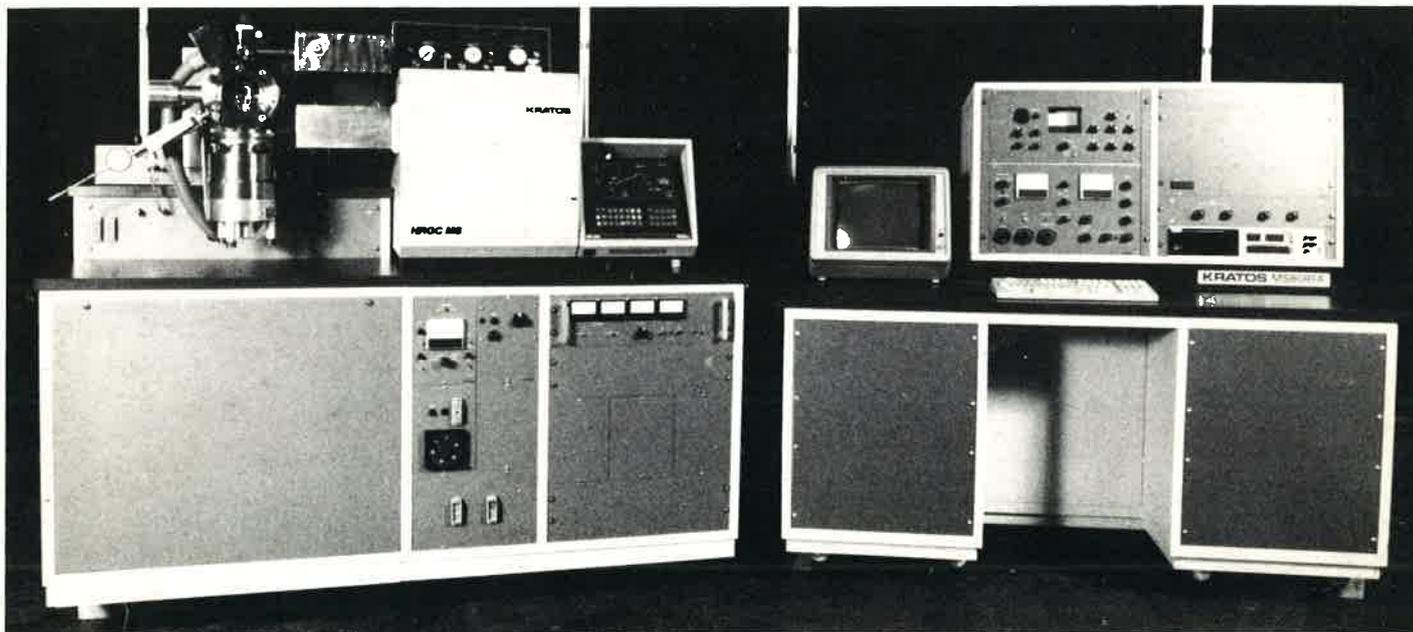
Un livre édité par la Société Chimique de France

Directeur de la publication : Jacques Metzger, Vice-Président de la S.F.C.
Imprimerie Durand, 28600 Luisant, France (1985). Tél. : (37) 34-14-87.
Commission paritaire : 53953.
Dépôt légal : avril 1985.

Alliance de la qualité et de la sensibilité analytique

KRATOS SA

SPECTROMÉTRIE DE MASSE



Spectromètre de masse KRATOS MS 80 RF AUTOCONSOLE

Performances du MS 50 TC KRATOS :

HAUTE RÉOLUTION : 150.000
(à 10 % de vallée)

INFORMATIQUE ET LOGICIELS KRATOS
COUPLAGE GC - MS et LC - MS
TECHNIQUES MS - MS

KRATOS SA

BON GRATUIT D'ABONNEMENT

Nom _____

Société _____

Adresse _____

Ville _____ Code postal | | | | |

Téléphone _____

Je désire m'abonner gratuitement
aux "NEW LETTER"

Je souhaite être contacté pour
un essai :
projet dans 1 mois 6 mois

KRATOS SA 88/92, rue Philippe-de-Girard - 75018 Paris - Tél.1/201.71.00
Télex 212 759 F